



HAL
open science

Contribution à l'élaboration d'un supercondensateur à basse de graphène

Florian Avril

► **To cite this version:**

Florian Avril. Contribution à l'élaboration d'un supercondensateur à basse de graphène. Electronique. Université Montpellier, 2018. Français. NNT : 2018MONT034 . tel-02093240

HAL Id: tel-02093240

<https://theses.hal.science/tel-02093240>

Submitted on 8 Apr 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Électronique ED I2S

École doctorale : Information, Structures, Systèmes

Unité de recherche : Institut Électronique et des Systèmes

Contribution à l'élaboration d'un supercondensateur à base de graphène

Présentée par Florian AVRIL

Le 26 Novembre 2018

Sous la direction de Alain FOUCARAN
et Béatrice SALA

Devant le jury composé de

PERROT Hubert, Directeur de recherche CNRS, LISE UMR 8235

TRAN VAN François, Professeur des universités, PCM2E Rapporteur

FOUCARAN Alain, Directeur de l'IES, IES UMR 5214 Directeur de thèse

SALA Béatrice, Dirigeante société éMa, Société éMa Co-directrice de thèse

PAILLERET Alain, Maître de Conférences, LISE UMR 8235 Examineur

BANTIGNIES Jean-Louis, Professeur des universités, L2C UMR 5221

CUMINAL Yvan, Maître de conférences, IES UMR 5214 Encadrant de thèse

Rapporteur

Rapporteur

Directeur de thèse

Co-directrice de thèse

Examineur

Président du jury

Encadrant de thèse



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

Remerciements

Il me sera très difficile de remercier tout le monde sans oublier personne car c'est grâce à l'aide de nombreuses personnes que j'ai pu mener ce travail de thèse à son terme. En effet, cette thèse, au-delà du contenu scientifique est avant tout une grande aventure humaine dont l'aboutissement est le fruit d'une entreprise collective.

Je tiens en premier lieu à exprimer ma gratitude envers tous les membres du jury, mes deux rapporteurs M. TRAN VAN François professeur à l'université de Tours et M. PERROT Hubert directeur de recherche du Lise Sorbone Université ainsi que M. BANTIGNIE Jean-louis, président du jury et professeur à l'Université de Montpellier et M. PAILLERET Alain maître de conférence du laboratoire du LISE à Sorbone Université pour m'avoir fait l'honneur de juger mon travail de recherche.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur FOUCARAN Alain, directeur de l'Institut d'Électronique et des Systèmes de l'Université de Montpellier, pour la confiance qu'il m'a témoignée en me proposant cette thèse. Je tiens à le remercier pour sa gentillesse, sa disponibilité permanente et pour les nombreux encouragements qu'il m'a prodigués.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Mme SALA Béatrice, présidente de la société éMa sans qui le projet Intégrasol n'aurait pas vu le jour, elle a toujours été là pour me soutenir et me conseiller. Je la remercie également du transfert d'expertise, du savoir-faire et de la connaissance scientifique dans le domaine de l'électrochimie que j'ai acquis tout au long de ces années. Le sujet certes pas n'était pas facile mais extrêmement enrichissant me permettant à la fois de découvrir de nouvelles choses mais aussi d'acquérir un regard différent et plus mature sur l'électrochimie et la chimie du carbone sans oublier son soutien financier lors de cette thèse.

Par ailleurs, je tiens tout particulièrement à remercier différents acteurs du handicap qui m'ont aidé à me reconstruire depuis mon accident : l'équipe d'insertion socioprofessionnelle de l'unité COMETE de Propara et la cellule Handicap de l'université qui m'ont accompagné tout au long de mon parcours de réinsertion professionnelle. D'un point de vue financier, l'aide de la Fondation Banque Populaire a également été considérable étant donné qu'ils ont financé ma reprise d'étude dès le master. Je leur suis donc très reconnaissant pour leur aide indispensable. J'adresse mes remerciements tout particuliers à mes encadrants de thèses, Julien HANNAUER, chercheur chez éMa qui m'as mis le pied à l'étrier lors du démarrage

de cette thèse, Yvan CUMINAL pour son accueil dans son équipe de recherche et enfin un remerciement particulier à Melle Marie GUILLOT, responsable recherche de la société éMa qui m'a encadré pendant près de trois ans. Je la remercie chaleureusement pour la patience sans limite et la pédagogie qu'elle a eues à mon égard. En effet, la détermination n'étant pas suffisante pour réussir cette thèse, il a fallu m'apprendre l'organisation et élever mon niveau de rigueur, ce qu'elle a su faire avec bienveillance et fermeté. Je tiens en dernier lieu à lui dire merci pour sa ténacité à relire maintes et maintes fois ce manuscrit afin de chasser la moindre erreur de français qui aurait pu s'y glisser.

Je remercie également le laboratoire du LISE de Sorbonne Université, le L2C et l'Institut Charles Gerhardt de l'Université de Montpellier pour leur expertise respective en électrochimie et en caractérisation des matériaux. Leur aide m'a été précieuse au cours de cette thèse.

Ces quatre années de thèse ne se seraient pas écoulées aussi rapidement sans la bonne humeur de mes collègues de l'IES, de l'équipe M@csee, des repas animés avec les doctorants du laboratoire et de l'équipe de la société éMa qui m'ont accompagné chaque jour. Un mot particulier pour Andrea MICHELETTI qui a commencé et terminé sa thèse en même temps que moi : sa force de travail et sa fougue m'ont toujours impressionné et poussé à donner le meilleur de moi-même.

Pour finir, je conclurais par un remerciement envers mes proches, ma famille, mes parents Brigitte et Christian, mon frère Arnaud, ma compagne Manelle. Sans eux rien de tout cela n'aurait été possible. Ils m'ont porté dans les moments de doute. Ils m'ont consolé dans les moments de tristesse et ils étaient là également à chaque moment de joie. C'est en eux que je puise ma force. Merci.

Table des matières

Introduction	1
I Graphène/oxyde de graphène réduit	5
1 État de l'art - Graphène/oxyde de graphène réduit	7
1.1 Le carbone	8
1.2 Le graphène	9
1.2.1 Histoire	9
1.2.2 Définition et propriétés du graphène	11
1.2.3 Voies de synthèse	12
a) Voies de synthèse : <i>Bottom-up</i>	12
b) Voies de synthèse : <i>Top-down</i>	14
1.2.4 Conclusion	15
1.3 Conversion chimique du graphite en RGO	16
1.3.1 Histoire du GO	16
a) Première étape : Oxydation du graphite en oxyde de graphite	17
b) Deuxième étape : Exfoliation de l'oxyde de graphite en oxyde de graphène	24
1.3.2 Conclusion	25
1.3.3 Réduction de l'oxyde de graphène (GO*) en oxyde de graphène réduit (RGO)	26
a) Réduction chimique	26
b) Réduction électrochimique	34
1.4 Caractérisations et structures du graphite, de l'oxyde de graphène et de l'oxyde de graphène réduit	42
a) Graphite	42
b) Oxyde de Graphite/ Oxyde de Graphène	46
c) Oxyde de Graphène réduit	51

2	L'oxyde de graphite/graphène	57
2.1	Les graphites précurseurs	58
2.1.1	Morphologie des graphites	58
	a) Microscopie à balayage	58
	b) Diffraction des rayons X	59
2.1.2	Structure chimique	60
	a) Analyses EDX	60
	b) Analyses élémentaires	61
	c) Spectroscopies Raman et IR	62
	d) Analyses thermiques	63
	e) Analyse par adsorption/désorption d'azote	64
2.1.3	Conclusion	65
2.2	Synthèse de l'oxyde de graphite/graphène	65
2.2.1	Synthèses chimiques	65
	a) Méthode Hummers originale	65
	b) Méthode Hummers modifiée	65
	c) Méthode Marcano	66
2.2.2	Conditions réactionnelles des méthodes de synthèse	67
	a) Étude de l'influence des lavages	67
	b) Réduction des quantités d'acide	68
2.2.3	Suivi potentiométrique des synthèses	70
	a) Méthode Hummers Modifiée	71
	b) Méthode Marcano	73
	c) Conclusion	74
2.3	Caractérisations des oxydes de graphite/graphène	74
2.3.1	Morphologie des oxydes de graphite	74
	a) Microscopie à balayage	74
	b) Microscopie en transmission	76
	c) Diffraction des rayons X	76
	d) Analyse par adsorption/désorption d'azote	78
2.3.2	Structure chimique	79
	a) Analyses élémentaires	79
	b) Analyses Raman et IR	80
	c) Analyses thermiques	81
	d) Analyses XPS	82
2.3.3	Conclusion générale	84

3	L'oxyde de graphène réduit	87
3.1	La réduction chimique	88
3.1.1	Hydrazine	88
	a) Mode opératoire	88
	b) Suivi potentiométrique des synthèses	89
3.1.2	Chlorure d'étain	90
	a) Mode opératoire	90
	b) Suivi potentiométrique des synthèses	91
3.1.3	Caractérisations chimiques et physico-chimiques	92
	a) Morphologie des RGO	92
	b) Structure chimique des RGO	94
3.1.4	Conclusion	97
3.2	La réduction électrochimique	98
3.2.1	Dispositif et protocole expérimental	98
	a) Dispositif	98
	b) Protocole	99
3.2.2	Mesures électrochimiques	99
	a) Comportement du GO dans les milieux $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ et KCl	99
	b) Influence du type de synthèse sur le comportement électrochimique du GO	107
	c) Influence du type de graphite sur le comportement électrochimique du GO	108
	d) Influence de la quantité de matière sur la réduction électrochimique	109
	e) Comparaison des comportements électrochimiques du CRGO et du ERGO	109
3.2.3	Conclusion	111
3.3	Conclusion générale	111

II Les supercondensateurs **113**

4	État de l'art - Supercondensateurs	115
4.1	Introduction	116
4.2	Généralités	117
	4.2.1 Principe de fonctionnement	117
	4.2.2 Caractéristiques techniques	117
4.3	Les composants	120

4.3.1	Les électrodes	120
	a) Caractéristiques	120
	b) Les matériaux d'électrode	121
	c) Conclusion	130
4.3.2	L'électrolyte	131
4.4	Les choix technologiques	132
4.4.1	Les supercondensateurs symétriques	132
4.4.2	Les supercondensateurs asymétriques	133
	a) Généralités	133
	b) Exemples	135
4.5	Conclusion	136
5	Réalisation d'un supercondensateur	139
5.1	Montage expérimental	140
5.1.1	Dispositif Swagelok®	140
5.1.2	Paramètres expérimentaux	140
	a) Préparation des électrodes en RGO	140
	b) L'électrolyte	141
5.1.3	Protocole électrochimique	141
5.2	Résultats expérimentaux	143
5.2.1	Étude des différents RGO	143
	a) Voltamétrie cyclique	143
	b) Cyclage galvanostatique	145
	c) Spectroscopie d'impédance	146
5.2.2	Étude du ratio : matière active/liant	151
	a) Voltamétrie cyclique	151
	b) Spectroscopie d'impédance	152
5.2.3	Étude des différents électrolytes	154
	a) Voltamétrie cyclique	154
	b) Cyclage galvanostatique	155
5.2.4	Étude de tenue en cyclage galvanostatique	156
5.3	Conclusion	157
	Conclusion générale et perspectives	159
	Bibliographie	175
	Annexes	i
	A. Méthodes de caractérisation	iii

B. Méthodes BET	ix
C. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique	xiii
D. Mode opératoire des différentes méthodes d'oxydation du graphite	xv
E. Caractéristiques physico-chimiques du RGO Graphenea	xvii

Liste des tableaux

1.1	Propriétés du graphène.	11
1.2	Voies de synthèse.	15
1.3	Mesures de conductivité et résistance des CRGO réduits par NaBH ₄ , hydrazine et LAH.	30
1.4	Synthèse des réductions chimiques.	33
1.5	Ratios C/O en fonction des électrolytes utilisés.	38
1.6	Liste non exhaustive des réductions du GO par voie électrochimique.	41
1.7	Ratios C/O trouvés dans les différentes publications scientifiques.	50
1.8	Mesure des résistances des différents composés (GO, GO*, CRGO, ERGO et TRGO) en fonction du ratio C/O.	55
2.1	Analyses EDX du graphite Graftech à 5 KeV.	61
2.2	Analyses EDX du graphite Sigma à 5 KeV.	61
2.3	Analyses élémentaires des deux graphites.	61
2.4	Caractéristiques morphologique, chimique et structurelle des deux graphites.	65
2.5	Conditions expérimentales, avantages et inconvénients des méthodes de synthèse.	66
2.6	Conditions réactionnelles des deux méthodes d'oxydation choisies.	67
2.7	Analyses EDX des échantillons en fonction de leur méthode de purification.	68
2.8	Images MEB des GO synthétisés par les méthodes Hummers modifiée et Marcano issus des graphites Sigma et Graftech.	75
2.9	Diffractogrammes des GO synthétisés par les deux méthodes à partir des deux graphites.	77
2.10	Distances interréticulaires et écarts-types en fonction de la méthode et du graphite utilisés.	77
2.11	Taux de carbone, d'oxygène et ratios C/O en fonction de la méthode et du graphite utilisés.	79
2.12	Ratios I _D /I _G et distances moyennes entre deux défauts L _D en fonction de la méthode d'oxydation et du graphite utilisés.	80

2.13	Spectres IR des GO synthétisés par les deux méthodes à partir des deux graphites.	81
2.14	Tableau récapitulatif des différents pourcentages obtenus par déconvolution des spectres XPS.	84
3.1	Conditions de réduction des différents échantillons.	89
3.2	Conditions de réduction des échantillons synthétisés.	91
3.3	Surface BET des différents échantillons calculé à partir des courbes d'adsorption/désorption d'azote.	94
3.4	Taux de carbone, d'oxygène et ratios C/O obtenus pour les échantillons de RGO étudiés.	95
3.5	Ratios I_D/I_G des différents échantillons réduits par l'hydrazine et par le chlorure d'étain.	96
3.6	Valeurs des résistances et des capacités obtenues au cours du processus de réduction en milieu KCl après ajustement de paramètres.	105
3.7	Valeurs des résistances et des capacités obtenues au cours du processus de réduction en milieu $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ après ajustement des paramètres.	107
3.8	Valeurs des paramètres évalués en fonction de la quantité de GO déposé.	109
3.9	Valeurs des résistances et capacités de la boucle HF du ERGO au cours des trois premiers cycles de réduction.	110
4.1	Capacité et conductivité des différents matériaux.	131
4.2	Avantages et inconvénients des différents types d'électrolytes.	131
4.3	Les différents types de supercondensateurs.	137
5.1	Échantillons de RGO testés.	141
5.2	Paramètres étudiés.	143
5.3	Capacités calculées pour les différents échantillons selon l'équation 5.1.	144
5.4	Capacités calculées pour les différents échantillons selon les équations 5.2 et 5.3.	146
5.5	Valeurs obtenues par ajustement de paramètres pour le modèle de diffusion.	149
5.6	Valeurs obtenues par ajustement de paramètres pour le modèle de De Levie.	151
5.7	Valeurs obtenues sur les échantillons RGO 4 (95/5) et RGO 4 (90/5/5) par ajustement de paramètres pour le modèle de diffusion.	153
5.8	Valeurs obtenues sur les échantillons RGO 4 (95/5) et RGO 4 (90/5/5) par ajustement de paramètres pour le modèle de De Levie.	154
5.9	Capacités calculées pour les différents types d'électrolyte par CV.	155
5.10	Capacités calculées pour les différents types électrolytes par cyclage galvanostatique.	155

5.11 Valeurs obtenues par ajustement de paramètres pour le modèle de diffusion
des cyclage des RGO 3 et 6. 157

5.12 Valeurs obtenues par ajustement de paramètres pour le modèle de De Levie
des cyclage des RGO 3 et 6. 157

Liste des figures

1	Les nouveaux eldorados de l'économie connectée, 2013.	1
2	Infographie du groupe Orange.	2
1.1	Les formes allotropiques cristallisées naturelles du carbone : diamant (a) et graphite (b).	8
1.2	Structure de la lonsdaléite.	9
1.3	Les formes allotropes artificielles du carbone.	9
1.4	Image MET de monocouches de graphite.	10
1.5	Les différentes applications du graphène.	10
1.6	Structure en nid d'abeilles.	11
1.7	Méthode CVD.	13
1.8	Décomposition du SiC.	13
1.9	Microclivage mécanique du graphite.	14
1.10	Étapes de synthèse du RGO.	16
1.11	Stade des GIC.	18
1.12	Image microscope optique (a) et spectres Raman de l'étape d'oxydation (b,c,d,e).	19
1.13	Graphite mal oxydé (a) et GO (b).	20
1.14	Représentation d'un feuillet de GO.	21
1.15	Spectres FT-IR des différents lavages du GO.	21
1.16	Exemple d'attaque nucléophile de H ₂ SO ₄ sur liaison époxyde.	22
1.17	Mécanisme de formation des sulfates covalents.	22
1.18	Mécanisme de l'hydrolyse des sulfates.	22
1.19	Mécanisme de l'extension de conjugaison.	23
1.20	Modèle de Lerf-Klinowski.	27
1.21	Chemin de réaction de réduction à l'hydrazine.	27
1.22	Réaction de Wolff-Kishner.	28
1.23	Spectres FT-IR du graphite, GO et CRGO.	29
1.24	Schéma de la réaction de réduction par transfert d'électrons.	31
1.25	Schéma de la réaction avec les poudres métalliques.	32
1.26	Mécanisme de réaction au cours de la déposition par électrophorèse.	34

1.27	Réaction de Kolbes.	35
1.28	Techniques de déposition : Drop casting (a), Layer by layer (b), Spray coating (c) et Dip coating (d).	37
1.29	Nafion®.	37
1.30	Voltamétrie linéaire de l'électroréduction du GO en fonction du pH.	38
1.31	DRX voie chimique (a) et voie électrochimique (b).	39
1.32	Images MEB d'un graphite 10-100 μm (a) et d'un graphite 3-20 μm (b).	42
1.33	Diffractogramme du graphite.	43
1.34	Spectre Raman du graphite. Adapté de [119].	44
1.35	Spectre Raman de la bande 2D du graphite.	44
1.36	Spectre IR du graphite.	45
1.37	Spectre XPS du graphite.	45
1.38	Image MET et figure de diffraction du GO.	46
1.39	Feuillets de GO déposés par drop casting sur Si/SiO ₂ (a), film de GO autosupporté, vue en coupe (b).	47
1.40	Diffractogramme du GO.	47
1.41	Spectre Raman de l'oxyde de graphite.	48
1.42	Spectre IR du GO via la méthode Hummers.	48
1.43	Spectre UV du GO.	49
1.44	Spectre XPS du GO et déconvolutions.	49
1.45	Structure du GO proposée par Boehm et al.	50
1.46	Thermogramme ATG du GO.	51
1.47	Image MEB de RGO.	51
1.48	Image MET de RGO.	52
1.49	Diffractogramme de CRGO.	52
1.50	Spectre Raman de CRGO.	53
1.51	Spectres Raman de la bande 2D du graphite et du graphène mono et multicouche.	53
1.52	Spectre FT-IR du GO subissant une réduction en ERGO en fonction du temps.	54
1.53	Spectres UV de la réduction du GO en CRGO au cours du temps.	54
1.54	Thermogramme d'ATG de RGO.	55
1.55	Spectres d'impédance des différents composés : GO (vert), GO*(jaune) CRGO (bleu), ERGO (violet) et TRGO (rouge).	55
2.1	Images MEB du graphite Sigma grossissement 1013 fois (a) et grossissement 3229 fois (b).	58
2.2	Images MEB du graphite Graftech grossissement 380 fois (a) et grossissement 1331 fois (b).	59
2.3	Diffractogrammes des deux graphites.	59

2.4	Focus sur la zone des 45° du graphite Sigma (a) et du graphite Graftech (b).	60
2.5	Spectres Raman du graphite Sigma (a) et du graphite Graftech (b).	62
2.6	Spectres IR des graphites Sigma et du graphite Graftech.	63
2.7	Thermogrammes du graphite Sigma (a) et du graphite Graftech (b).	63
2.8	Isothermes du graphite Sigma (a) et du graphite Graftech (b).	64
2.9	Images MEB des échantillons synthétisés avec réduction du volume d'acide 44mL (a) et 22mL (b).	69
2.10	Diffractogrammes des échantillons synthétisés avec réduction du volume d'acide : 44mL (a) et 22mL (b).	70
2.11	Évolution du potentiel de la méthode Hummers modifiée avec le graphite Sigma (a) et le graphite Graftech (b).	71
2.12	Diagrammes de Pourbaix du carbone (a) et du manganèse avec une flèche rouge indiquant le potentiel en début et fin de réaction (b).	72
2.13	Évolution du potentiel de la méthode Marcano avec le graphite Sigma (a) et le graphite Graftech (b).	73
2.14	Photographies de la fin de la synthèse avant (a) et après l'addition de H ₂ O ₂ (b).	73
2.15	Images MEB des GO issus du graphite Sigma (a) et du graphite Graftech (b).	75
2.16	Images MET des oxydes de graphène issus du graphite Sigma (a) et du graphite Graftech (b).	76
2.17	Isothermes des GO synthétisés à partir du graphite Sigma avec les méthodes Hummers modifiée (a), Marcano (b) et à partir du graphite Graftech avec les méthodes Hummers modifié (c) et Marcano (d).	78
2.18	Spectres Raman des GO issus de la méthode Hummers modifiée (a) et de la méthode Marcano (b).	80
2.19	Thermogrammes des GO synthétisés avec les deux graphites et les deux méthodes Hummers modifiée et Marcano.	82
2.20	Comparaison des spectres XPS obtenus par les deux méthodes d'oxydation et les deux graphites.	83
2.21	Déconvolution du spectre XPS de l'échantillon obtenu par la méthode Hummers modifiée à partir du graphite Sigma (orbitale C1s).	83
3.1	Évolution du potentiel des réductions avec l'hydrazine (a) et diagramme de Pourbaix du carbone associé (b).	90
3.2	Suivis potentiométriques des réductions avec le chlorure d'étain RGO 7 et 8 (a), RGO 9 et 10 (b) et diagramme de Pourbaix du carbone associé (c). . . .	91
3.3	Images MEB des RGO réduits par l'hydrazine (RGO 4) (a) et par le chlorure d'étain (RGO 10) (b).	92
3.4	Diffractogrammes des RGO réduits par l'hydrazine (RGO 4) et par le chlorure d'étain (RGO 10).	93

3.5	Isothermes d'adsorption/désorption des RGO réduits par l'hydrazine (RGO 4) et le chlorure d'étain (RGO 10).	93
3.6	Spectres Raman des RGO réduits par l'hydrazine (RGO 4) et par le chlorure d'étain (RGO 10).	95
3.7	Spectres IR des RGO réduits par l'hydrazine (RGO 4) et par le chlorure d'étain (RGO 10).	97
3.8	Thermogrammes ATG des RGO réduits par l'hydrazine (RGO 4) et par le chlorure d'étain (RGO 10).	97
3.9	Schéma de l'électrode de travail.	98
3.10	Diagramme de Pourbaix montrant le positionnement des zones de mesure et de réduction.	99
3.11	Spectres d'impédance brut en milieu KCl (a) et $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ (b). . .	100
3.12	Spectres d'impédance des réductions électrochimiques : en milieu KCl 0,5 M (a) et $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ PBS 1 M (b).	100
3.13	Zoom sur la zone THF du spectre d'impédance en milieu $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 1 M.	101
3.14	Schémas équivalents du comportement d'électrode : en milieu KCl (a) et $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ (b).	102
3.15	Cavité entre la surface de l'électrode et le porte-électrode.	102
3.16	Évolution des résistances au cours de la réduction en milieu KCl.	103
3.17	Évolution des capacités au cours de la réduction en milieu KCl.	103
3.18	Diagramme de Bode des spectres obtenus en milieu KCl.	104
3.19	Comparaison des spectres expérimental et théorique obtenus par ajustement de paramètres (1 et 2 constantes de temps pour 60 minutes de réduction). . .	104
3.20	Comparaison des spectres expérimental et théorique par calcul avec ajustement de paramètres.	106
3.21	Évolution des résistances obtenues au cours de la réduction en milieu $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$	106
3.22	Évolution des capacités obtenues au cours de la réduction en milieu $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$	107
3.23	Diagrammes de Bode et de Nyquist obtenus lors des réductions électrochimiques des GO issus du graphite Sigma à partir des méthodes Hummers modifiée (a) et Marcano (b).	108
3.24	Diagrammes de Bode et de Nyquist des réductions des GO issus du graphite Graftech (a) et Sigma (b) à partir de la méthode Marcano.	108
3.25	Diagrammes de Bode et de Nyquist obtenus pour différentes quantités de GO (graphite Graftech, méthode Hummers modifiée) après 1 heure de réduction à potentiel constant.	109

3.26	Diagrammes de Bode et de Nyquist obtenus pour des CRGO et ERGO après 15 et 30 minutes de réduction à potentiel constant.	110
4.1	Classification des condensateurs.	116
4.2	Diagramme de Ragone.	117
4.3	Schéma d'un supercondensateur.	118
4.4	Les différents types de liaison azotée.	122
4.5	voltamétrie cyclique du RuO ₂	123
4.6	Cyclabilité du composite RGO-RuO ₂	124
4.7	Courbe de voltamétrie cyclique du MnO ₂	124
4.8	Image MET du composite RGO/MnO ₂	126
4.9	Courbe de voltamétrie cyclique du Ni(OH) ₂	127
4.10	Image MEB de Ni(OH) ₂ fleur.	127
4.11	Schéma des réactions de dopage/dédopage des polymères conducteurs.	128
4.12	Monomère de polyaniline (PANI).	129
4.13	Monomère de polypyrrole (Ppy).	129
4.14	Monomère de Polyéthylènedioxythiophène (PEDOT).	130
4.15	voltamétrie cyclique d'un supercondensateur asymétrique AC/MnO ₂	134
4.16	Voltamétrie cyclique du supercondensateur asymétrique MnO ₂ /RGO.	135
5.1	Schéma du dispositif Swagelok®.	140
5.2	Voltamétrie cyclique des différents RGO étudiés.	144
5.3	Capacité spécifique en fonction de la surface spécifique (a) et capacité spécifique en fonction du ratio C/O (b).	145
5.4	Courbe de charge/décharge obtenue avec le RGO 5.	146
5.5	Spectres d'impédance des différents échantillons.	147
5.6	Comparaison des spectres expérimental et théorique obtenu par ajustement de paramètres à l'aide du modèle de diffusion.	148
5.7	Circuit équivalent décrivant le comportement électrochimique de l'électrode poreuse.	149
5.8	Comparaison des spectres expérimental et théorique obtenu par ajustement de paramètres à l'aide du modèle de De Levie.	150
5.9	Voltamétrie cyclique du RGO 4 (95/5) et (90/5/5) et (75/20/5).	152
5.10	Spectres d'impédance avant et après CV des RGO 4 (95/5), (90/5/5) et (75/20/5).	153
5.11	Voltamétries cycliques obtenues avec les différents électrolytes.	154
5.12	Spectres d'impédance au cours du temps obtenus pour le RGO 3 (a) et RGO 6 (b).	156

1	Classification IUPAC des différents types d'isothermes d'adsorption/désorption (a) et de boucle d'hystérésis (b).	x
2	Représentation de $V_{S,T,P} = f(t)$ pour les échantillons non poreux (a), mésoporeux (b), microporeux (c) et mixte mésoporeux-microporeux (d). . . .	xii
3	Diagramme de Nyquist obtenu par spectroscopie d'impédance d'un supercondensateur EDLC idéal (a) et son circuit électrique équivalent (b). . .	xiv
4	Caractéristiques physico-chimiques du RGO Graphenea.	xvii

Glossaire

AFM : Atomic Force Microscopy/Microscope à force atomique.

BET : Théorie Brunauer, Emmett et Teller.

CRGO : Chemical Reduced Graphene Oxide/Oxyde de graphène réduit chimiquement.

CV : Cyclic Voltammetry/Voltamétrie Cyclique.

CVD : Chemical Vapor Deposition/Dépôt chimique en phase vapeur.

DLS : Dynamic Light Scattering/Diffusion dynamique de la lumière.

DRX : Diffraction des Rayons X.

DSC : Differential Scanning Calorimetry/Calorimétrie différentielle à balayage.

EDLC : Electrical Double Layer Capacitance/Capacité de double couche électrique.

ERGO : Electrochemical Reduced Graphene Oxide/Oxyde de graphène réduit électrochimiquement.

GIC : Graphite Intercalation Compounds/Composé d'insertion du Graphite.

GO : Graphite Oxide/Oxyde de graphite.

GO* : Graphene Oxide/Oxyde de graphène.

LAH : Lithium Aluminium Hydride/Tétrahydruroaluminat de lithium.

LRGO : Laser Reduced Graphene Oxide/Oxyde de graphène réduit par laser.

MEB : Microscopie Électronique à Balayage.

MET : Microscopie En Transmission.

MWCNT : Multi-Walled Carbon NanoTube/Nanotube de carbone multifeuillets.

NiMH : Nickel-Hydrure Métallique.

PBS : Solution tampon $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$.

PECVD : Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition/Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma.

RGO : Reduced Graphene Oxide/Oxyde de graphène réduit.

SLS : Static light Scattering Diffusion statique de la lumière.

SWCNT : Single-Walled Carbon NanoTube /Nanotube de carbone monofeuillet.

THF : Très Haute Fréquence.

XPS : X-Ray Photoelectron Spectrometry/Spectrométrie photoélectronique X.

Introduction

Les sociétés modernes ont déjà été bouleversées par deux révolutions qui se sont accompagnées à chaque fois par un besoin nouveau en énergie. La première révolution industrielle dans les années 1800 est arrivée avec l'apparition de la machine à vapeur, utilisant principalement le charbon comme ressource énergétique. La seconde a été induite par l'apparition du moteur à explosion dans les années 1900. Le charbon (bien que toujours utilisé) a laissé place à une autre énergie fossile : le pétrole. Enfin, la troisième révolution qui est en train de se produire actuellement est la révolution numérique. Le numérique prend une place de plus en plus importante dans le monde d'aujourd'hui (réseaux sociaux, informatisation des industries, digitalisation de la culture, ubérisation des services). En effet, « car si l'ordinateur est l'étoile centrale du système, l'internet des objets est la structure en orbites qui fait rayonner cette étoile en tout lieu et en tout point du monde ». Cette citation de Stéphane Vial provenant de sa thèse sur la structure de la révolution numérique exprime bien l'enjeu des objets connectés dans le monde d'aujourd'hui. Ces objets qui contribuent à agrandir l'écosystème numérique, sont toujours plus nombreux. L'internet des objets, ou autrement dit, les objets connectés contribuerait à doubler la taille de l'univers numérique tous les deux ans d'après le rapport de l'institut Montaigne sur les objets connectés¹ Le potentiel des ces derniers est donc très vaste et s'étendrait de 30 à 212 milliards d'unités selon différentes sources (Figure 1) d'ici 2020.

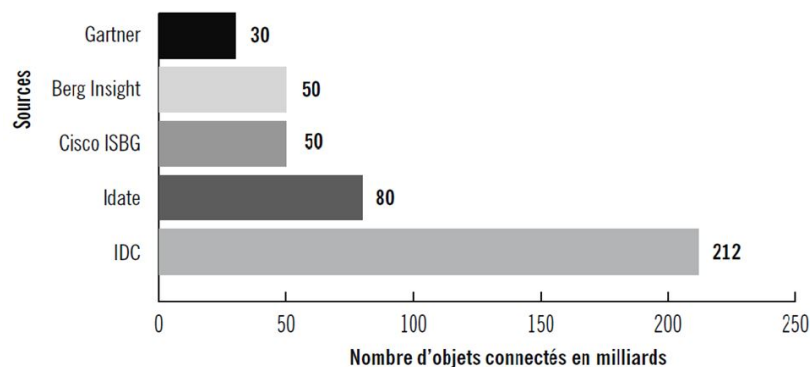


Figure 1: Les nouveaux eldorados de l'économie connectée, 2013.

1. Institut Montaigne. Big data et objets connectés Faire de la France un champion. Rapport, 2015

Cette forte croissance des objets connectés entraîne un besoin important en énergie électrique cette fois. Compte tenu des problématiques techniques et environnementales des sociétés modernes, cette électricité a besoin d'être mobile et durable. En effet, pour être « connecté n'importe où et n'importe quand » les objets connectés doivent être alimentés en énergie de manière autonome. Pour cela le meilleur moyen est la captation et le stockage de l'énergie *in situ* sur l'appareil.

Les applications des objets connectés sont très diverses comme le montre l'infographie faite par le groupe Orange (Figure 2). C'est pourquoi les solutions de stockage qui peuvent être associées sont également différentes en fonction des contraintes d'utilisation de chacune d'elles (temps d'utilisation, puissances consommées, environnement). Parmi les dispositifs de stockage mobiles de l'énergie existants, les supercondensateurs semblent prometteurs. Ils possèdent trois principaux avantages :

- Une grande puissance,
- Une durée de vie quasi illimitée,
- Une recharge très rapide.



Figure 2: Infographie du groupe Orange

La réalisation des électrodes du supercondensateur avec un nouveau matériau prometteur : le graphène, devrait permettre la conception d'une large gamme de composants de stockage minces, légers et flexibles. Ceux-ci seront facilement intégrables dans ces objets connectés avec un faible coût de production.

L'objectif principal de cette thèse a donc été la réalisation d'un supercondensateur à base de graphène à faible coût. Pour atteindre cet objectif, il est nécessaire de bien maîtriser l'ensemble du processus de fabrication : de la synthèse du matériau d'électrode, jusqu'à la réalisation du supercondensateur. C'est pourquoi, la première partie de cette thèse a été dédiée à l'étude et la compréhension de la synthèse de l'oxyde de graphène réduit (RGO). Ce dernier est aujourd'hui, le matériau se rapprochant le plus du graphène dont la synthèse

est potentiellement industrialisable. Cette première partie se compose d'un état de l'art sur la synthèse du graphène, du RGO et plus spécifiquement de la synthèse chimique du RGO, suivi d'un chapitre consacré à l'étude de la synthèse du précurseur du RGO, l'oxyde de graphène (GO). L'influence de la morphologie et la structure cristalline du graphite précurseur ainsi que l'influence de la méthode de synthèse sur la qualité de l'oxyde de graphène synthétisé y sont notamment abordées. Dans ce cadre, deux graphites précurseurs ainsi que deux méthodes de synthèse du GO sont étudiés. Par ailleurs, l'optimisation du coût environnemental de cette étape est également recherchée.

Dans un troisième chapitre, l'étude est portée sur la seconde étape de la synthèse du RGO : la réduction du GO en RGO. Dans un premier temps, la réduction chimique du GO en RGO est explorée. Le monitoring des réductions chimiques est réalisé par suivi potentiométrique afin d'appréhender les processus ayant lieu au cours du temps. Enfin, des essais de réduction électrochimique ont également été expérimentés afin d'explorer le potentiel de cette voie de réduction.

Ensuite, la seconde partie de ce travail est dédiée à l'élaboration d'un supercondensateur à base de RGO. Avec en préambule (chapitre 4), une étude bibliographique permettant de discuter des différentes possibilités technologiques. pour finir, l'élaboration du supercondensateur est présentée dans le cinquième et dernier chapitre. La caractérisation du supercondensateur et son optimisation ont été faites avec les techniques électrochimiques classiques : voltamétrie cyclique, spectroscopie d'impédance électrochimique et cyclage galvanostatique.

Première partie

Graphène/oxyde de graphène réduit

Chapitre 1

État de l'art - Graphène/oxyde de graphène réduit

1.1 Le carbone

Le carbone est le quatrième élément le plus abondant dans l'univers après l'hydrogène, l'hélium et l'oxygène. Malgré cela, il est très peu abondant dans l'écorce terrestre ($\approx 0,02\%$ de sa masse) [1], ce qui le classe au seizième rang d'abondance relative des éléments de la croûte terrestre seulement. Néanmoins, c'est un des éléments les plus importants. Pourquoi ? La réponse provient de sa place dans le tableau périodique. En effet, il fait partie du groupe 14 (14^e colonne du tableau de Mendeleïev), sa structure électronique est : $[\text{He}] 2s^2 2p^2$. Il possède six électrons, dont quatre sur sa couche de valence. Il peut donc former quatre liaisons covalentes et se lier à d'autres atomes de carbone et ainsi créer de longues chaînes et des cycles complexes indispensable à la vie (18% de carbone dans le corps humain).

Il possède par ailleurs plusieurs états d'hybridation possibles : sp , sp^2 et sp^3 . Ces différentes hybridations lui permettent d'exister sous différentes formes allotropiques à l'état naturel. Les formes naturelles les plus connues du carbone sont le diamant et le graphite (Figure 1.1). Bien qu'elles soient constituées du même élément, ces deux formes de carbone présentent des propriétés étonnamment différentes.

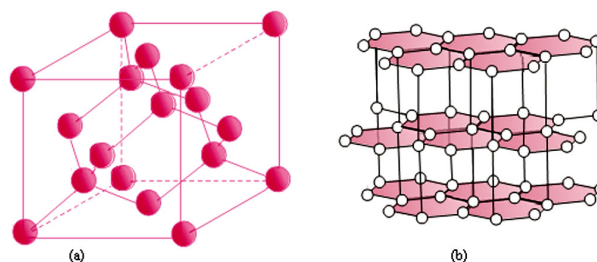


Figure 1.1: Les formes allotropiques cristallisées naturelles du carbone : diamant (a) et graphite (b) [2].

Le diamant qui est dans un état d'hybridation sp^3 , se forme sous haute pression (≈ 5 GPa) et température ($T < 1\ 300^\circ\text{C}$). Ces conditions de formation particulières font qu'il est très rare. Il cristallise dans une structure cubique à faces centrées dont la moitié des huit sites tétraédriques sont occupés. Cette structure, quasi-compacte, lui offre notamment une dureté exceptionnelle. Le diamant est en effet le plus dur des matériaux naturels connus parmi les plus stables.

Le graphite, lui, se forme par métamorphisme des matières organiques sous des conditions de pression ($P < 1$ GPa) et température moins extrêmes ($T > 400^\circ\text{C}$) [1]. Il est donc moins rare. Le graphite est constitué de plans parallèles d'atomes de carbone sp^2 agencés en hexagone. Dans cette structure hexagonale, les atomes sont liés par des liaisons covalentes. Les plans, en revanche, sont maintenus entre eux par des interactions de van der Waals plus faibles. Du fait de cette structure, le graphite est anisotrope : ses propriétés ne sont pas identiques selon les directions, contrairement au diamant.

D'autres formes de carbone naturelles moins connues existent également : la lonsdaléite, une forme de diamant hexagonal (Figure 1.2) ou encore le carbone amorphe qui est un mélange de sites à trois liaisons de type graphite ou à quatre liaisons de type diamant formant une structure amorphe sans ordre précis.

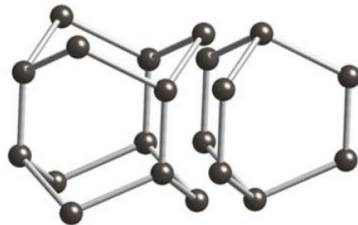


Figure 1.2: Structure de la lonsdaléite [3].

La chimie du carbone a permis de synthétiser d'autres formes de carbone, comme par exemple les fullerènes, ou encore les nanotubes de carbone (Figure 1.3) qui n'existent pas à l'état naturel.

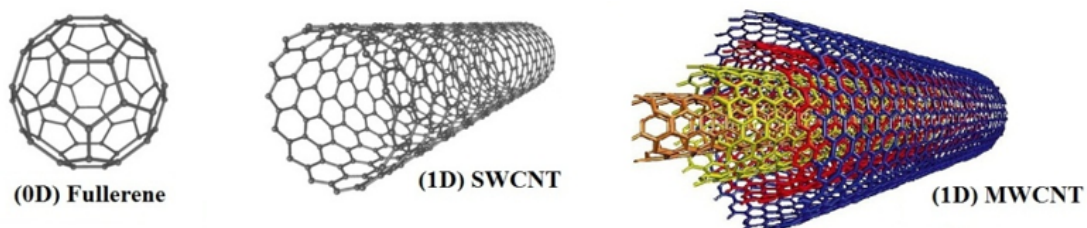


Figure 1.3: Les formes allotropes artificielles du carbone [4].

Ces formes allotropes issues des nanotechnologies ont un point commun, elles sont toutes constituées d'une brique élémentaire : le graphène. Mais pourquoi le graphène, matériau constituant du graphite, suscite un intérêt si particulier pour les scientifiques aujourd'hui ?

1.2 Le graphène

1.2.1 Histoire

L'histoire du graphène commence par l'étude du graphite. La structure du graphite a été présentée en 1916 [5] et a été confirmée par analyses DRX en 1924 [6]. Celui-ci est composé d'un empilement de feuillets de carbone hexagonaux non compacts et liés les uns aux autres par des interactions de van der Waals. Il y a plus de 70 ans, Landau et Peierls [7,8] soutenaient qu'un cristal 2D était thermodynamiquement trop instable pour exister seul. Mais ce constat n'a pas empêché les scientifiques de continuer leurs recherches sur ce matériau. Par exemple, Wallace [9] a prédit la structure électronique en 1947 de ces feuillets de carbone qui porteront

plus tard le nom de graphène. En 1948, des premières images de quelques monocouches de graphite ont été obtenues par microscope en transmission (Figure 1.4) [10].

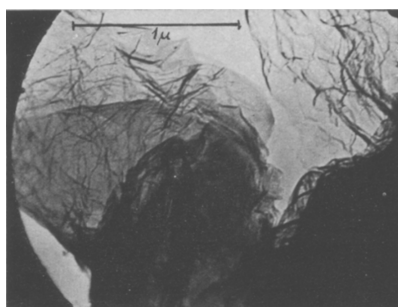


Figure 1.4: Image MET de monocouches de graphite [10].

Au fil des années, les chercheurs ont proposé des études de plus en plus détaillées sur des empilements de graphite de plus en plus fin comme Boehm et al. en 1962 [11]. Le terme graphène fut employé pour la première fois en 1987 par Mouras [12], pour décrire les couches de graphite entre lesquelles divers composés peuvent être insérés, formant une classe de matériaux appelée : les composés d'intercalation du graphite ou GIC. Dans les années 1990, la croissance par épitaxie a permis d'obtenir une monocouche de graphène sur un substrat solide [13]. Enfin, une grande avancée scientifique survenue en 2004 a relancé l'intérêt des chercheurs pour ce cristal. En effet, Geim et al. [14] ont réussi à isoler pour la première fois du graphène par une méthode d'exfoliation mécanique en utilisant du scotch, ce qui leur a valu le prix Nobel de physique en 2010.

Ce graphène est aujourd'hui au cœur des enjeux scientifiques de demain car il possède de nombreuses propriétés intéressantes dans divers domaines d'applications (Figure 1.5) : les composants électroniques [15], le stockage d'énergie [16–18], les capteurs [19, 20]...



Figure 1.5: Les différentes applications du graphène [21].

1.2.2 Définition et propriétés du graphène

Le graphène est donc la plus mince des formes allotropes du carbone. Il s'agit d'un feuillet constitué d'un squelette de carbone sp^2 structuré en nid d'abeilles (Figure 1.6). Cette structure bidimensionnelle est de l'épaisseur d'un atome. Elle n'existe pas dans la nature, compte tenu des interactions de van der Waals qui s'exercent entre les feuillets et qui tendent à reformer du graphite.

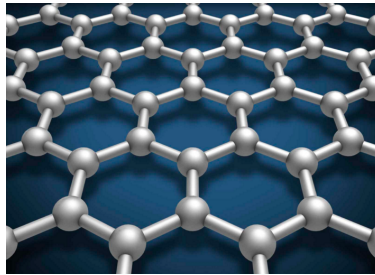


Figure 1.6: Structure en nid d'abeilles [22].

Chaque atome de carbone est séparé d'une distance de 0,142nm et possède une orbitale π qui contribue à former un réseau d'électrons délocalisés. Cette structure lui confère certaines propriétés qui sont répertoriées dans le Tableau 1.1.

Tableau 1.1: Propriétés du graphène.

Propriétés du graphène		Applications concernées
Surface	$S_{theorique} : 2\,630\text{ m}^2/\text{g}$ $S_{experimentale} : < 1\,500\text{ m}^2/\text{g}$	Stockage d'énergie
Électriques	Mobilité : $200\,000\text{ cm}^2/\text{V/s}$ Conductivité : 550 S/cm	Électronique, revêtements
Tenue mécanique	Module de Young 1 TPa Résistance de 42 Nm	Matériaux composites
Conductivité thermique	$5\,000\text{ W/mK}$	Électronique, revêtements
Optiques	Absorbance $2,3\%$ Réflectance de $0,1\%$	Stockage d'énergie, électronique, écran tactile

Une surface spécifique théorique de $2\,630\text{ m}^2/\text{g}$ pour une feuille de graphène a été proposée par Peigney et al. [23]. Ils ont considéré que la surface totale d'une feuille de graphène correspondait au double de celle calculée pour les nanotubes de carbone ($S = 1\,315\text{ m}^2/\text{g}$). Cependant, cette surface spécifique théorique n'a jamais été atteinte expérimentalement. Celles obtenues dans la pratique par analyse BET (Brunauer-Emmett-Teller) sont comprises entre 320 et $1\,500\text{ m}^2/\text{g}$ [24–27].

Le réseau de carbone sp^2 bidimensionnel donne au graphène une structure avec une conjugaison π très importante. Cela permet aux charges d'être très mobiles dans ce matériau. La conductivité du graphène a été mesurée à 550 S/cm [28]. En outre, une monocouche de

graphène suspendu montre une mobilité ultra haute approchant $200\,000\text{ cm}^2/(\text{V}/\text{s})$ pour les densités de porteurs de moins de 5.10^9 cm^{-2} [29].

Le graphène s'est aussi révélé être un matériau très solide, la résistance à la rupture ainsi que les propriétés élastiques d'une monocouche de graphène ont été testées par AFM. Les mesures ont montré une résistance de 42 Nm avec un module de Young d'environ 1 TPa (équivalent au diamant) [30].

Enfin, les propriétés de conduction thermique du graphène sont également très recherchées. Avant la découverte du graphène, les nanotubes de carbone possédaient le record de conductivité thermique avec $3\,000\text{ W}/\text{mK}$ [31]. Récemment, une conductivité thermique de plus de $5\,000\text{ W}/\text{mK}$ a été mesurée sur une monofeuille de graphène suspendu [32]. Cela provient de la diffusion des phonons qui est très importante dans ce cristal 2D [33].

1.2.3 Voies de synthèse

Le prix Nobel de Geim et al. [14] pour avoir réussi à isoler du graphène a marqué le début de l'essor de ce nouveau matériau. Depuis, de très nombreuses recherches ont été réalisées afin d'approfondir les connaissances sur ce matériau dans des domaines scientifiques très variés comme la physique, la chimie et la science des matériaux.

De multiples voies de synthèse ont été développées, présentant chacune des avantages et inconvénients. Toutes ces voies de synthèse peuvent être séparées en deux approches : l'approche *top-down* et l'approche *bottom-up*. Elles sont brièvement décrites ci-après.

a) Voies de synthèse : *Bottom-up*

Les voies de synthèse du graphène, dites *bottom-up*, impliquent la synthèse directe de graphène à partir de différentes sources carbonées, elles présentent généralement l'intérêt commun de fournir un graphène de bonne qualité mais les quantités ne sont toutefois pas transposables à une production industrielle.

i. Chemical Vapor Deposition (CVD)

Cette technique consiste à déposer du carbone sur un substrat par l'intermédiaire d'un hydrocarbure gazeux comme le montre la Figure 1.7. Le processus de déposition commence par l'incorporation d'une petite quantité de carbone sur le substrat métallique, puis un refroidissement brutal permet de fixer la cristallisation de la couche de carbone en graphène. Les mécanismes de déposition du carbone varient selon les substrats utilisés. Un substrat métallique (principalement nickel ou cuivre) est placé dans une chambre sous vide avec un hydrocarbure gazeux dilué, à une température d'environ $1\,000^\circ\text{C}$. Les paramètres importants pour contrôler l'épaisseur des couches de graphène ainsi créé sont : la vitesse

de refroidissement du substrat, la concentration de l'hydrocarbure gazeux et le temps de déposition [34,35].

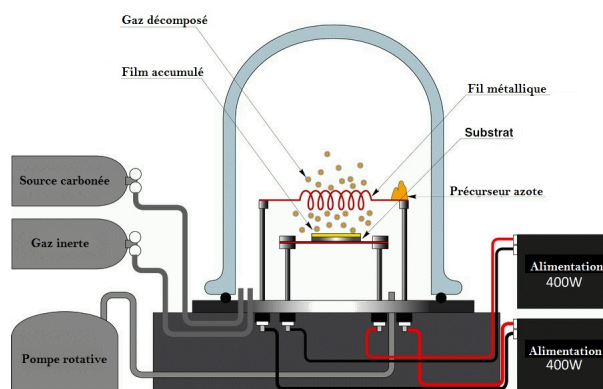


Figure 1.7: Méthode CVD [36].

Une nouvelle technique appelée PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) mettant en jeu un plasma permet d'introduire d'autres mécanismes de synthèse à plus basse température (à partir de 400°C) [37,38].

ii. Décomposition du carbure de silicium

Une autre approche très intéressante pour l'industrie des semi-conducteurs est la décomposition du carbure de silicium, car elle n'implique pas le transfert du graphène sur un autre substrat pour son utilisation. Lorsque le carbure de silicium est chauffé à haute température et sous vide poussé, les atomes de silicium se subliment, ce qui permet le réarrangement des atomes de carbone en graphène sur la surface comme le montre la Figure 1.8. L'épaisseur de graphène formé dépend du temps et de la température choisie pour le traitement thermique. Cependant, il est difficile de contrôler l'épaisseur des couches fabriquées pour une production standardisée de larges feuilles de graphène [15].

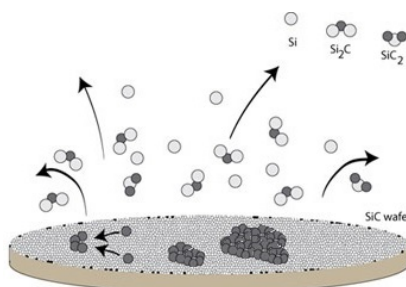


Figure 1.8: Décomposition du SiC [39].

b) Voies de synthèse : *Top-down*

Les voies de synthèse du graphène, dites *top-down*, sont celles qui utilisent du graphite comme matériau de départ et qui peuvent fournir du graphène en plus grande quantité (hormis le microclivage).

i. Microclivage mécanique du graphite

Le micro-clivage mécanique du graphite ou « méthode du scotch » [14] consiste à exfolier le graphite avec du scotch, et à répéter cette opération plusieurs fois pour obtenir des échantillons les plus fins possibles (Figure 1.9). Les fines couches restées collées sur le scotch s'avèrent être du graphène. Ces fines feuilles sont ensuite lavées à l'acétone et déposées sur une plaque de silice. Enfin, une identification optique permet de sélectionner les feuilles de graphène monocouche. Cette méthode très simple, fournit un graphène d'excellente qualité. Cependant, cette technique n'est pas transposable à grande échelle. En effet, cette méthode prend un temps considérable et fournit du graphène en très faible quantité. C'est pourquoi, bien qu'ayant permis d'isoler pour la première fois du graphène, elle a laissé sa place à d'autres méthodes.



Figure 1.9: Microclivage mécanique du graphite [40].

ii. Exfoliation du graphite dans un solvant organique

Hernandez et al. [41] ont démontré la possibilité d'exfolier le graphite par ultrason dans un solvant organique le N-méthyl-2-pyrrolidone afin d'obtenir un graphène sans défaut. Cette technique utilise les énergies de surface similaires du graphène et du N-méthyl-2-pyrrolidone pour faciliter son exfoliation. Toutefois, cette technique présente l'inconvénient majeur d'utiliser un solvant organique onéreux et dont le point d'ébullition est élevé, ce qui entraîne une difficulté supplémentaire pour la déposition du graphène sur un support.

iii. Synthèse chimique du graphène

La synthèse chimique du graphène se déroule en plusieurs étapes. Dans un premier temps, le graphite (G) est oxydé en oxyde de graphite (GO). Celui-ci est ensuite exfolié en solution aqueuse par agitation mécanique et/ou par ultrason pour former l'oxyde de graphène (GO*). Enfin, il est à nouveau réduit pour obtenir l'oxyde de graphène réduit (RGO). L'usage du terme RGO est privilégié pour différencier le graphène sans défaut de celui synthétisé par voie chimique. En effet, celui-ci présente inévitablement des défauts dans sa structure dus à l'oxydation invasive du graphite [26].

1.2.4 Conclusion

Les différentes voies de synthèse sont résumées dans le Tableau 1.2, ainsi que leurs rendements, tailles des particules et applications.

Tableau 1.2: Voies de synthèse.

Voies de synthèse	Méthodes	Taille des particules et rendement	Applications	Références
<i>Bottom-up</i>	CVD	Taille > 10 μm Bas R%	Photonique Nanoélectronique	[34, 42]
	PECVD	Taille > 4 μm Bas R%	Capteurs Bioapplication	[37]
	Décomposition SiC	Taille > 3 μm Bas R%	Transistor haute fréquence Électronique	[15, 43]
<i>Top-down</i>	Méthode du scotch	Taille 10 μm Bas R%	Recherche fondamentale	[14]
	Exfoliation Solvant organique	Taille 15-50 μm Bas R%	Couches conductrices Film transparent	[41]
	Synthèse chimique	Taille > 50 μm Haut R%	Bioapplication Stockage d'énergie	[16, 17, 27]

La méthode qui tend à fournir du graphène de manière viable et en grande quantité est la conversion chimique du graphite en oxyde de graphène (GO*), précurseur de l'oxyde de graphène réduit (RGO). C'est donc cette méthode qui va être développée dans le chapitre suivant (1.3).

1.3 Conversion chimique du graphite en RGO

La conversion chimique du graphite en oxyde de graphène réduit se fait en plusieurs étapes (Figure 1.10). La première étape est l'oxydation du graphite par la méthode Hummers [44]. Cette phase consiste à oxyder le graphite (G) avec un oxydant fort (permanganate de potassium) dans un milieu acide sulfurique en oxyde de graphite (GO). L'acide sulfurique joue ici le rôle d'exfoliant, il permet à l'oxydant de s'insérer entre les feuillets de graphène qui sont séparés par les ions bisulfate et d'incorporer de nombreuses fonctions oxygénées sur la structure qui vont s'opposer à l'attraction des feuillets entre eux due aux forces de van der Waals. Les fonctions oxygénées présentes sur la surface sont chargées et confèrent à l'oxyde de graphite un caractère hydrophile. Ainsi, l'oxyde de graphite (GO) une fois mis en solution aqueuse, peut être facilement exfolié en oxyde de graphène (GO*). Le GO* est une solution colloïdale avec des feuillets de GO indépendants les uns des autres. Enfin, il est à nouveau réduit, soit par un agent réducteur chimique (NaBH₄, hydrazine, poudres métalliques), soit par une méthode laser ou électrochimique afin d'obtenir l'oxyde de graphène réduit (RGO).

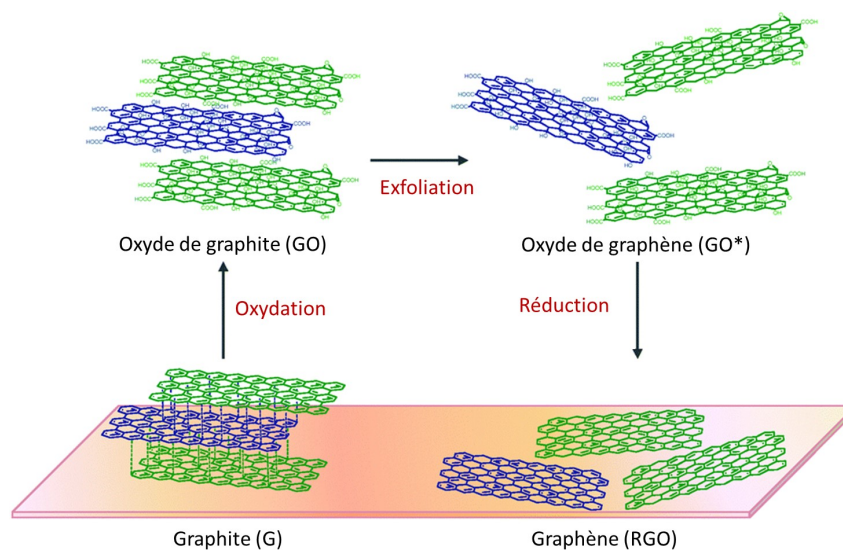


Figure 1.10: Étapes de synthèse du RGO. Adapté de [45].

1.3.1 Histoire du GO

En 1859, Brodie et al. [46] ont rapporté pour la première fois, la synthèse de l'oxyde de graphite lors de leurs investigations sur la structure du graphite. En traitant le graphite avec un mélange de HNO₃ et KClO₃ à 60°C pendant trois à quatre jours, ils ont remarqué une prise de masse du produit obtenu. Des analyses ont révélé une formule brute du type C_{2,19}H_{0,80}O_{1,00}. Après avoir observé que le produit se dispersait facilement dans des milieux aqueux neutre ou basique, ils ont nommé ce produit : « acide graphitique ». Plus tard,

en 1898, Staudenmaier [47] a amélioré l'approche de Brodie en ajoutant du chlorate de potassium (KClO_3) en plusieurs fois au cours de la synthèse, ainsi que de l'acide sulfurique afin d'augmenter l'acidité du milieu. Ces légères modifications ont permis d'augmenter considérablement l'état d'oxydation du graphite.

En 1958, Hummers et Offeman [44] ont réalisé l'oxydation du graphite par un oxydant fort, le permanganate de potassium (KMnO_4) associé à du nitrate de sodium (NaNO_3) dans un milieu acide fort (H_2SO_4). Brodie, Staudenmaier et Hummers sont donc considérés comme les pionniers de la recherche sur l'oxyde de graphite dans le monde académique. Cependant, la méthode Hummers possède des défauts comme le relargage de gaz toxiques (NO_2 et N_2O_4) et la présence d'ions résiduels tels que Na^+ et NO_3^- qui sont difficilement éliminables. C'est pourquoi, elle a été rapidement améliorée [48, 49]. Cette méthode, dite Hummers améliorée, est aujourd'hui la plus employée car elle diminue considérablement le temps de réaction tout en gardant un bon rendement.

L'amélioration la plus significative a été réalisée par Marcano et al. [48]. Lors de leurs études sur les nanotubes de carbone, ils se sont aperçu que l'ajout d'acide phosphorique (H_3PO_4) lors de la synthèse de nanotubes de carbone, produisait moins de défauts dans la structure. Ils ont supposé que ce mode opératoire pouvait produire également du GO de bonne qualité, avec l'avantage non négligeable de produire moins de gaz toxiques lors de la synthèse. Ils ont donc traité avec succès du graphite avec un mélange 9 :1 d'acides sulfurique et phosphorique, en présence de permanganate de potassium en excès (6 équivalents en masse) pendant 12h. Cette méthode efficace permet d'éliminer l'utilisation de NaNO_3 , responsable de la production de NO_x lors de la synthèse. Comme Marcano, Chen et al. [49] ont également supprimé le problème des gaz azotés en remplaçant l'emploi de NaNO_3 par un faible excès de permanganate de potassium lors de la synthèse (3 équivalents en masse).

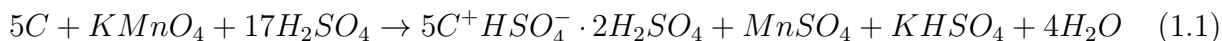
a) Première étape : Oxydation du graphite en oxyde de graphite

L'oxydation du graphite est une réaction complexe, elle fait intervenir différents phénomènes. Pour bien les comprendre, il faut d'abord étudier la réaction qui a lieu pendant la synthèse de composés d'intercalation du graphite, puis, lors de la réaction d'oxydation par la méthode Hummers.

i. Oxydation lors de la synthèse des composés d'intercalation du graphite

Les études sur la synthèse des composés d'intercalation du graphite peuvent donner les premières informations sur les mécanismes qui se produisent pendant l'étape d'oxydation. En effet, celle-ci utilise des conditions de réaction similaires à la méthode Hummers. Sorokina et al. [50] et Avdeev et al. [51] ont étudié la réaction du graphite avec l'acide sulfurique en

présence de KMnO_4 . La réaction a lieu selon l'équation 1.1 :



Ils ont notamment mis en lumière l'importance de l'utilisation du KMnO_4 comme agent oxydant :

- L'ajout de la bonne quantité de KMnO_4 est primordial pour obtenir le produit désiré, dans leur cas, un GIC de stade 1,
- Le traitement par le permanganate de potassium dans l'acide sulfurique concentré permet de favoriser la formation de groupements fonctionnels oxygénés sur la surface du graphite.

En effet, leur étude a montré qu'il existe une corrélation entre la concentration de l'oxydant utilisé et le stade du composé d'intercalation du graphite obtenu. Le numéro du stade correspond au nombre de couches de graphite non-séparées par les composés d'intercalation ; autrement dit le stade 1 correspond à une intercalation entre chaque couche de graphite, comme le montre la Figure 1.11.

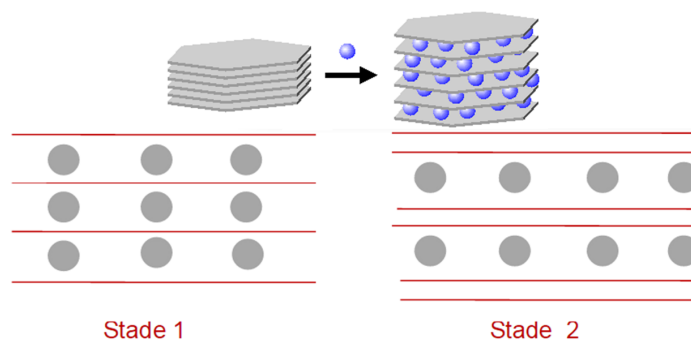


Figure 1.11: Stade des GIC [52].

Ils ont conclu que pour obtenir un graphite bisulfate de stade 1, il faut utiliser un ratio en masse KMnO_4 /graphite au moins égal à 0,55. Par ailleurs, un potentiel d'intercalation assez élevé ($> 1,3 \text{ V/ESH}$) en présence d'acide sulfurique très concentré (10 M – 18 M) est nécessaire pour favoriser la formation de fonctions oxygénées à la surface de la structure carbonée [50]. L'utilisation de l'agent oxydant permanganate de potassium (potentiel redox = 1,88 V/ESH) favorise donc une réaction secondaire : l'oxydation de l'eau à la surface du graphite. Avdeev et al. [51] ont déduit que l'apparition de cette réaction secondaire était provoquée lorsque le potentiel d'intercalation était supérieur à 1,7 – 1,8 V/ESH. Ainsi, l'utilisation du KMnO_4 et donc de son fort potentiel redox permet non seulement d'obtenir du GIC de stade 1 mais aussi d'oxyder la surface du graphite.

Ces études sur la réaction du graphite avec de l'acide sulfurique en présence de permanganate de potassium indiquent la présence de deux réactions. Il y a donc une concurrence entre l'intercalation des bisulfates dans le graphite et la réaction, dite

« secondaire », d'oxydation de la matrice de carbone. Cette dernière est celle que l'on cherche à obtenir lors de la synthèse du GO.

ii. Oxydation lors de la synthèse de GO par la méthode Hummers

En ce qui concerne l'oxydation par la méthode Hummers, Dimiev et al. [53] ont montré que la réaction d'oxydation est plus lente que celle d'intercalation des ions bisulfates. Pour comprendre cela, après l'ajout d'une première quantité équivalente en masse de KMnO_4 par rapport à la quantité de carbone, ils ont placé une paillette au microscope optique et ont observé une différence significative de couleur, caractéristique d'un changement de structure (couleur bleutée, synonyme d'oxydation du graphite, Figure 1.12a). Pour plus de renseignements, ils ont analysé par spectrométrie Raman (Figures 1.12b, c, d, e), les différentes zones de cette paillette :

- le centre de la paillette (Figure 1.12b),
- le bord de la paillette (Figure 1.12c),
- la zone entre le centre et le bord de la paillette (Figure 1.12d),
- une zone du centre n'ayant pas la même apparence que la zone b (Figure 1.12e).

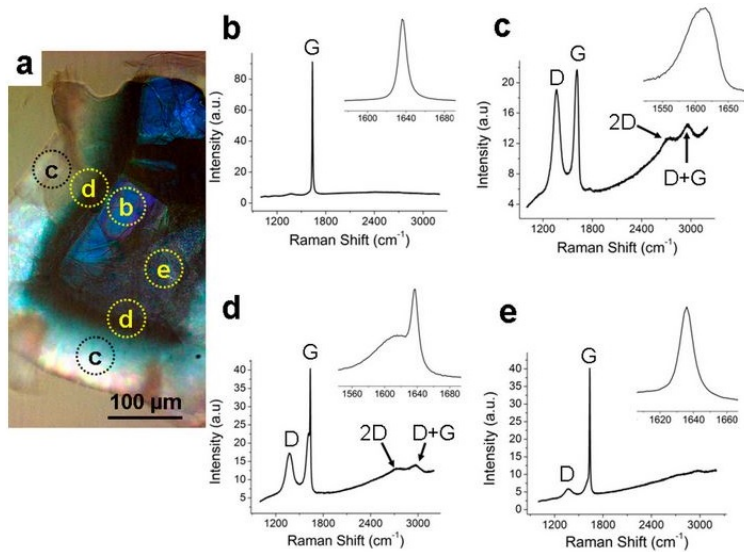


Figure 1.12: Image microscope optique (a) et spectres Raman de l'étape d'oxydation (b,c,d,e) [53].

Le centre de la paillette présente un spectre similaire au H_2SO_4 -GIC (Figure 1.12b) alors que le bord possède une signature identique au GO (Figure 1.12c). Enfin, le spectre *d* (Figure 1.12d) est un mélange des deux précédents, ce qui indique une oxydation partielle. Le spectre *e* (Figure 1.12e) présente un spectre presque identique à celui de la zone *b*. Ils ont donc conclu à une réaction chimique avec une progression de bord à centre par diffusion. Le composé oxydant doit diffuser à travers les couches de graphite et remplacer les ions bisulfate dans la structure pour pouvoir oxyder le graphite.

Après l'ajout d'un second équivalent en masse de KMnO_4 , la zone bleutée au centre tend à décroître, après l'ajout d'un troisième équivalent en masse de KMnO_4 , la zone bleutée non oxydée semble avoir disparu. Cependant, après avoir été exposé à l'eau, le GO formé avec trois équivalents a beaucoup de mal à s'exfolier, même après ultrasons. Ceci indique que la densité des fonctions oxygénées présentes n'est pas assez importante pour une exfoliation spontanée du GO. quatre quantités équivalentes en masse de KMnO_4 sont donc nécessaires pour oxyder et exfolier le composé. Cette information vient donc corroborer les conclusions faites par Avdeev et al. [51] citées précédemment, il faut un fort excès en permanganate de potassium pour favoriser la réaction secondaire d'oxydation et obtenir un GO avec une densité de fonctions oxygénées suffisantes pour une bonne exfoliation. Cette étape est donc contrôlée par la vitesse de diffusion des ions dans la structure. La morphologie du graphite a donc un rôle important dans la vitesse de réaction, comme l'ont montré Chen et al. [54], plus les feuillets de graphite sont petits, plus l'oxydation complète se fera rapidement. Par ailleurs, le graphite mal oxydé possède une couleur brune caractéristique causée par la structure conjuguée du graphite alors que le GO lui est jaune (Figure 1.13).



Figure 1.13: Graphite mal oxydé (a) et GO (b) [54].

Cela prouve que le graphite se transforme dans un premier temps en GO par l'intermédiaire d'un composé transitoire, le GIC- H_2SO_4 et que la réaction d'oxydation du graphite intervient par diffusion lente dans un second temps. La réaction d'intercalation par les ions bisulfate et la réaction d'oxydation de la matrice de carbone sont donc successives.

Ainsi donc, Dimiev et Tour ont proposé un mécanisme de la formation de l'oxyde de graphène GO^* en trois étapes :

- Intercalation des ions bisulfate entre les feuillets de graphite par H_2SO_4 en présence de KMnO_4 : transformation en GIC,
- Oxydation du GIC par le KMnO_4 en oxyde de graphite,
- Hydrolyse de l'oxyde de graphite en oxyde de graphène.

iii. Hydrolyse et purification

L'oxyde de graphite ainsi créé, possède la même structure en nid d'abeilles (Figure 1.14) que le graphite mais possède désormais de nombreux carbones sp^3 avec des :

- Fonctions hydroxyles et époxydes sur le plan de base,
- Fonctions carboxyles, carbonyles, esters et acides localisées sur les extrémités.

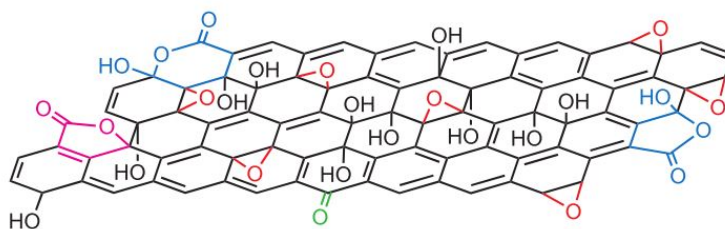


Figure 1.14: Représentation d'un feuillet de GO [55].

• Hydrolyse

Le pH du GO mis en solution est compris entre 3 et 4. Il est peu probable que cette acidité provienne des quelques fonctions acides carboxyliques présentes sur les bords des feuillets de GO. L'hypothèse de la présence de sulfones sur la structure a été émise [56]. Mais une étude infrarouge de Dimiev et al. [57] a mis en évidence la présence de sulfates covalents dans le GO lors de différents lavages (Figure 1.15), ceux-ci étant observés à $1\,417\text{ cm}^{-1}$ et $1\,221\text{ cm}^{-1}$ [57]. Quant aux sulfones, elles n'absorbent pas à cette longueur d'onde ($1\,375 - 1\,300\text{ cm}^{-1}$) [58].

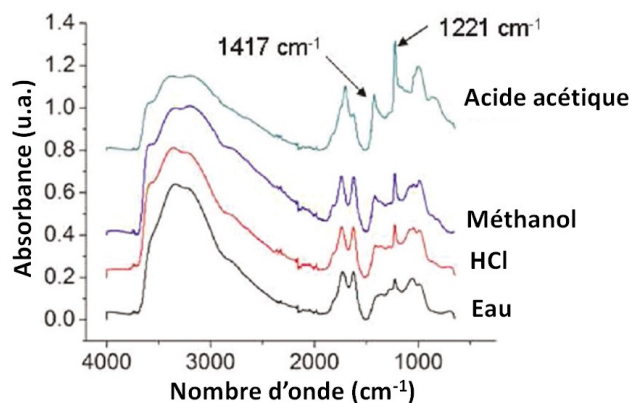


Figure 1.15: Spectres FT-IR des différents lavages du GO. Adapté de [57].

L'explication possible provient du fait que le GO contient beaucoup de sulfates résiduels, compte tenu de la méthode de synthèse (milieu acide sulfurique fort). La présence d'une faible quantité de sulfates trouvée ($\approx 1\%$) dans les eaux de lavage lors des synthèses de GO [49, 55, 56, 59] suggère que ces ions sulfate résiduels sont fortement physisorbés ou liés de manière covalente à la structure du GO. Les ions bisulfate peuvent être hydrolysés mais avec une cinétique lente, ce qui explique leur présence après de multiples lavages. Leur hydrolyse produisant de l'acide sulfurique, les ions bisulfate seraient donc à l'origine de l'acidité du GO. Les mécanismes possibles pour expliquer ces différentes observations sont présentés ci-après.

- Mécanisme de formation des sulfates covalents

Dimiev et al. [57] suggèrent donc que les ions bisulfate covalents se formeraient par attaque nucléophile (zone riche en électrons) de H_2SO_4 sur les liaisons époxydes nouvellement créées (zone pauvre en électrons) (Figure 1.16).

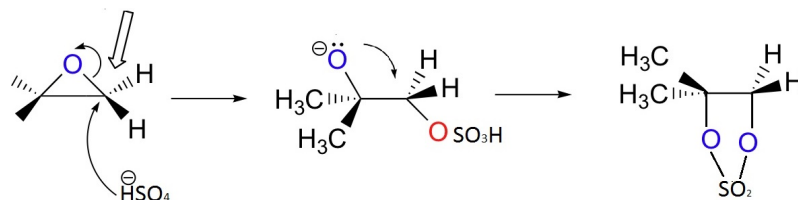


Figure 1.16: Exemple d'attaque nucléophile de H_2SO_4 sur liaison époxyde.

Le sulfate d'ester ainsi créé peut réagir à son tour avec le groupe époxyde voisin pour former un sulfate cyclique. À noter que par l'intermédiaire de cette réaction, deux fonctions hydroxyles se forment également comme le montre la Figure 1.17.

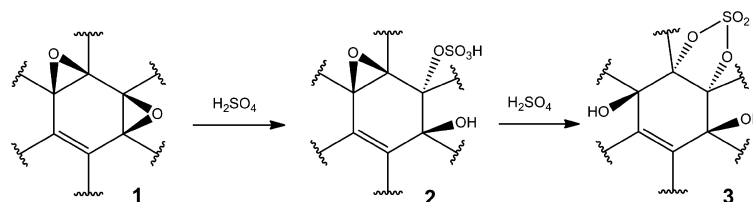


Figure 1.17: Mécanisme de formation des sulfates covalents [57].

- Mécanisme d'hydrolyse des ions sulfate

La première étape d'hydrolyse avec la rupture d'une liaison C-O entraîne la formation d'un monosulfate. Ce dernier étant plutôt stable en milieu basique, subit une deuxième hydrolyse en milieu acide. Cette étape se fait donc par la rupture d'une liaison S-O qui entraîne la formation d'un diol comme le montre la Figure 1.18.

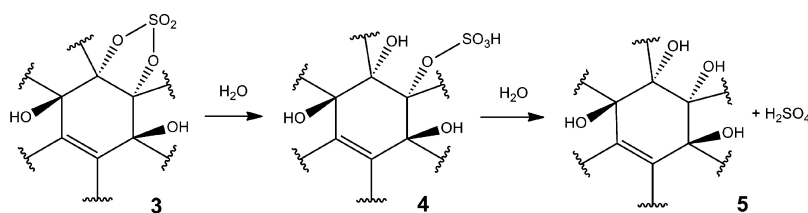


Figure 1.18: Mécanisme de l'hydrolyse des sulfates [57].

- Extension de la conjugaison due à la présence d'eau

Le GO se transforme à cause de la présence d'eau. La molécule (6), GO 1,2-diol, a été formée après l'ouverture d'un époxyde ou la rupture d'un sulfate cyclique. L'un de ces deux groupes hydroxyles s'ionise et il en résulte la rupture d'une liaison C-C avec formation de cétone et énol (7). Ces étapes sont accompagnées par l'élimination d'un groupe hydroxyle et la formation d'une liaison C=C supplémentaire provoquant le prolongement de la zone conjuguée. L'ionisation de l'énol dans la structure (7) s'accompagne simultanément de la formation d'une double liaison supplémentaire pour former le produit (8). La zone conjuguée est étendue au détriment des alcools tertiaires (Figure 1.19).

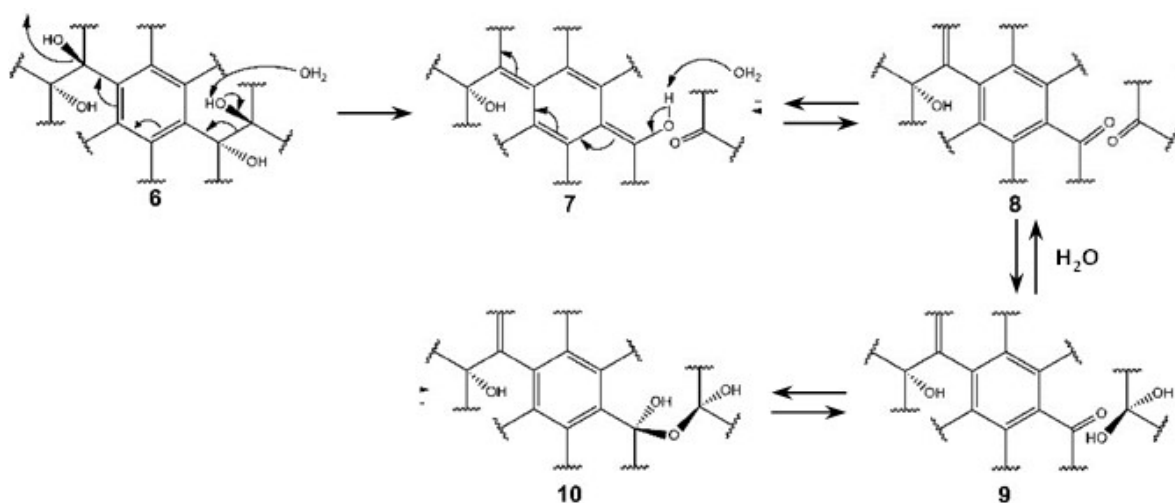
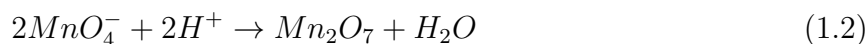


Figure 1.19: Mécanisme de l'extension de conjugaison [57].

Ces mécanismes de réaction [57] expliquent donc les propriétés acides du GO par la conversion progressive des alcools tertiaires en cétone et par l'hydrolyse lente des sulfates covalents.

- **Purification**

Pour bien comprendre les bénéfices d'une bonne purification, Tölle et al. [60] se sont attardés sur chaque étape de purification. Tout d'abord lors de l'étape d'oxydation, des dérivés du manganèse sont produits et il est nécessaire de les éliminer ultérieurement. Le KMnO_4 ajouté lors de la synthèse produit des ions heptoxyde de manganèse suivant la réaction 1.2 :



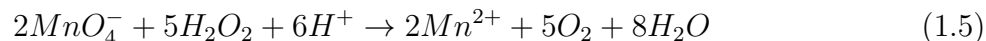
Ensuite, le Mn_2O_7 se décompose lentement selon la réaction 1.3 :



Puis, à la fin de l'oxydation, la réaction est stoppée par un ajout d'eau qui provoque la réaction 1.4 :



Pour finir, les dérivés du manganèse sont oxydés en ions Mn^{2+} par H_2O_2 selon la réaction 1.5 :



Ce sont ces composés (Mn^{2+} , MnO_4^- , MnO_2 , Mn_2O_7) ainsi que les résidus de sulfate issus des étapes de synthèse précédentes qu'il faut éliminer pendant l'étape de purification.

Des recherches [49, 53] prouvent que l'agent oxydant ($KMnO_4$) n'est pas stable dans la structure de carbone. Ces impuretés s'éliminent donc assez facilement aux lavages, contrairement aux sulfates qui forment des liaisons plus difficiles à éliminer [49, 53]. Par ailleurs, le GO gonfle au fur et à mesure des lavages successifs à l'eau, rendant la filtration difficile. Ceci implique la formation de liaisons supplémentaires avec l'eau [61].

Afin d'éliminer la présence d'ions dans le GO et de rendre la filtration plus facile, deux lavages successifs ont été mis en place. Le premier est un lavage à l'acide chlorhydrique au 1/10, qui a été instauré par Brodie [46] afin d'éliminer les impuretés de la réaction. Ce lavage permet de protoner l'eau, la rendant moins nucléophile, ce qui empêche la gélification (gonflement) du GO [25, 62] par les OH^- . De plus, l'utilisation d'un acide dilué favorise l'élimination des sels solubles (Mn^{2+} , K^+ , MnO_4^-) et d'une partie de l'acidité résiduelle [60, 61, 63]. Cependant, une petite quantité d'ions sulfate persiste dans la structure, probablement les sulfates covalents. C'est pourquoi, un deuxième lavage à l'eau est effectué afin d'éliminer les résidus d'acides provenant du premier lavage. Tölle et al. [60] ont suggéré de rajouter un lavage alcalin puis de nouveau acide après le premier lavage à l'acide chlorhydrique pour améliorer l'élimination des sulfates. Enfin, une alternative pour le deuxième lavage est possible avec de l'acétone, permettant ainsi d'atténuer considérablement le gonflement du GO [62]. Ces deux types de lavage, HCl 1/10 puis eau ou HCl 1/10 puis acétone permettent d'éliminer facilement les impuretés présentes dans le GO.

b) Deuxième étape : Exfoliation de l'oxyde de graphite en oxyde de graphène

L'oxyde de graphite ainsi créé, peut être stocké, soit cristallisé sous forme solide soit sous forme de solution aqueuse colloïdale d'oxyde de graphène (GO^*). Pour cela, il peut être exfolié en solution aqueuse. En effet, avec l'incorporation de fonctions oxygénées sur la structure de carbone, l'oxyde de graphite est devenu hydrophile [64]. Une fois mis en solution et avec l'aide d'ultrasons, le GO^* forme une solution colloïdale avec des feuillets de GO indépendants les uns des autres. Pour avoir une meilleure information sur la structure et la forme des particules, des analyses DLS (Dynamic Light Scattering) et SLS (Static Light Scattering) ont été effectuées par Titelman et al. [63] sur cette solution. L'accroissement de

la diffusion aux faibles vecteurs de diffusion est caractéristique de la structure de l'oxyde de graphite. La diffraction des rayons X aux petits angles nous donne une courbe qui suit la loi des poudres en q^{-2} , cette loi indique une forme plane des particules [63].

Différentes modélisations pour les analyses DLS et SLS ont été testées, celle qui correspond le plus aux données expérimentales indique une distribution bimodale des particules. Les épaisseurs moyennes données sont d'environ 45 nm et 220 nm. Si l'on compare ces résultats à la distance inter-couche trouvée en DRX, soit 0,85 nm, on peut supposer que les objets colloïdaux dans la solution sont composés de seulement quelques couches de GO [63].

Enfin la stabilité de la solution colloïdale a été testée dans le temps, après un mois de stockage, le pH de la solution a diminué. Il semblerait que des hydrates d'acides résiduels diffusent lentement au travers du GO, ce qui tend à diminuer le pH de la solution avec le temps [63]. Cette solution peut être à nouveau lavée par centrifugation, deux lavages suffisent à éliminer l'acidité. Cette solution lavée en deux temps est maintenant très stable.

1.3.2 Conclusion

La synthèse de l'oxyde de graphène se fait donc en plusieurs étapes. La première consiste à oxyder le graphite dans un milieu acide sulfurique concentré. Cette étape a pour but de s'opposer aux forces de van der Waals qui s'exercent entre les feuillets de carbone par l'incorporation de fonctions oxygénées sur l'ensemble de la couche de carbone. L'intercalation des ions bisulfate dans le graphite et son oxydation par le permanganate de potassium sont deux mécanismes qui interviennent successivement dans cette synthèse. Les recherches sur les composés d'intercalation du graphite ont permis de mettre en lumière les facteurs qui conduisent à la formation du GO : le potentiel d'oxydation de l'agent oxydant et le ratio $\text{KMnO}_4/\text{graphite}$.

L'oxydation du GO étant réalisée dans un milieu très concentré, elle introduit de nombreux éléments extérieurs qui polluent le GO. La purification du GO doit donc être rigoureuse avec différents lavages à l'acide chlorhydrique dilué puis eau pour éliminer toutes ces impuretés afin d'obtenir un GO avec de bonnes prédispositions à la réduction.

La seconde étape, qui consiste à exfolier le GO devenu hydrophile, sera plus facile si l'oxydation a été réalisée correctement. Cependant, l'incorporation de toutes ces fonctions oxygénées sur la structure du graphène crée des défauts et distorsions qui perturbent sa structure électronique venant également modifier les propriétés initiales du graphène, le rendant notamment isolant [33].

Une réduction de l'oxyde de graphène devra être effectuée afin de restaurer au moins partiellement la structure électronique (système conjugué) du réseau de carbone hexagonal et ainsi retrouver les propriétés du graphène originel.

1.3.3 Réduction de l'oxyde de graphène (GO*) en oxyde de graphène réduit (RGO)

Il existe différentes façons de réduire l'oxyde de graphène :

- chimiquement par des agents réducteurs : hydrazine, borohydrure de sodium ou d'autres hydrures, chlorure d'étain ou encore des poudres métalliques,
- physiquement par photoréduction,
- électrochimiquement.

Chacune de ces méthodes présente des avantages et inconvénients. Le choix de la méthode utilisée dépendra donc de la qualité, du coût de production, de la quantité et de l'utilisation finale du graphène que l'on souhaite. La réduction du GO devenu hydrophile entraîne généralement la réaggrégation des feuillets de RGO due aux forces de van der Waals toujours présentes. La difficulté des réductions réside donc dans leur capacité à laisser le RGO exfolié.

a) Réduction chimique

i. Hydrazine

La réduction avec l'hydrazine (N_2H_4) est certainement la technique de réduction chimique la plus utilisée aujourd'hui [16, 65, 66]. L'avantage de l'hydrazine par rapport au borohydrure de sodium est qu'elle ne réagit peu avec l'eau.

Cette réaction peut se faire par vapeur d'hydrazine. Becerril et al. [67] qui voulaient évaluer la réduction du GO pour fabriquer un film transparent, ont utilisé cette méthode. Ils ont placé un film de GO sur un substrat dans une boîte de pétri et dans un cristallisateur, celui-ci contenant 1mL d'hydrazine pure. Le cristallisateur a ensuite été scellé et placé sur une plaque chauffante à 40°C pendant 18h. L'utilisation de la vapeur d'hydrazine permet notamment de ne pas impacter la tenue mécanique du film de GO déposé sur le substrat. Une réduction par cette méthode permet d'avoir un ratio C/O entre 8 et 8,8 [68, 69]. (Cf 2.3 caractérisation des oxydes de graphite/graphène)

La réduction par l'hydrazine peut également se faire en solution, comme l'ont fait Stankovich et al. [66] lors de la synthèse de graphène par réduction chimique de GO. Ils ont dilué le GO synthétisé par la méthode Hummers dans de l'eau pour former une solution colloïdale à 1mg/mL, ils ont ensuite introduit 1mL d'hydrazine dans la solution puis l'ont mis à reflux à 100°C pendant 24h [66].

La différence essentielle vient du fait que la réduction intervient avant ou après la mise en forme. Dans la première, la réduction intervient après la mise en forme GO à partir de la solution aqueuse de GO. Alors que pour la seconde, la réduction du GO se fait en solution et la mise en forme vient dans un second temps. La réduction directe du GO en solution est plus efficace (rapport C/O = 10,3) [66], mais elle induit une réaggrégation des feuillets de

CRGO (GO réduit chimiquement) devenu hydrophobe, ce qui le rend plus difficile à mettre en forme par la suite. Pour pallier ce problème, Li et al. [70] ont réussi à faire une solution stable d'oxyde de graphène réduit en ajustant le pH avec de l'ammoniaque. Cette technique permet de déprotoner les fonctions acides carboxyliques résiduelles du RGO et ainsi former du graphène colloïdal dans l'eau par répulsion électrostatique.

L'utilisation de l'hydrazine, composé azoté, pose toutefois le problème de la contamination du GO par l'azote. Bien que l'hydrazine soit très utilisée comme agent réducteur pour réduire le GO, les mécanismes qui entraînent la désoxygénation de l'oxyde de graphène ne sont pas précis. Stankovich et al. [66] ont proposé des mécanismes de réduction d'après le modèle de Lerf-Klinowski [71]. Ce dernier (Figure 1.20) présente le GO avec une majorité de fonctions époxydes et hydroxyles sur sa structure.

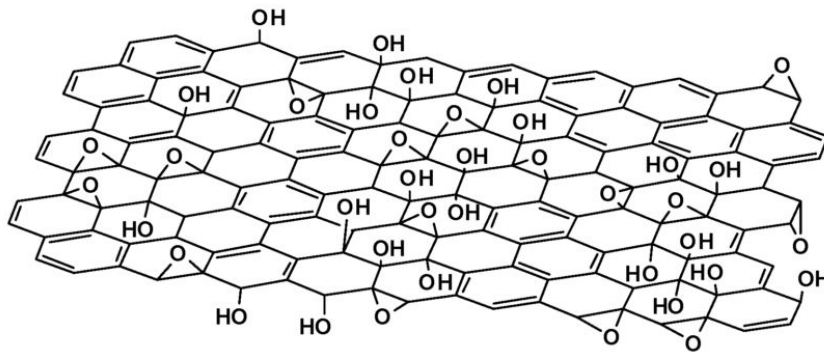


Figure 1.20: Modèle de Lerf-Klinowski [72].

En outre, il est supposé que le GO puisse contenir de nombreuses fonctions carbonyles de toutes sortes (lactones, anhydrides ou quinones par exemple) [66]. La présence de ces fonctions carbonyles peut expliquer l'incorporation d'atomes d'azote dans la structure lors de la réduction. L'hydrazine peut réagir avec les lactones ou les anhydrides pour former des hydrazines et avec les quinones pour former des hydrazones. Cependant, seule la formation d'hydrazones provoque le départ d'oxygène. Une réduction de l'hydrazone peut également avoir lieu si celle-ci est en alpha d'un époxyde (réaction de Wharton) [73]. Néanmoins, ces deux processus ne peuvent pas expliquer la réduction du GO à eux seuls, étant donné que ces groupements ne sont pas majoritaires. L'hydrazine est aussi connue pour ouvrir facilement les époxydes [74]. Il est possible que le dérivé formé par cette réaction réagisse selon le schéma de réaction de la Figure 1.21 [66].

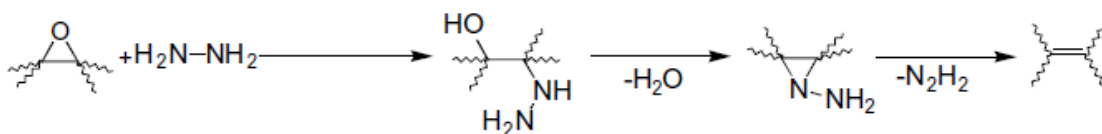


Figure 1.21: Chemin de réaction de réduction à l'hydrazine [66].

Enfin, la réaction avec l'hydrazine réduit également les carbonyles selon la réaction de Wolff-Kishner 1.22 [75]. Ces différents mécanismes illustrent les processus de réduction qui sont à l'œuvre lors de l'utilisation de l'hydrazine et expliquent le développement du réseau conjugué ainsi que la présence d'azote après réduction [66, 68, 76–78].

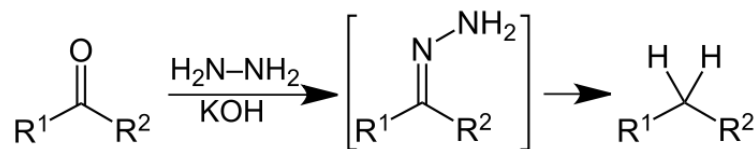


Figure 1.22: Réaction de Wolff-Kishner [75].

ii. Borohydrure de sodium

Le borohydrure de sodium (NaBH_4) est un agent réducteur largement connu des chimistes organiciens. C'est un sel de sodium contenant un anion tétraédrique BH_4^- qui est soluble dans un milieu aqueux. En présence d'un composé électrophile tel qu'une fonction carbonyle, l'anion borohydrure peut facilement libérer un hydrure très réactif. Cependant, la réaction est rarement aussi efficace dans la pratique, la capacité de l'ion BH_4^- à réduire un groupe carbonyle est limitée par le type de groupe carbonyle. Les composés carbonylés simples tels que les aldéhydes et les cétones sont réductibles en alcools par NaBH_4 , tandis que les composés moins réactifs comme les esters et les acides carboxyliques ne sont pas réductibles.

De ce fait, l'hydrazine permet d'obtenir un ratio C/O bien supérieur au borohydrure de sodium, car ce dernier laisse des fonctions hydroxyles résiduelles lors de la réduction des carbonyles [79]. De manière triviale, plus le ratio C/O est élevé, plus la réduction est efficace. La résistance du matériau étant proportionnelle à la teneur en oxygène, plus le ratio C/O est élevé, plus faible sera la résistance. Cependant, la résistance du GO traité à l'hydrazine ($780 \text{ k}\Omega/\text{m}^2$) [78] reste toutefois supérieure à celle traitée par le borohydrure de sodium ($59 \text{ k}\Omega/\text{m}^2$) [78], dû à l'incorporation d'azote par l'hydrazine d'après les auteurs. NaBH_4 s'avère donc être un meilleur agent réducteur que l'hydrazine malgré le fait qu'il est seulement efficace pour réduire les aldéhydes et les cétones [78, 79] et qu'il s'hydrolyse lentement en présence d'eau.

En outre, le borohydrure de sodium a été utilisé pour éliminer les groupes contenant de l'oxygène tout en conservant les groupes carboxyliques de l'oxyde de graphène, à l'aide d'une variation de pH [80]. En effet, l'utilisation du borohydrure de sodium en milieu basique permet de conserver les fonctions carboxyliques lors de la réduction, ceci dans le but de garder quelques fonctions chargées sur la structure afin de conserver sa propriété hydrophile. Rappelons que la réduction du GO induit la perte du caractère hydrophile de celui-ci et entraîne ainsi la réaggrégation des feuillets qui n'est pas souhaitée. Avec l'utilisation de

tensioactifs, Tien et al. [80] ont réussi à déposer du GO exfolié sur des surfaces hydrophiles ou hydrophobes.

iii. Tétrahydroaluminat de lithium

Le tétrahydroaluminat de lithium (LAH) est l'agent réducteur le plus puissant utilisé en chimie organique. Il est capable de réduire les fonctions carbonyles comme le fait le NaBH_4 , mais également les fonctions époxydes et acides carboxyliques, contrairement à NaBH_4 . Ainsi donc, LAH est l'agent réducteur qui devrait fournir la meilleure réduction étant donné qu'il a le potentiel de réduction le plus bas. Ambrosi et al. [77] ont réalisé une étude comparative des réductions avec différents agents réducteurs. Ils ont comparé les réductions aux NaBH_4 , N_2H_4 et LiAlH_4 . Comme attendu, les analyses XPS des échantillons réduits ont montré des ratios C/O de respectivement 9,5; 11,5 et 12 pour NaBH_4 , N_2H_4 et LAH. Cette première information confirme donc que LAH réduit le GO de manière

légèrement plus importante que NaBH_4 et N_2H_4 . Pour avoir d'autres informations sur l'efficacité de la réduction, une analyse FT-IR a également été réalisée. On peut donc voir sur les spectres Figure 1.23 que le GO de départ possède de nombreuses fonctions oxygénées (-OH, -COOH, C-OH, C=O, C-O-C) et que les trois réductions entraînent la disparition des différents pics provenant initialement des fonctions oxygénées du GO. Les spectres des échantillons réduits sont similaires à une exception près, la réduction au LAH présente une bande supplémentaire vers 2 800 - 3 000 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'élongation de la liaison C-H.

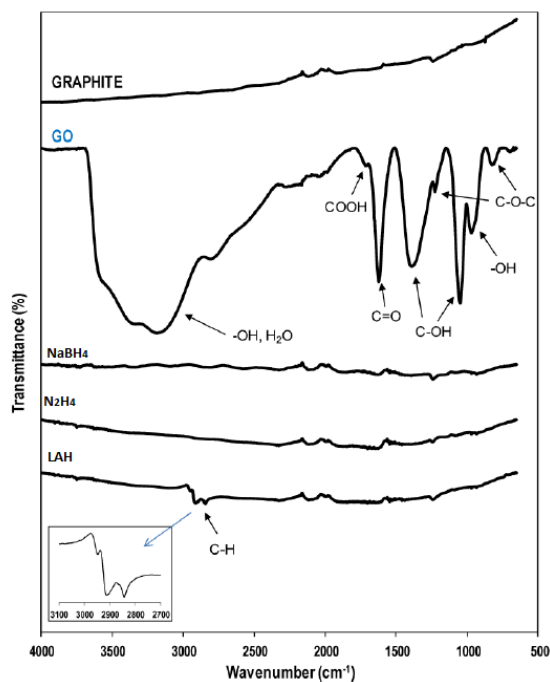


Figure 1.23: Spectres FT-IR du graphite, GO et CRGO. Adapté de [77].

L'apparition de cette bande montre le pouvoir réducteur plus fort de LAH, qui peut réduire un groupement carboxylique en une fonction $\text{CH}_2\text{-OH}$. De plus, lorsque qu'une double liaison $\text{C}=\text{C}$ est conjuguée avec une liaison $\text{C}=\text{O}$, celle-ci peut être réduite partiellement en présence d'un agent réducteur très fort comme LAH pour donner $\text{CH}_2\text{-CH}_2$. L'analyse élémentaire de l'échantillon RGO-LAH présente un pourcentage d'hydrogène de 11% contre environ 2,5% pour les autres [66, 81], ce qui confirme nettement ces hypothèses.

Enfin, des analyses par spectrométrie d'impédance électrochimique ainsi qu'une étude de conductivité ont été réalisées afin d'obtenir les caractéristiques électriques des échantillons réduits. Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 1.3.

Tableau 1.3: Mesures de conductivité et résistance des CRGO réduits par NaBH_4 , hydrazine et LAH.

Echantillons	Conductivités	Résistances
NaBH_4 - RGO	62,4 mS	4,0 k Ω
N_2H_4 - RGO	46,6 mS	3,3 k Ω
LAH - RGO	2,9 mS	5,9 k Ω

Ces mesures sont concordantes, la plus forte résistance pour le RGO-LAH peut s'expliquer par la présence de liaisons C-H sur l'échantillon réduit. De plus, l'élimination de toutes les fonctions carbonyles et carboxyles provoque la forte réaggrégation de ce dernier par rapport aux deux autres produits qui restent partiellement solubles en milieu aqueux dû à la présence de quelques fonctions carbonées résiduelles. Pour résumer, le tétrahydroaluminat de lithium est donc un meilleur agent réducteur que les deux premiers. Mais il y a un juste milieu à trouver entre un ratio C/O élevé et la forte réaggrégation qui en résulte et qui limite les effets de la réduction sur les propriétés électriques du CRGO.

i.v. Poudres métalliques

À ce jour, la réduction chimique de l'oxyde de graphène a été testée avec divers agents réducteurs tels que l'hydrazine et ses dérivés ou encore des hydrures, des composés sulfurés et bien d'autres communément utilisés en chimie organique. Mais chacun de ces agents réducteurs possède des défauts quant à leur utilisation. L'hydrazine est un composé cancérigène, les hydrures nécessitent des conditions d'utilisation particulières (atmosphère inerte, utilisation de solvants organiques anhydres). Parmi tous les agents réducteurs qu'il est possible d'utiliser, les poudres métalliques sont elles aussi de très bonnes candidates, car elles sont peu coûteuses et non toxiques. Leur utilisation se fait généralement en milieu acide ou basique. Le plus haut ratio C/O obtenu lors de l'utilisation à température ambiante d'une de ces poudres (poudre de zinc) est de 33,5 [82–85].

Parmi les poudres métalliques, le fer est un très bon candidat, car c'est l'un des métaux les plus répandus sur la planète. Il est donc très bon marché. Fan et al. [84] ont réduit du GO avec de la poudre de fer en milieu acide chlorhydrique pendant 6h. Ils ont obtenu un

ratio C/O de 7,9. Le fer réagit avec les protons de l'acide chlorhydrique pour former des ions Fe^{2+} qui sont adsorbés à la surface de la particule de fer. Les nanofeuilles de GO qui sont chargées négativement s'adsorbent à la surface des particules de fer. Ainsi la réduction, qui se fait par transfert d'électrons entre le couple Fe/Fe^{2+} et les nanofeuilles de GO, est facilitée (Figure 1.24) [84].

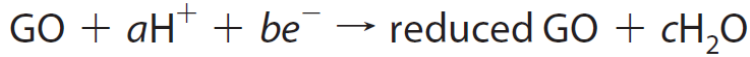


Figure 1.24: Schéma de la réaction de réduction par transfert d'électrons. Adapté de [84].

De la même manière, Fan et al. [86] ont réalisé une réduction similaire avec de la poudre d'aluminium mais en seulement 30 minutes. Cette cinétique de réduction plus rapide provient certainement du potentiel de réduction de -1,66 V/ESH du couple Al/Al^{3+} plus négatif que celui du couple Fe/Fe^{2+} -0,44 V/ESH [86].

Si la réduction par transfert d'électrons semble être le mécanisme mis en jeu lors de ces réductions, d'autres chercheurs mettent en avant la réduction par l'intermédiaire d'adsorbats hydrogènes ($\text{H}\cdot$). En effet, lors de la réaction des métaux en milieu acide, de l'hydrogène se forme *in situ*. Celui-ci serait l'agent réducteur qui interviendrait lors de la réduction du GO [82]. Pour confirmer l'hypothèse de la réduction par les adatoms hydrogènes ($\text{H}\cdot$), Pham et al. [82] ont effectué la réduction en déposant du GO sur un substrat de quartz et en l'immergeant dans un bain contenant soit de l'aluminium en milieu HCl ou NaOH soit du zinc en milieu NaOH , en prenant soin de ne pas mettre en contact le métal avec l'oxyde de graphène. Les résultats prouvent que la réduction a bien eu lieu. Étant donné que le transfert direct d'électrons entre les métaux et le GO est impossible dans cette configuration, les adatoms hydrogènes $\text{H}\cdot$ sont donc les seuls candidats possibles pour la réduction. Les ratios C/O des RGO testés dans cette étude sont respectivement de 21 ; 5,35 et 18 pour respectivement, Al/HCl , Al/NaOH et Zn/NaOH [82]. La différence significative de réduction entre les milieux acide et basique pour l'aluminium provient certainement du fait que le GO est très bien dispersé en milieu acide et s'agglomère fortement en milieu alcalin. Quant à la différence de réduction entre les deux réactions faites en milieu alcalin, elle provient du temps de réaction. En effet, bien que le GO soit plus aggloméré en milieu alcalin, la réaction avec le Zn (beaucoup plus lente : 6h) produit de l'hydrogène progressivement, ce qui permet d'obtenir une meilleure réduction.

Les schémas de réaction présentés en Figure 1.25 expliquent les phénomènes mis en jeu. Les métaux réagissent dans un premier temps avec l'acide chlorhydrique ou la soude pour donner naissance à des radicaux libres. Ceux-ci se recombinaient alors pour former des molécules d'hydrogène selon le schéma (1.25a). Enfin, l'hydrogène sous forme d'adatoms vient réagir avec les fonctions oxygénées présentes sur le GO selon le schéma (1.25b).

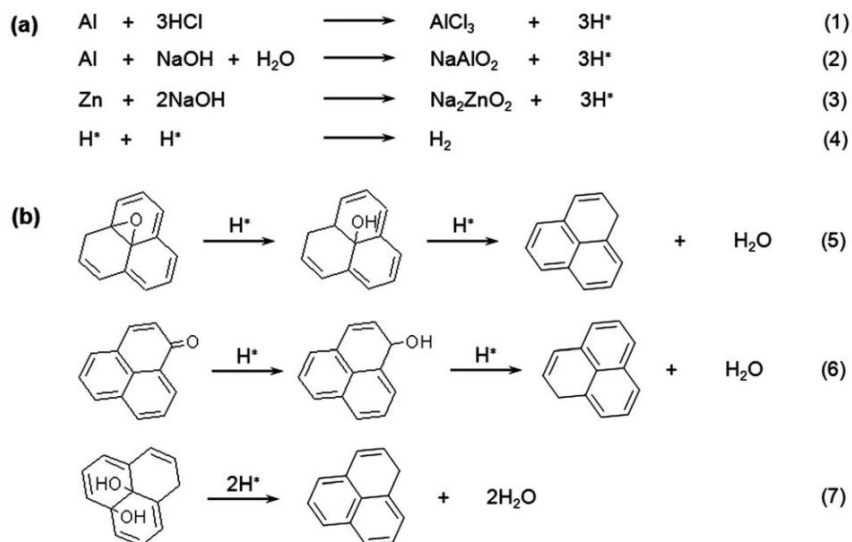


Figure 1.25: Schéma de la réaction avec les poudres métalliques [82].

v. Conclusion

Le Tableau 1.4 résume les différentes réductions possibles à l'aide de divers agents réducteurs chimiques.

L'utilisation d'agents réducteurs chimiques est assez répandue, mais elle ne se fait pas sans contrainte. L'hydrazine est un produit chimique cancérigène, l'hydrure d'aluminium lithium nécessite une atmosphère inerte. Les conditions de réduction ne permettent pas toujours de conserver la tenue mécanique des films de GO préalablement conçus. La réduction chimique implique également une purification du RGO. C'est pourquoi, les chercheurs s'emploient à utiliser des techniques ne mettant pas en jeu d'autres composés chimiques pour la réduction.

Tableau 1.4: Synthèse des réductions chimiques.

GO précurseur	Agent réducteur	Méthode de réduction du GO	Conductivité Résistance	Rapport C/O	Réf
Méthode Hummers	Hydrazine	Sol GO (1 mg/mL) + 1mL hydrazine à 100°C, 24h à reflux	200 S/m	10,3	[66]
Méthode Hummers modifiée	Hydrazine	Sol GO (1 mg/mL) + 1mL hydrazine + 0,2mL NH ₃ + 10mL toluène, 100°C, 24h à reflux	NC	RGO-1 : 8,6 RGO-2 : 3,1	[87]
Méthode Brodie	NaBH ₄ / Hydroquinone	Sol GO (5 mg/ml) + 300mg hydroquinone, 20h à reflux film GO (0,33 mg/mL) + 150mM de NaBH ₄ , 2h	NC	NC	[81]
Méthode Brodie modifiée	NaBH ₄	Sol GO (5 mg/ml) + 200mg NaBH ₄ , chauffé, 3h	45 S/m	8,6	[78]
Méthode Hummers modifiée	Al	Sol GO (1 mg/mL) + 10mL HCl + 1g Al, 30min	2 100 S/m	18,6	[86]
Méthode Hummers modifiée	Al	Sol GO (1 mg/mL) + 1,2g Al + HCl 35%	7 540 S/m	AE/XPS : 21/12,1	[82]
	Zn	Sol GO (1 mg/mL) + 1,2g Zn + NaOH 1mol/L	12 500 S/m	AE/XPS : 18/12,8	
	NaBH ₄ /	Sol GO (1 mg/mL) + NaCO ₃ (pH 9-10) + 800mg NaBH ₄ , 80°C, 1h	4 kΩ	9,5	
Méthode Staudenmaier	Hydrazine/ LiAlH ₄	Sol GO (1 mg/mL) + 2mL hydrazine 47°C puis 80°C, 24h Sol GO (1,6 mg/mL THF) + 950mg LAH, reflux 24h	3,3 kΩ 7,9 kΩ	11,5 12	[77]
Méthode Hummers	Fe/ HCl	Sol GO (0,5 mg/mL) + 1g Fe + 20mL HCl, 6h	2 300 S/cm	XPS : 7,9	[84]
Méthode Hummers	Zn/HCl +ultrasons	Sol GO (1 mg/mL) + 0,1g Zn + HCl, pH=2, 1h	15 000 S/cm	XPS : 33,5	[85]
Méthode Hummers	HI	Film GO + HI 55%, 100°C, 16h	298 S/cm	XPS : 12	[88]
Méthode Hummers	SnCl ₂	Sol GO (1 mg/mL) + 3g SnCl ₂ + 60mL HCl, 6h	NC	7,6	[83]

Sol : Solution, AE : Analyses élémentaires.

b) Réduction électrochimique

La désoxygénation du GO peut également être réalisée par une technique électrochimique. En règle générale, la réduction électrochimique de GO peut être effectuée selon deux voies différentes : la voie en une étape ou la voie en deux étapes.

i. La voie en une étape

La méthode de réduction électrochimique en une étape, également appelée dépôt par électrophorèse [89, 90] consiste à réduire les nanofeuillets de GO directement à partir de la solution colloïdale aqueuse en présence d'un électrolyte pour former un film de RGO sur la surface d'une électrode. En effet, le GO possède de nombreuses fonctions oxygénées chargées négativement (-37 mV) [84]. Lorsque qu'un courant est appliqué, les nanofeuillets de GO migrent alors naturellement vers l'électrode positive. La réduction électrochimique peut être réalisée sous voltamétrie cyclique [91, 92], voltamétrie à balayage linéaire [93] ou alors avec un potentiel constant [93, 94] dans un système électrochimique classique à trois électrodes :

- Une électrode de référence, la plupart du temps : ECS (électrode au calomel saturé), Ag/AgCl ou ERH (électrode réversible à hydrogène),
- Une contre-électrode en platine (Pt),
- Et une électrode de travail en or ou carbone.

L'électrodépôt est influencée par plusieurs paramètres : l'intensité, le potentiel du courant appliqué, la concentration de la solution de GO, la conductivité du substrat et du milieu et la différence de solubilité entre le GO et le ERGO (GO réduit électrochimiquement) [91]. Celle-ci a lieu lorsque des feuillets de GO adjacents à l'électrode acceptent des électrons, produisant du ERGO insoluble qui se fixe sur la surface de l'électrode [95].

La composition d'un film de GO réalisé par électrophorèse présente un ratio C/O plus élevé qu'un film de GO réalisé par filtration [96]. Cela indique qu'une désoxygénation a lieu au cours de la déposition. La réaction électrochimique possible au cours de ce processus pourrait être celle présentée en Figure 1.26. Elle met en jeu tout d'abord l'oxydation des fonctions carboxyliques du GO, suivie d'une décarboxylation et d'une dimérisation des radicaux.

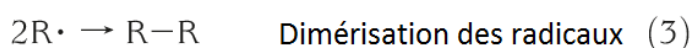
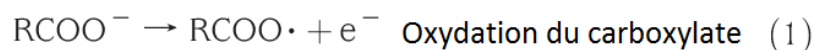


Figure 1.26: Mécanisme de réaction au cours de la déposition par électrophorèse [96].

Ce type de réaction proposé est similaire à la réaction de Kolbe (Figure 1.27) [97].

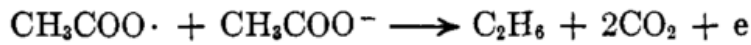


Figure 1.27: Réaction de Kolbe [97].

Une fois que le contact électronique avec l'anode est établi, les électrons peuvent se déplacer au travers des nanofeuilles de GO, ce qui provoque l'oxydation de la plupart des groupes carboxylates présents sur les bords des feuillets. Tous les électrons non appariés créés par la formation de CO_2 selon le mécanisme de la réaction Figure 1.27 sont alors libres de migrer à travers le GO pour trouver d'autres électrons non appariés et former des liaisons covalentes. La réaction de formation des liaisons par les radicaux se produit principalement à l'intérieur des feuillets de GO. Cependant, la formation de liaisons entre les feuillets assez proches et orientés favorablement pourrait également se produire.

La plupart du temps, une solution tampon phosphate (PBS) [98] est utilisée avec la solution de GO pour former le milieu de réduction électrochimique. Cependant, d'autres électrolytes peuvent être utilisés comme NaCl [99] ou Na_2SO_4 [100]. La concentration de l'électrolyte associé à la solution de GO est généralement très diluée, mais leur présence dans le milieu est essentielle pour le dépôt électrochimique. En effet, la concentration de l'électrolyte est fortement liée à la conductivité globale du milieu. Hilder et al. [99] ont déduit de leur étude que la conductivité du milieu était un paramètre important pour la formation d'un film d'ERGO de bonne qualité. La gamme de conductivité optimale est entre 4 et 25 mS/cm pour un milieu (0,5 mg/mL de GO et 0,25 M NaCl) à pH neutre et un potentiel de réduction de -1,2 V/ECS. En plus de la conductivité, le pH du milieu a également son importance pour une bonne déposition de l'ERGO. Bien que le GO puisse être réduit électrochimiquement dans une large gamme de pH, Liu et al. [91] ont montré que l'électrodépôt du ERGO à un pH supérieur à 10 ne fonctionnait pas, compte tenu de la bonne solubilité du film de RGO dans un milieu fortement basique [91].

Lors des études faites avec un potentiel constant, un potentiel négatif constant est appliqué pendant une période de temps donnée afin de réduire totalement le GO de la solution. Lorsque tout le GO est consommé, le courant décroît pour s'approcher de zéro, alors la conversion du GO en ERGO est complète. La sélection du potentiel cathodique approprié et du temps opératoire sont deux éléments clefs pour une réduction efficace et complète du GO. Guo et al. [101] ont montré que la liaison $\text{C}=\text{O}$ peut être convertie à un potentiel de -1,3 V/ECS, alors que, les liaisons $\text{O}-\text{H}$ et $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ plus stables, nécessitent un potentiel plus négatif de -1,5 V/ECS (cf. diagramme de Pourbaix : 2.12a). Ainsi plus le potentiel appliqué est négatif, plus le taux de réduction du GO est élevé. Cependant, l'application d'un potentiel au-delà de -1,5 V/SCE provoque l'apparition de bulles de gaz

(H₂) provenant de la réduction de l'eau. Cela crée une barrière physique qui empêche les feuillets de GO d'approcher l'électrode et bloque ainsi le processus électrochimique [99, 101].

Différente de la réduction par potentiel constant, la réduction par voltamétrie cyclique (CV) est basée sur la variation du potentiel sur une gamme fixée. Une réduction par CV à vitesse déterminée fournit des informations sur le potentiel redox du système [91] et des informations sur la vitesse de réversibilité de la réaction [92], c'est son principal avantage par rapport à une réduction à potentiel constant. Classiquement, la réduction du GO en milieu aqueux est effectuée dans une gamme de potentiel allant de 0 à -1,5 V/ENH. Des vitesses de balayage de 20 à 100 mV/s ont été testées [91, 95, 102]. Il a été montré que la réduction électrochimique directe du GO en solution présentait deux pics cathodiques [91, 95, 102]. Le premier pic présent entre -0,4 et -0,6 V/(Ag/AgCl) est attribué aux paires redox trop stables des fonctions oxygénées présentes sur la structure carbonée pour être réduites par CV [91]. Le second pic présent entre -0,6 et -1 V/(Ag/AgCl) est attribué au processus de réduction irréversible. Chen [95] et Liu [91] ont rapporté un accroissement du pic cathodique au fur et à mesure des balayages qui peut être expliqué par la déposition de plus en plus d'ERGO conducteur à la surface de l'électrode.

ii. La voie en deux étapes

Pour cette approche, le GO n'est pas réduit en solution mais il est d'abord déposé sous forme de film à la surface d'un substrat. Celui-ci revêtu de GO est ensuite soumis à une réduction électrochimique en présence d'un électrolyte pour produire un film d'ERGO dans un système électrochimique identique à celui cité précédemment. Différentes techniques existent pour former un film de GO : drop casting [103, 104], layer by layer [105], spray coating [106] et dip coating [107] (Figure 1.28).

Le GO étant isolant, à la première étape de la réduction électrochimique, seul le GO en contact direct avec l'électrode de travail peut être réduit électrochimiquement, à condition que l'électrolyte (les ions) soit en accès à cette interface (point triple). Au fur et à mesure de la réduction, de plus en plus de GO (isolant) se transforme en RGO (conducteur), ce qui rend accessible de plus en plus de GO.

Le film de GO peut être déposé sur différents substrats, isolant ou conducteur [106]. Lorsque le film de GO est déposé sur un substrat conducteur, celui-ci sert directement d'électrode de travail. Cependant, lorsque le GO est déposé sur un substrat isolant, l'installation électrochimique est légèrement différente. Une électrode conductrice en contact avec le GO servant d'électrode de travail doit être ajoutée au système électrochimique.

Le GO peut adhérer à la surface de différentes manières, soit par interactions de van der Waals, soit par interactions électrostatiques [105]. Néanmoins, un agent de liaison comme le Nafion[®] (Figure 1.29) peut être également utilisé pour augmenter la stabilité du GO [100].

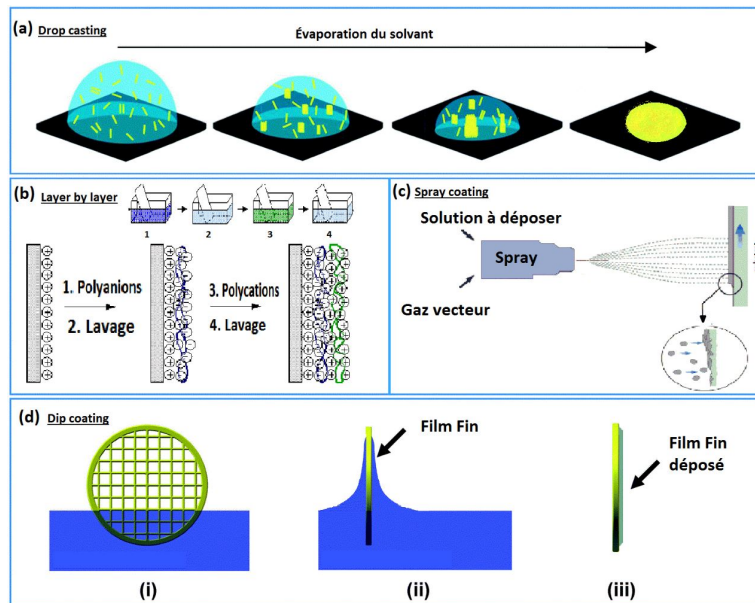


Figure 1.28: Techniques de dépôt : Drop casting (a), Layer by layer (b), Spray coating (c) et Dip coating (d).

La déposition préalable du GO permet de contrôler facilement la taille et l'épaisseur du dépôt.

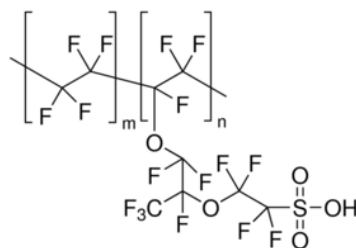


Figure 1.29: Nafion[®] [108].

De manière analogue à l'approche en une étape, l'électrolyte utilisé pour la réduction électrochimique du GO varie selon les études. La solution tampon phosphate est toujours largement utilisée dans cette approche, d'autres électrolytes sont aussi utilisés, comme le KNO_3 [106]; NaCl [107] ou KCl [109]. Par ailleurs, des électrolytes non aqueux peuvent également être utilisés comme le tétrafluoroborate de tétraéthylammonium (Et_4NBF_4) [110]. Contrairement à l'approche en une étape, l'électroréduction du GO a lieu dans un milieu acide ou neutre. La nature de l'électrolyte a donc une influence sur la réduction. Le Tableau 1.5 indique les ratios C/O obtenus lors de la réduction à un potentiel constant de $-0,9 \text{ V}/(\text{Ag}/\text{AgCl})$ [106].

Il est intéressant de noter que contrairement à la réduction par voltamétrie cyclique du GO en solution, celle réalisée sur le GO déposé sur l'électrode présente un seul pic cathodique dans une plage de potentiel négative lors du premier balayage [101, 102, 111]. La position de ce pic varie largement selon les études. En effet, ce pic apparaît à des potentiels différents en

Tableau 1.5: Ratios C/O en fonction des électrolytes utilisés. Adapté de [106].

Électrolyte	Ratio C/O (%)	
	Surface	Bulk
Na-PBS (1 M) pH 4,12	23,6	23,9
K-PBS (1 M) pH 4,12	23,5	23,8
H ₂ SO ₄ (1 M)	32,0	24,2
HCl (1 M)	26,4	27,7
NaOH (1 M)	24,3	24,6
KCl (1 M)	28,3	28,3

fonction des conditions expérimentales utilisées (électrolytes, pH et électrodes de référence différents).

Zhou et al. [106] ont montré que le pic cathodique lors d'une voltamétrie à balayage linéaire se déplaçait à un potentiel plus négatif au fur et à mesure que le pH augmente (Figure 1.30), cette évolution de potentiel du pic cathodique suit la zone de stabilité du carbone (cf. diagramme de Pourbaix : 2.12a). Cela indique le rôle important des ions hydrogène dans le processus de réduction électrochimique.

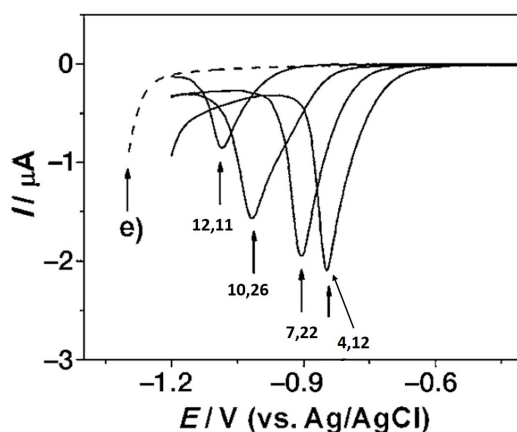


Figure 1.30: Voltamétrie linéaire de l'électroréduction du GO en fonction du pH [106].

Par ailleurs Dogan et al. [102] ont observé un pic entre -0,4 et -0,6 V/(Ag/AgCl) dans KNO₃ à pH 2 alors que Guo et al. [101] ont observé un pic à -1,2 V/ECS dans PBS à pH 5. Néanmoins, une observation commune a été faite, ce pic unique présent lors du premier balayage diminue fortement au cours des cycles [101,102,111], ce qui indique que la réduction du GO en ERGO est un processus irréversible [105,107]. Ce pic de réduction peut être utilisé pour la quantification de groupes réductibles électrochimiquement contenant de l'oxygène [112].

Comme pour l'approche en une étape, la réduction du GO par application d'un potentiel constant repose sur la sélection du potentiel et du temps de réduction appropriés. Le choix du potentiel est basé sur le pic cathodique observé lors de la voltamétrie cyclique. De manière classique, un potentiel plus négatif que celui du pic cathodique est utilisé pour la réduction. Il a été démontré que si le potentiel appliqué était supérieur au pic cathodique, quelques

fonctions oxygénées restaient présentes sur le ERGO malgré un temps de réduction allongé [101]. En principe, un potentiel plus négatif entraîne une réduction plus rapide. Cependant, différentes études montrent qu'une réduction rapide du GO engendre la formation d'un ERGO avec une plus grande proportion de défauts [101,113]. Il a été suggéré que ces défauts peuvent être éliminés par électrochimie à plus haute température [101].

La réduction électrochimique, bien que performante, laisse quelques fonctions oxygénées résiduelles. Zhou et al [106] ont rapporté un rapport C/O de 25 lors d'une réduction électrochimique à $-0,9$ V/(Ag/AgCl) pendant 5 000s. Dans une autre étude, Li et al. [104] ont obtenu un ERGO avec un ratio C/O de 5,5 en seulement 180s à un potentiel de $-1,6$ V/ECS. Une courbe de courant en fonction du temps est réalisée pour définir le temps nécessaire à la réduction complète du GO à potentiel constant [106]. La réduction électrochimique du GO est considérée complète ou à son efficacité maximale lorsque le courant de réduction demeure stable dans le temps dans la courbe représentant le courant en fonction du temps.

Shao et al. [100] ont expérimenté la réduction électrochimique avec un électrolyte aqueux en 2009, leurs résultats montrent que cette technique permet d'obtenir d'excellents bénéfices concernant la propriété capacitive du graphène. En effet, ils ont trouvé une capacité de 165 F/g pour de l'oxyde de graphène réduit électrochimiquement, alors qu'en comparaison les nanotubes de carbone ont une capacité de seulement environ 86 F/g [100] et l'oxyde de graphite réduit chimiquement d'environ 100 F/g [16]. Une analyse DRX a été réalisée. Après réduction électrochimique, le pic à $26,5^\circ$ ne réapparaît pas sur le diffractogramme de l'ERGO, alors qu'il réapparaît avec les méthodes chimiques de réduction ce qui prouve la bonne réduction électrochimique (Figure 1.31).

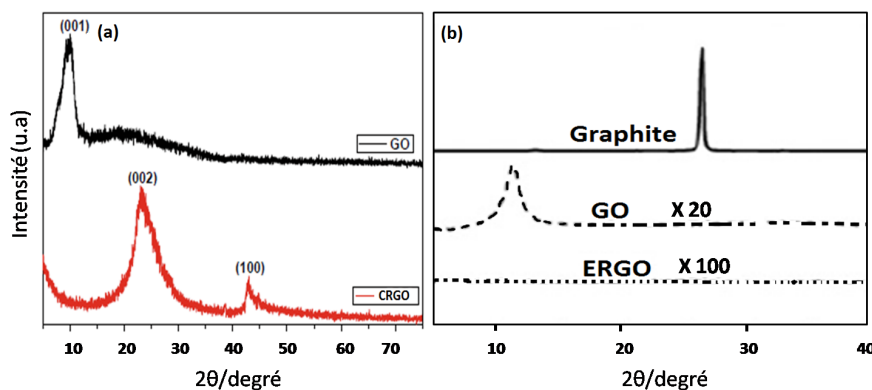


Figure 1.31: DRX voie chimique (a) et voie électrochimique (b). Adapté de [86] et [100].

Le Tableau 1.6 présente une liste non exhaustive des études réalisées sur la réduction électrochimique.

Au vu de ces différents résultats [96, 100, 106, 107], la technique de réduction électrochimique est une voie prometteuse pour réduire l'oxyde de graphène. En effet, contrairement aux voies chimiques (avec agents réducteurs souvent toxiques ou nocifs pour l'environnement) et physiques (par laser avec une montée rapide à des températures élevées)

qui sont des conditions dites « dures », la réduction électrochimique est dite « douce ». Elle est considérée comme une technique de synthèse verte car elle met en jeu moins de solvants et engendre moins de déchets. De plus, ce procédé permet de monitorer et de contrôler *in situ* la réduction. Enfin, l'application d'un potentiel imposé permet de réduire considérablement le temps de réduction par rapport aux méthodes chimiques.

Tableau 1.6: Liste non exhaustive des réductions du GO par voie électrochimique.

Technique électrochimique	Électrode Référence	Contre électrode	Électrode de travail	Méthode de dépôt du GO	Électrolyte	pH	Potentiel appliqué (vitesse de balayage)	Temps/cycle	Rapport C/O	Réf
Potentiel constant	SCE	Fil de Pt	GCE/GO	Drop casting	PBS	5,1-5,5	0,8 V -0,1 V -0,12 V -0,1 V -0,16 V	3min	3,57 3,85 4,34 5,00 5,56	[104]
Potentiel constant	Ag/AgCl	Disque Pt	Au/PET/GO	Drop casting	NaNO ₃ (0,5 M)	NC	-1,1 V	4,5h	NC	[114]
Potentiel constant	SCE	Fil de Pt	GCE/GO	Drop casting	PBS (0,05 M)	6,5	-1,2 V & -1,7 V	600s	NC	[115]
Potentiel constant	Ag/AgCl	Feuille de Pt	GCE/GO	Drop casting	KCl (0,1 M)	NC	-1,1 V	5min	NC	[116]
Potentiel constant	Ag/AgCl	Fil de Pt	GCE/GO	Spray coating	PBS (1 M)	4,12	-0,90 V	5000s	24,3	[106]
Voltamétrie cyclique	SCE	Fil de Pt	GCE/GO	Drop casting	PBS (0,05 M)	5	0 ==>-1,5 V (100 mV.s)	100cycles	NC	[111]
Voltamétrie cyclique	SCE	Feuille de Pt	Au/Cyst/GO	Layer by layer	KNO ₃ (0,1 M)	NC	0 ==>-1 V (10 mV.s)	2cycles	NC	[105]
Voltamétrie cyclique	RHE	Feuille de Pt	GCE/GO	Drop casting	Na ₂ SO ₄ (0,1M)	NC	-1 ==>1 V (50 mV.s)	1500cycles	NC	[100]
Voltamétrie cyclique	SCE	Pt	GCE/GO	Drop casting	PBS (0,01 M)	5	0 ==>-1,5 V (50 mV.s)	NC	NC	[101]
Voltamétrie cyclique	Ag/AgCl	Fil de Pt	Au/GO	Dip coating	KNO ₃ (0,1 M)	2	0 ==>-1,1 V (100 mV.s)	2cycles	NC	[102]
Voltamétrie cyclique	Ag/AgCl	Pt	GCE/APTES/GO	Dip coating	NaCl (0,5 M)	NC	0,7 ==>-1,1 V (50 mV.s)	3cycles	NC	[107]

GCE : Glassy Carbon Electrode; Pt : platine; PET : polytéraphalate d'éthylène; Au : Or; cyst : cystamine; APTES : 3-aminopropyltriéthoxysilane.

1.4 Caractérisations et structures du graphite, de l'oxyde de graphène et de l'oxyde de graphène réduit

L'oxyde de graphène réduit est un composé analogue au graphène qui présente une structure similaire à celui-ci, mais qui possède de nombreux défauts qui sont produits au cours des différents processus d'oxydation/réduction lors de la synthèse. La préparation du RGO par la voie chimique offre la possibilité de le produire en grande quantité mais également de contrôler sa qualité en fonction des conditions suivantes :

- Morphologie du graphite précurseur,
- Procédé d'oxydation utilisé,
- Et méthode de réduction finale.

Cependant, la complexité des réactions impliquées dans ce processus global (oxydation, exfoliation, réduction) rend le contrôle du rendement et de la qualité du produit final très difficile. Ceci est un handicap majeur sur la compréhension des mécanismes mis en jeu et leur effet sur le produit final. C'est pourquoi, il est nécessaire de caractériser tous les produits intermédiaires lors de cette synthèse : le graphite de départ, l'oxyde de graphite/graphène et enfin le produit final : oxyde de graphène réduit afin de connaître l'impact de chaque étape sur la structure et les propriétés des matériaux. Les techniques d'analyse utilisées sont décrites dans l'annexe A.

a) Graphite

Lors de la synthèse du RGO par voie chimique, le graphite précurseur utilisé, a une importance capitale sur la structure finale du RGO synthétisé. Il est donc très important de bien le caractériser afin de mieux comprendre l'influence de chaque étape de synthèse.

Tout d'abord, la microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer la surface des échantillons et donc leur morphologie et leur granulométrie (Figure 1.32). Comme le montrent les images MEB, la taille des flocons du graphite (a) (10-100 μm) est significativement plus large que celle du graphite (b) (3-20 μm).

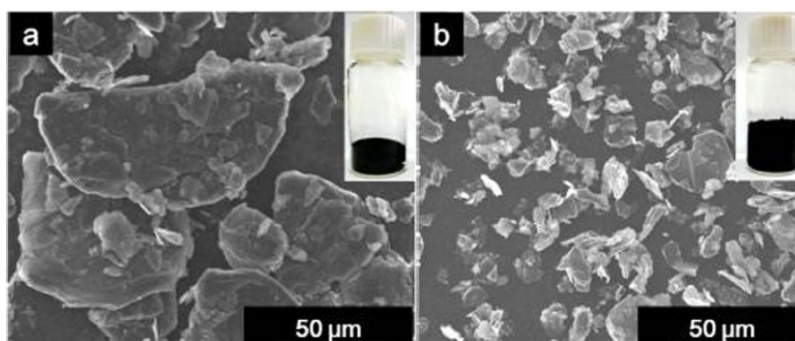


Figure 1.32: Images MEB d'un graphite 10-100 μm (a) et d'un graphite 3-20 μm (b) [54].

La taille et la forme des particules de graphite ont une influence directe sur la vitesse et le rendement d'oxydation du graphite [54].

Lors de la synthèse de RGO, les feuillets de graphite sont oxydés préalablement pour permettre leur exfoliation avant la réduction finale. La taille des cristallites est donc déterminante en ce qui concerne la taille finale des feuillets d'oxyde de graphène. Celle-ci peut être obtenue grâce à l'utilisation de l'équation de Scherrer 1.6 lors de l'analyse DRX.

$$L = \frac{k * \lambda}{(\beta_{abs} - \beta_{instru}) * \cos\theta} \quad (1.6)$$

Avec k : Constante de Scherrer (0,89), λ : Longueur d'onde du faisceau incident (0,154 nm), β_{abs} : Largeur à mi-hauteur observée, β_{instru} : Élargissement dû à l'instrument et θ : Angle du pic observé.

Le graphite possède une structure cristalline hexagonale compacte. En analyse DRX (Figure 1.33), un intense pic de réflexion du plan (002) à $2\theta = 26^\circ$ est obtenu, ce qui correspond à une distance interréticulaire (distance entre deux feuillets de carbone) de 0,337 nm. L'utilisation de l'équation de Scherrer sur ce pic et sur le pic de réflexion (beaucoup moins intense) du plan (100) nous donne la taille des cristallites du graphite.

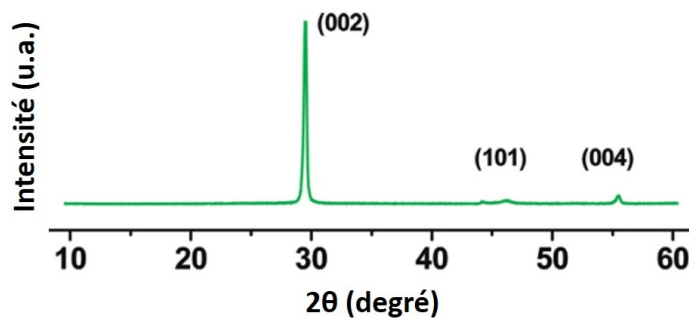


Figure 1.33: Diffractogramme du graphite. Adapté de [101].

La spectroscopie Raman peut elle aussi nous donner une information sur la taille des cristallites, d'après l'équation 1.7 [117]. La taille des cristallites du graphite est de l'ordre de 73 nm [118].

$$L_a = 2,4 * 10^{-10} * \lambda_{laser}^4 * \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1} \quad (1.7)$$

Avec λ_{laser} : Longueur d'onde du faisceau incident (en nm), I_D/I_G : Ratio d'intensité des pics D et G.

L'analyse Raman permet également d'obtenir des informations sur la structure moléculaire, la composition chimique et le type de phase en présence. Le spectre du graphite présente plusieurs pics caractéristiques (D, G, 2D) comme le montre la Figure 1.34.

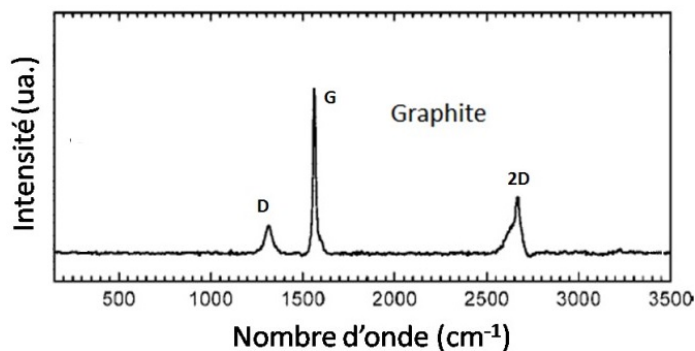


Figure 1.34: Spectre Raman du graphite. Adapté de [119].

Ces pics sont situés aux alentours de $1\,350\text{ cm}^{-1}$ (D), $1\,560\text{ cm}^{-1}$ (G) et $2\,700\text{ cm}^{-1}$ (2D).

La bande G est associée au mode de vibration E_{2g} doublement dégénéré, qui provient de la vibration dans le plan des carbones sp^2 [120]. La bande D, elle, est liée aux défauts dans le réseau sp^2 . Le graphite ne présentant que peu de défauts, son spectre présente une bande G très intense et une bande D de faible intensité. Quant à la bande 2D, elle provient du processus de diffusion Raman de deuxième ordre. Elle apparaît en raison du désordre dans l'arrangement atomique comme la présence de carbones sp^3 par exemple. On observe sur la Figure 1.35 que le spectre du graphite présente une bande 2D ayant deux composantes $2D_1$ et $2D_2$ [121,122].

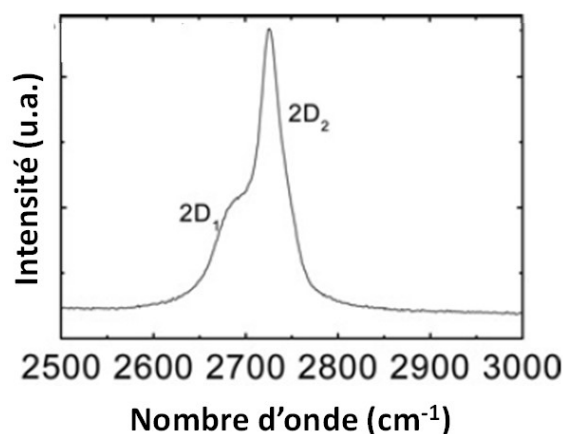


Figure 1.35: Spectre Raman de la bande 2D du graphite. Adapté de [123].

Enfin, le ratio entre l'intensité de la bande D et la bande G (I_D/I_G) aide à estimer le nombre de défauts dans la structure. Plus ce ratio est élevé, plus le nombre de défauts l'est également. Ainsi, la valeur de ce ratio nous informe de l'effet des différentes étapes de synthèse sur la structure des composés. Le graphite présente donc un ratio assez faible allant de 0,045-0,089 pour des graphites ayant très peu de défauts [124] à 0,78 pour des graphites en ayant plus [125].

En complément, l'analyse infrarouge permet d'obtenir des informations sur les fonctions présentes en surface des échantillons. Le spectre IR du graphite (Figure 1.36) est très simple, seules les liaisons C=C et O-H selon l'hydratation du graphite peuvent être distinguées.

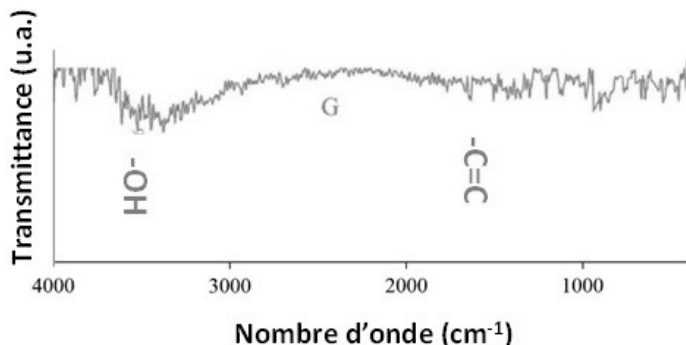


Figure 1.36: Spectre IR du graphite. Adapté de [125].

De plus, la spectrophotométrie X, qui est un outil comparable à la spectroscopie IR, permet d'obtenir des informations sur les liaisons entre les atomes, l'analyse du spectre du graphite (Figure 1.37) donne les mêmes conclusions que la spectroscopie IR, à savoir la présence de carbones sp², caractérisés par le pic à 285 eV.

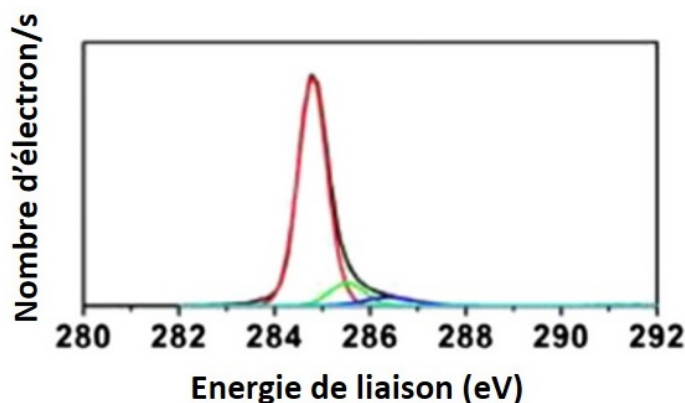


Figure 1.37: Spectre XPS du graphite [54].

Par ailleurs, le graphite possède une surface spécifique très faible, environ 2,5 m²/g. A noter qu'une grande surface spécifique est intéressante pour les applications liées notamment à l'énergie.

b) Oxyde de Graphite/ Oxyde de Graphène

L'oxyde de graphite est le dérivé du carbone obtenu lors de l'étape d'oxydation. De nombreuses fonctions oxygénées (alcools, époxydes, aldéhydes et carboxyliques) viennent s'incorporer entre les feuillets de carbone. L'oxyde de graphène comme dit précédemment est l'oxyde de graphite exfolié.

La microscopie reste à ce jour, l'outil indispensable pour observer des échantillons à l'échelle du micromètre.

Le MET, présente plusieurs modes d'imagerie permettant d'obtenir de nombreuses informations sur la structure et la composition d'un matériau. Étant donné que l'oxyde de graphène est un matériau d'épaisseur monoatomique, la microscopie électronique en transmission est un outil capable de mettre en image la structure atomique de ce matériau.

La Figure 1.38 présente une image MET de GO, on peut remarquer que le GO est amorphe d'après la figure de diffraction qui exhibe des cercles concentriques caractéristiques d'une phase amorphe. Ceci provient des nombreuses fonctions oxygénées incorporées, qui déstabilisent la structure cristalline du graphite initial.

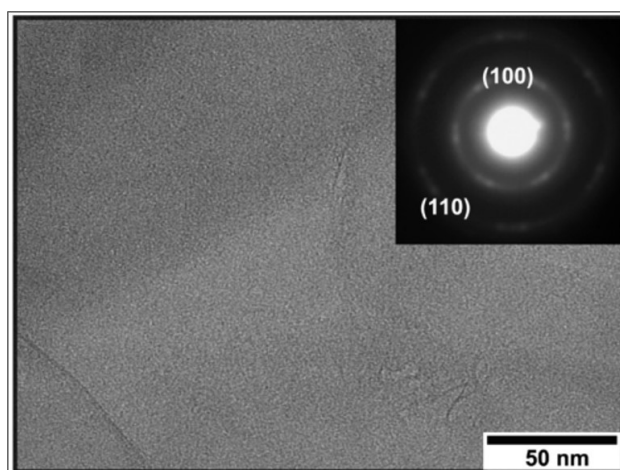


Figure 1.38: Image MET et figure de diffraction du GO [119].

L'oxyde de graphite une fois mis en solution, peut être exfolié en oxyde de graphène grâce aux fonctions oxygénées qui le rendent hydrophile. Les feuillets de GO sont alors indépendants les uns des autres. Une fois déposés sur une surface, les feuillets de GO forment des films fins (Figure 1.39a) [63]. Lorsque plusieurs couches de GO sont déposées, un film autosupporté peut alors être créé (Figure 1.39b).

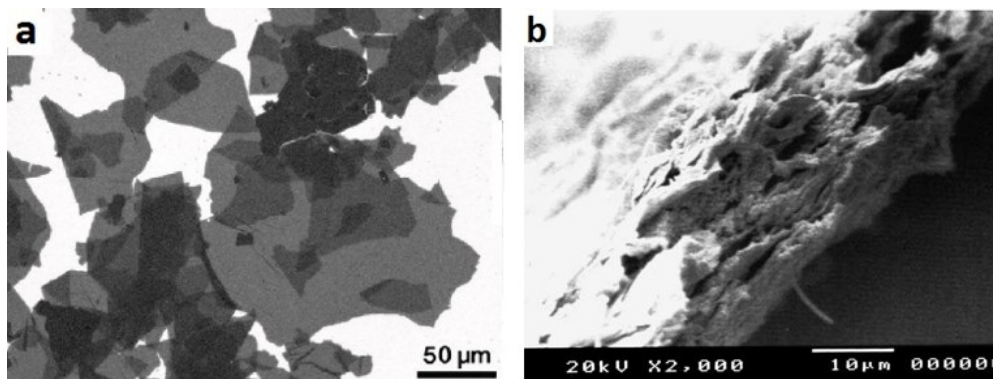


Figure 1.39: Feuillettes de GO déposés par drop casting sur Si/SiO₂ (a). [48], film de GO autosupporté, vue en coupe (b) [63].

Comme dit précédemment, les fonctions oxygénées incorporées sur la structure lamellaire du graphite augmentent la distance interréticulaire. Cette particularité se voit très nettement par analyse DRX (Figure 1.40a). Lorsque le graphite est oxydé, le pic à 26,4° du plan (002) du graphite disparaît et un nouveau apparaît entre 8° et 11° avec un espacement d'environ 8 Å sur le diffractogramme du GO. Cette augmentation de la distance interréticulaire provient de l'insertion de fonctions oxygénées, celles-ci contrebalançant les interactions de van der Waals et écartant ainsi les feuillets.

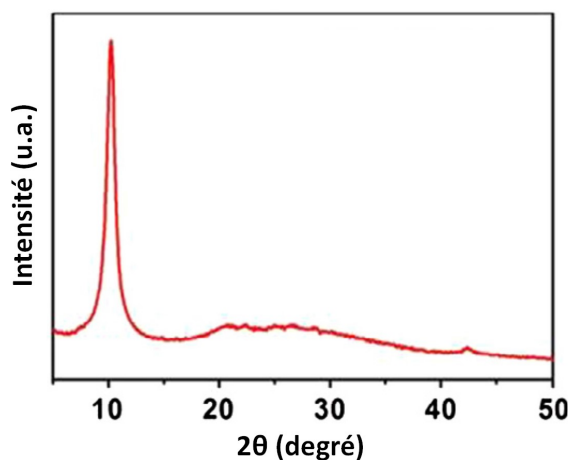


Figure 1.40: Diffractogramme du GO. Adapté de [54].

Le spectre Raman de l'oxyde de graphite présente les mêmes pics D et G que le graphite (Figure 1.41).

Cependant, la bande G est située à 1 598 cm⁻¹, contre 1 560 cm⁻¹ pour le graphite. Ce décalage provient de la présence de doubles liaisons isolées carbone-carbone qui résonnent à des fréquences plus élevées que la bande G du graphite. La bande D, elle, voit son intensité augmenter considérablement à 1 350 cm⁻¹, ce qui indique une réduction de la taille des domaines sp² dans le plan due à l'étape d'oxydation forte [120,125]. Cette bande D, qui est liée aux défauts dans le réseau sp², correspond au mode de vibration A_{1g} qui est associé aux

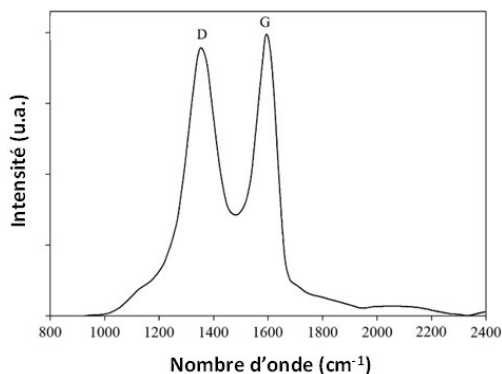


Figure 1.41: Spectre Raman de l'oxyde de graphite. Adapté de [125].

imperfections structurelles induites par l'insertion de groupes oxygénés sur la surface des feuillets de carbone [27]. Le rapport d'intensité des pics D et G, utilisé comme indicateur du désordre augmente significativement pour le GO en raison de la modification importante de structure provoquée par l'oxydation. Ce ratio est compris entre 0,89 et 1,01 selon le degré d'oxydation [124, 125].

De plus, comme vu précédemment, les analyses Raman permettent de calculer la taille des cristallites. Suite au traitement chimique du graphite, la taille des cristallites est considérablement réduite : 73 nm pour le graphite contre 15 nm pour l'oxyde de graphite [118].

Le spectre IR de l'oxyde de graphène comporte beaucoup plus de bandes d'absorption que le graphite, ceci est dû à l'incorporation de liaisons oxygénées dans la structure du graphite. L'analyse du spectre du GO (Figure 1.42), présente, plusieurs bandes d'absorption caractéristiques :

- Large bande d'absorption vers 3410cm^{-1} : vibration d'élongation du groupe OH,
- Pic vers 1710cm^{-1} : vibration d'élongation du groupement carbonyle C=O,
- Pic vers 1630cm^{-1} : double liaison C=C aromatique,
- Pic à 1190cm^{-1} : liaison époxyde C-O.

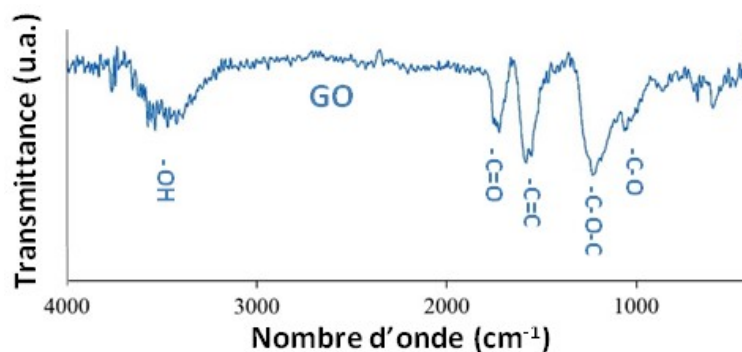


Figure 1.42: Spectre IR du GO via la méthode Hummers. Adapté de [125].

La spectroscopie UV donne, quant à elle, des informations sur l'état des liaisons carbone-carbone. Le spectre UV (Figure 1.43) de l'oxyde de graphène présente un pic d'absorption vers 238 nm avec un épaulement vers 327 nm, correspondant respectivement à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de la liaison aromatique C=C et à la transition $n \rightarrow \pi^*$ de la liaison C=O.

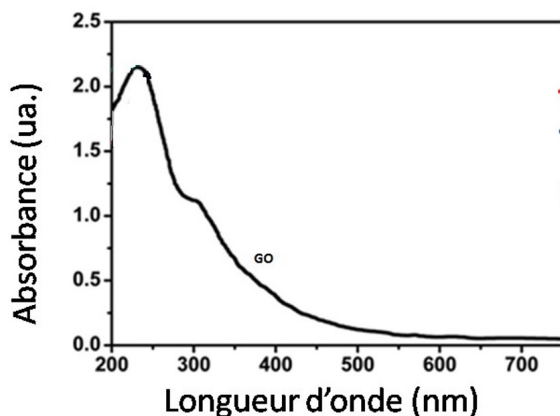


Figure 1.43: Spectre UV du GO. Adapté de [84].

Pour aller plus loin dans l'analyse structurale de l'oxyde de graphite, l'analyse XPS permet d'identifier et quantifier les groupements fonctionnels présents sur la structure. Le spectre du GO présente un large pic vers 285 eV. Ce pic peut être déconvolué pour identifier et quantifier les différentes liaisons chimiques. On remarque sur la figure 1.44 que ce pic se compose en réalité de plusieurs pics de liaisons confondus. Une part importante du pic provient de la liaison C-C, une autre de la liaison C-O et enfin une dernière moins importante, des liaisons C=O.

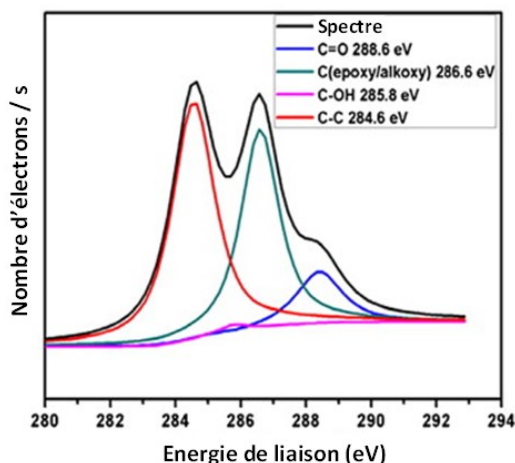


Figure 1.44: Spectre XPS du GO et déconvolutions. Adapté de [126].

Par ailleurs, le GO, compte tenu de l'augmentation de la distance interréticulaire due aux fonctions oxygénées, possède une surface spécifique plus importante (30 m²/g [125]) que le graphite qui est de quelques m²/g. Concernant la structure du GO, Boehm et al. [127] furent les premiers à en proposer une en 1969 (Figure 1.45).

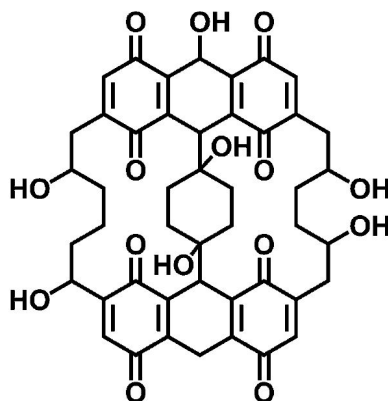


Figure 1.45: Structure du GO proposée par Boehm et al. [128].

Ces mêmes auteurs ont également instauré le ratio C/O pour définir la structure de l'oxyde de graphite [129]. Ce rapport permet de connaître l'état global d'oxydation du graphite. Il a depuis été repris par de nombreux chercheurs comme outil de comparaison. Pour cela, une analyse élémentaire du composé permet de déterminer les proportions d'atomes de chaque élément chimique dans le matériau. Les ratios C/O obtenus par les diverses méthodes de synthèse de l'oxyde de graphite varient de 1,8 à 2,9 [87] avec une moyenne aux alentours de 2 [57]. Le Tableau 1.7 propose une liste non exhaustive des ratios C/O obtenus selon les méthodes utilisées.

Tableau 1.7: Ratios C/O trouvés dans les différentes publications scientifiques.

Rapport C/O	Méthodes utilisées	Réf
2,25	Méthode Hummers	[44]
2,89	Méthode Staudenmaier	
2,78	Méthode Hummers	[129]
2,00	Méthode Hummers	[124]
1,80	Méthode Hummers	[130]
2,90	Méthode Brodie	
2,33	Méthode Hummers modifiée	[54]
2,22	Méthode Marcano	[48]
2,36	Méthode Hummers modifiée	[49]

Enfin, les fonctions oxygénées ajoutées sur la structure du graphite sont thermolabiles, c'est à dire qu'elles se décomposent facilement avec la chaleur. L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet une caractérisation globale des échantillons et donne dans le cas du GO une indication supplémentaire sur son état d'oxydation. La Figure 1.46 présente la courbe ATG du GO. On remarque sur celle-ci que le GO subit deux pertes de masse importantes : la première vers 200°C et la seconde au-dessus de 500°C. Ces deux pertes de masse correspondent à la décomposition des fonctions oxygénées labiles pour la première et à celle du carbone en CO₂ pour la seconde [119].

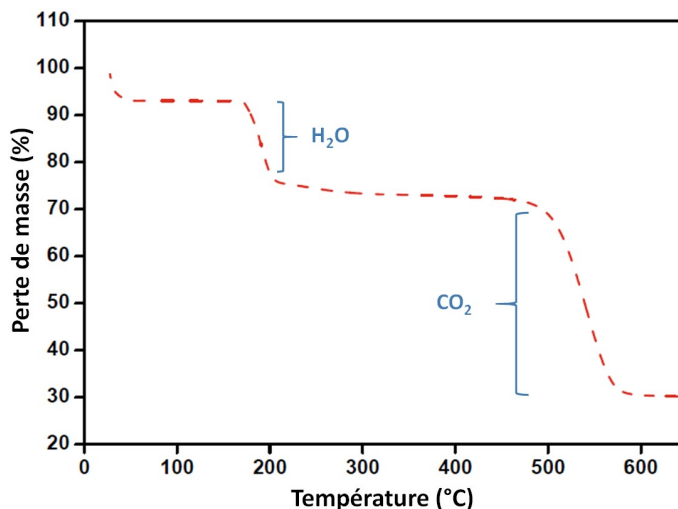


Figure 1.46: Thermogramme ATG du GO. Adapté de [86].

c) Oxyde de Graphène réduit

L'oxyde de graphène réduit, est le composé issu comme son nom l'indique de la réduction de l'oxyde de graphène. En effet, pour obtenir un composé possédant des caractéristiques chimiques et physiques proches de celles du graphène, il convient d'éliminer les fonctions oxygénées préalablement incorporées à la structure. Cette réduction peut se faire de différentes manières : chimiques, électrochimiques et thermiques.

La caractérisation chimique et physique de ce composé final est déterminante en vue de l'optimisation de ses propriétés pour diverses applications (stockage de l'énergie, réalisation de capteurs chimiques, etc.).

D'un point de vue macroscopique, le RGO se compose de minces feuillets agglomérés. Bien que cette agglomération entraîne la coalescence partielle des feuillets, cette structure en trois dimensions présente une grande surface disponible [66] (Figure 1.47).

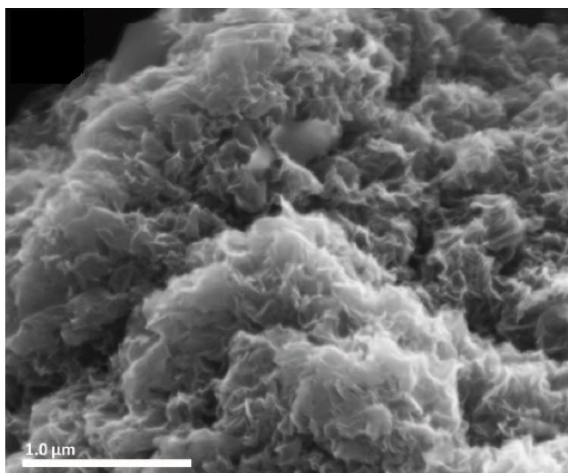
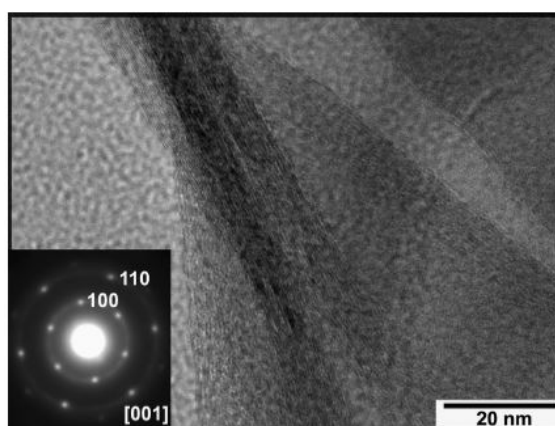


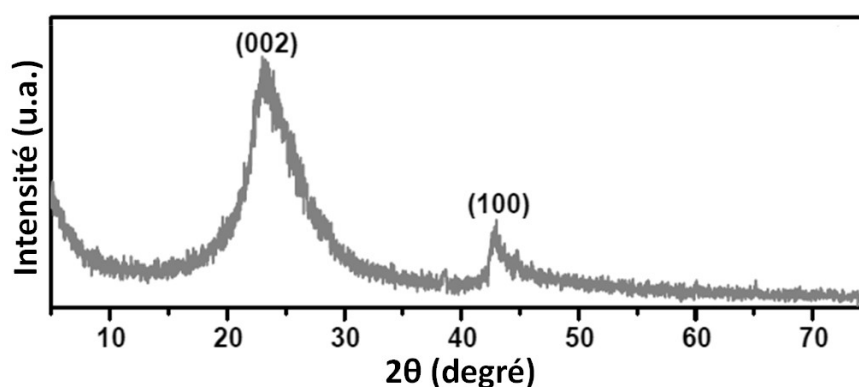
Figure 1.47: Image MEB de RGO. Adapté de [16].

Expérimentalement, les mesures d'adsorption/désorption de gaz par la méthode BET donnent des valeurs de surface spécifique relativement élevées, se situant entre 705 et 925 m²/g [16, 131] mais nettement inférieures à la valeur théorique de 2 630 m²/g [23]. Néanmoins, ces mesures BET confirment les conclusions faites sur les images MEB.

Alors que la structure du RGO par image MET semble identique au GO (Figure 1.48), on remarque que sur la figure de diffraction, le RGO possède une structure cristalline caractérisée par les différents points diffractés des plans cristallins. Cela provient de l'élimination des fonctions oxygénées qui perturbaient le réseau.



L'élimination des fonctions oxygénées sur les feuillets de carbone restaure en partie le réseau sp². Cependant, l'oxydation préalable permet de laisser indépendants les feuillets de carbone les uns des autres. Ainsi, l'analyse DRX (Figure 1.49) montre la disparition du pic du plan (002) à $2\theta = 8-11^\circ$ et sa présence, de nouveau, aux alentours de 26° .



L'analyse Raman du RGO (Figure 1.50) révèle l'augmentation importante de l'intensité de la bande D, provoquée par l'apparition de nombreux défauts dans la structure résultant de la réduction, ainsi que le décalage de la bande G à 1 595 cm⁻¹ (contre 1 598 cm⁻¹ pour le GO et 1 560 cm⁻¹ pour le graphite). Ceci montre que la structure graphitique n'est que

partiellement restaurée [101, 132]. Enfin, la bande 2D présente sur ce spectre est beaucoup moins bien définie que celle du graphite. Cette bande 2D est caractéristique d'un graphène ayant une structure multicouche [123, 133].

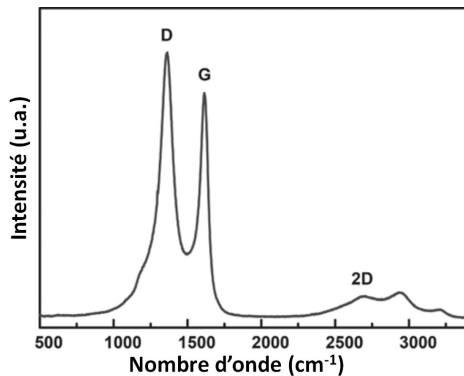


Figure 1.50: Spectre Raman de CRGO. Adapté de [92].

En effet, l'augmentation du nombre de couches diminue l'intensité relative de la bande 2D (Figure 1.51). Au-delà de 5 couches, il est difficile de distinguer le spectre du graphène de celui du graphite par la bande 2D. L'observation de cette bande est donc très utile pour caractériser la formation des feuillets de graphène [123].

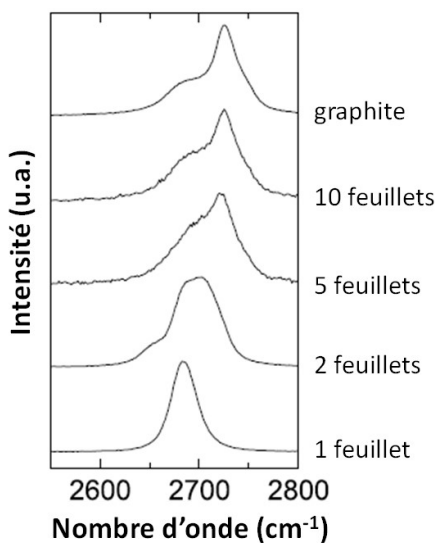


Figure 1.51: Spectres Raman de la bande 2D du graphite et du graphène mono et multicouche. Adapté de [132].

L'analyse IR permet de mesurer la qualité de la réduction, par l'observation de la diminution ou de la disparition des bandes de vibration des liaisons oxygénées. La Figure 1.52 montre l'efficacité de la réduction électrochimique au cours du temps. La majorité des bandes d'absorption des fonctions oxygénées disparaissent au fur et à mesure de la réduction.

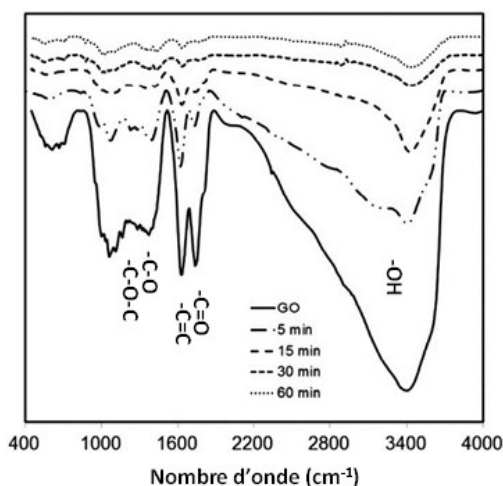


Figure 1.52: Spectre FT-IR du GO subissant une réduction en ERGO en fonction du temps [102].

De la même manière, le spectre UV tend aux mêmes conclusions (Figure 1.53). Après réduction, les pics d'absorption sont déplacés de 238 vers 265/285 nm (vers le visible) ce qui indique que les liaisons conjuguées sont rétablies en grande partie [125, 126].

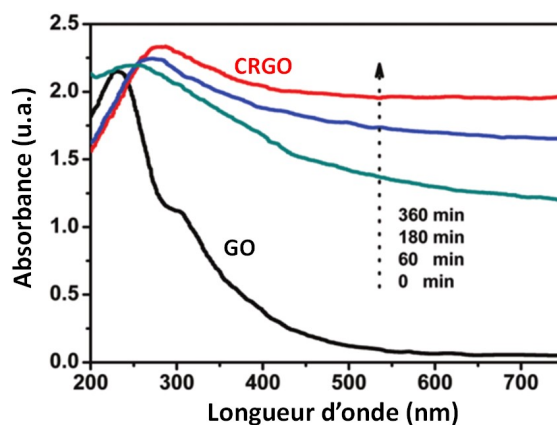


Figure 1.53: Spectres UV de la réduction du GO en CRGO au cours du temps. Adapté de [101].

Enfin, l'élimination des fonctions oxygénées redonne au RGO sa stabilité thermique. L'analyse thermogravimétrique (Figure 1.54) montre un RGO stable thermiquement, la perte de masse occasionnée au cours de l'élévation de température est liée à l'élimination des dernières fonctions oxygénées résiduelles du composé.

Par ailleurs, l'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique permet notamment d'étudier la résistance du matériau aux transferts de charge (R_{ct}). Les résistances

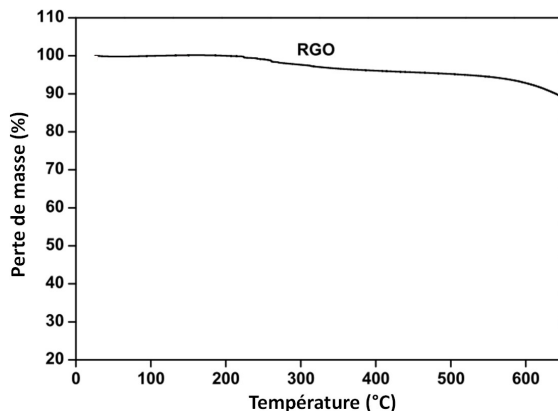


Figure 1.54: Thermogramme d'ATG de RGO. Adapté de [86].

de transfert de charge correspondent au diamètre des demi-cercles du diagramme de Nyquist obtenus lors des mesures par spectrométrie d'impédance électrochimique (Figure 1.55).

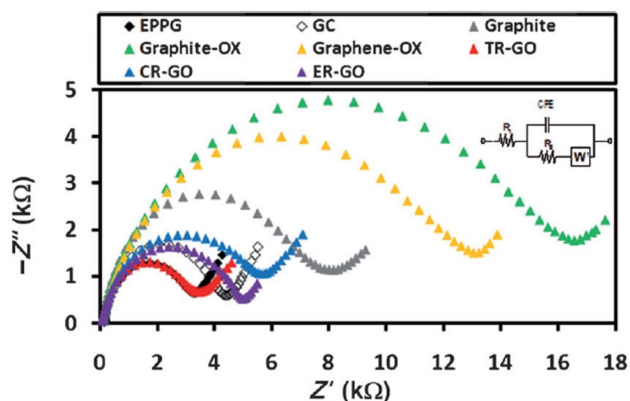


Figure 1.55: Spectres d'impédance des différents composés : GO (vert), GO*(jaune) CRGO (bleu), ERGO (violet) et TRGO (rouge) [118].

Cette étude [118] sur les différents matériaux obtenus lors des différentes étapes de la synthèse du RGO par traitements chimique, électrochimique et thermique de l'oxyde de graphène a donné les résultats présentés dans le Tableau 1.8.

Tableau 1.8: Mesure des résistances des différents composés (GO, GO*, CRGO, ERGO et TRGO) en fonction du ratio C/O.

	GO	GO*	CRGO (chimique)	ERGO (électrochimique)	TRGO (thermique)
R_{ct} ($k\Omega$)	14,72	11,75	5,78	4,71	3,05
C/O	1,9	2,8	2,9	5,1	23,3

La résistance augmente en fonction du nombre d'oxygènes incorporés dans la structure. Plus le ratio C/O est faible, plus la résistance est élevée. Ces valeurs montrent que la réduction thermique est aujourd'hui la méthode qui permet d'obtenir un RGO très

conducteur. Cependant, cette méthode est également celle qui génère le plus de défauts dans la structure carbonée par élimination de CO_2 et dégradation de la structure.

Par ailleurs, il a été montré que la conductivité du RGO peut varier de 0,05 à 500 S/cm selon le degré de réduction (ratio entre carbone graphitique sp^2 et carbone sp^3). Les études indiquent que la conductivité peut être améliorée d'environ 10 ordres de grandeur en augmentant le ratio de carbone graphitique selon les procédés d'oxydation et de réduction utilisés. Une conductivité de plus de 300 S/cm a été mesurée sur un échantillon réduit par réduction chimique suivie d'une réduction thermique [134].

Chapitre 2

L'oxyde de graphite/graphène

L'état de l'art réalisé précédemment a montré que la synthèse de l'oxyde de graphite/graphène par voie chimique est la première étape pour obtenir de l'oxyde de graphène réduit, matériau possédant des caractéristiques proches de celles du graphène et qui est potentiellement industrialisable à moindre coût. Nous allons donc étudier dans cette partie cette voie de synthèse.

2.1 Les graphites précurseurs

Pour cette étude, deux graphites ont été testés : un graphite synthétique sous forme de poudre provenant de chez Sigma Aldrich et un graphite minéral sous forme de flocon provenant de chez Graftech.

Ces graphites utilisés pour les synthèses sont analysés afin de connaître leur morphologie par : microscopie à balayage, diffraction des rayons X et adsorption/désorption d'azote et leur structure chimique par : analyse dispersive en énergie EDX, analyses élémentaires carbone, oxygène et hydrogène, spectroscopies Raman et IR et analyse thermogravimétrique.

L'ensemble de ces analyses permettra une comparaison de l'évolution de la structure chimique et morphologique des graphites au cours du processus de transformation en RGO, ceci dans le but d'obtenir un oxyde de graphène réduit dont les caractéristiques seront optimisées (surface spécifique, conductivité électrique) pour la réalisation d'un supercondensateur performant.

2.1.1 Morphologie des graphites

a) Microscopie à balayage

Les Figures 2.1 et 2.2 présentent les images MEB des deux graphites. La Figure 2.1 présente les images MEB du graphite Sigma Aldrich, dont la granulométrie annoncée est de $150\ \mu\text{m}$ maximum. La Figure 2.1a montre des agrégats de diverses tailles dont la forme n'est pas plane, la plus grosse particule présente sur cette image, mesure effectivement moins de $150\ \mu\text{m}$. Sous un plus fort grossissement (Figure 2.1b), les particules semblent formées par un enchevêtrement de nombreux petits feuillets qui s'entremêlent les uns aux autres dans une structure à trois dimensions.

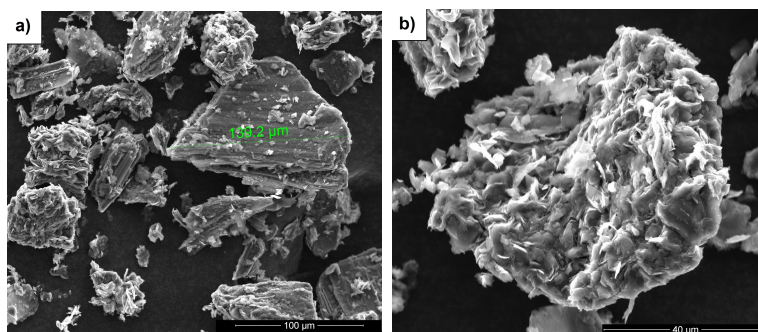


Figure 2.1: Images MEB du graphite Sigma grossissement 1013 fois (a) et grossissement 3229 fois (b).

La Figure 2.2 présente celles du graphite Graftech, les particules ressemblent à des flocons plats de différentes tailles, allant de quelques μm à environ $250 \mu\text{m}$ (Figure 2.2a). Sous un plus fort grossissement, les flocons de carbone paraissent lamellaires et composés de plusieurs feuillets parallèles (Figure 2.2b).

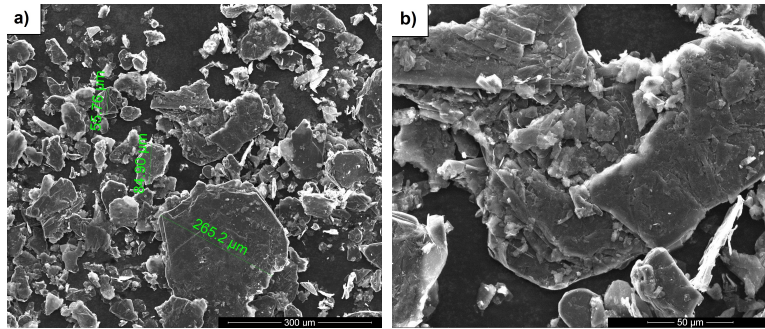


Figure 2.2: Images MEB du graphite Graftech grossissement 380 fois (a) et grossissement 1331 fois (b).

b) Diffraction des rayons X

La structure cristallographique des deux graphites a également été analysée par diffraction des rayons X. La Figure 2.3 présente les diffractogrammes des deux graphites, ils semblent identiques à première vue. Cependant, un léger décalage significatif au niveau du pic à 26° est visible. Ce pic pour le graphite Graftech est identifié à $26,61^\circ$ et correspond à la diffraction du plan (111) de la structure rhomboédrique alors que pour le graphite Sigma, il est identifié à $26,49^\circ$ et correspond à la diffraction du plan (002) de la structure hexagonale compacte.

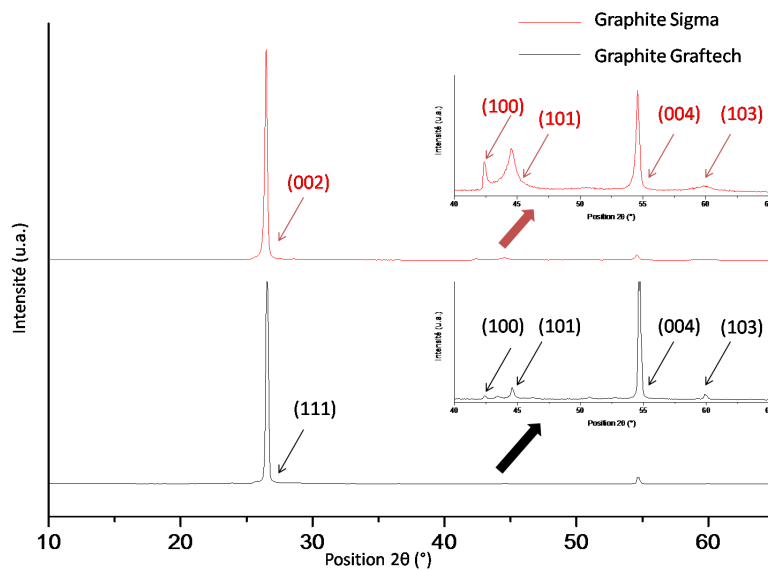


Figure 2.3: Diffractogrammes des deux graphites.

De plus, on note également une légère différence au niveau des pics vers 45° (Figure 2.4).

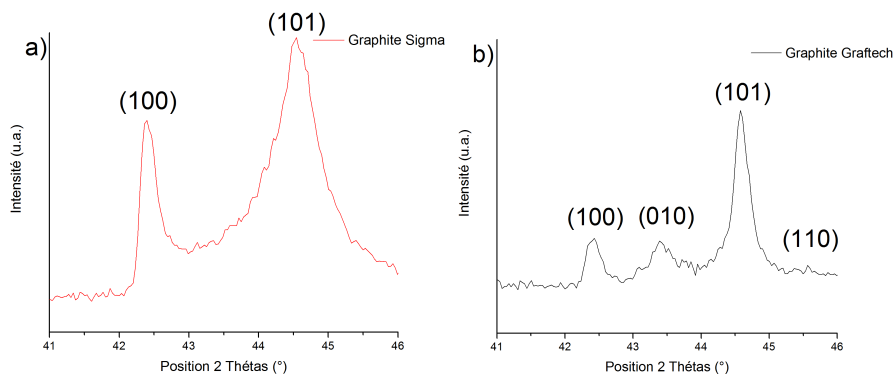


Figure 2.4: Focus sur la zone des 45° du graphite Sigma (a) et du graphite Graftech (b).

En effet, deux pics seulement sont visibles sur le diffractogramme du graphite Sigma alors que le diffractogramme du graphite Graftech présente quatre pics. Pour le graphite Sigma, seuls les pics à $42,35^\circ$ et $44,58^\circ$ de la structure hexagonale compacte sont présents. En ce qui concerne le graphite Graftech, le premier et le troisième pic à $42,38^\circ$ et $44,56^\circ$ correspondent à la diffraction des plans (100) et (101) de la structure hexagonale compacte, alors que le deuxième et le dernier pic à $43,40^\circ$ et $46,21^\circ$ correspondent, eux, à la diffraction des plans (010) et (110) de la structure rhomboédrique. Ainsi, on peut conclure que le graphite Sigma est composé d'une seule structure : hexagonale compacte, tandis que le graphite Graftech présente deux structures cristallines : rhomboédrique et hexagonale compacte. Le graphite Sigma est donc plus pur d'un point de vue cristallographique.

Pour finir, il est possible de calculer la taille des cristallites en utilisant la formule de Scherrer 1.6 de l'état de l'art. En utilisant la largeur à mi-hauteur des pics des plans (002) et (100), nous pouvons obtenir respectivement les longueurs L_c correspondant à la distance entre deux plans graphitiques et L_a correspondant à la distance entre les atomes dans le plan. Les calculs ont donné les résultats suivants :

- $L_a = 31$ nm et $L_c = 43$ nm pour le graphite Graftech,
- $L_a = 29$ nm et $L_c = 23$ nm pour le graphite Sigma.

La valeur L_c du graphite Graftech doit toutefois être considérée avec précaution, compte tenu du couplage qu'il peut y avoir entre le pic à $26,61^\circ$ de la structure rhomboédrique et celui à $26,49^\circ$ de la structure hexagonale compacte.

2.1.2 Structure chimique

a) Analyses EDX

Une analyse EDX lors de l'imagerie MEB a également été réalisée afin d'obtenir une première information sur la composition chimique des deux échantillons de graphite. Le Tableau 2.1 présente les pourcentages massiques moyens en éléments chimiques obtenus par

analyse EDX de 10 spectres du graphite Graftech effectué à 5 KeV. Une teneur en carbone de plus de 86% est observée. La teneur en oxygène est de 3,89%. Cependant, plusieurs autres impuretés ont été décelées en petite quantité : fluor, aluminium, silicium, soufre, chlore, fer, potassium, calcium...

Tableau 2.1: Analyses EDX du graphite Graftech à 5 KeV.

Éléments	C	O	Al	Ca	Cu	Cl	F	Fe
% Massiques	86,26	3,89	1,14	0,31	0,05	0,48	1,19	0,51
Éléments	K	Na	Ni	Mo	Mg	Si	S	V
% Massiques	2,28	0,09	1,20	0,68	0,39	0,18	0,94	0,42

La moyenne de trois analyses EDX à 5 KeV du graphite Sigma est présentée en Tableau 2.2. Une teneur massique plus importante en carbone est observée ($\approx 96\%$). La seule impureté décelée est de l'oxygène, à hauteur de 3,76%. Cet oxygène provient certainement de l'humidité résiduelle dans l'échantillon.

Tableau 2.2: Analyses EDX du graphite Sigma à 5 KeV.

Éléments	C	O
% Massiques	96,23	3,76

L'analyse EDX bien que semi-quantitative donne un premier aperçu sur la pureté chimique des deux échantillons. Les pourcentages obtenus dépendent de la tension d'utilisation et de la profondeur d'analyse. Cependant l'ensemble des analyses révèlent une pureté supérieure pour l'échantillon Sigma.

b) Analyses élémentaires

En parallèle, une analyse élémentaire a été réalisée sur les deux graphites précurseurs afin de corroborer les résultats obtenus par analyse EDX. Le Tableau 2.3 présente la teneur massique en carbone et oxygène des deux graphites.

Tableau 2.3: Analyses élémentaires des deux graphites.

Origine des graphites	%C	%O
graphite Sigma	97,43	1,76
graphite Graftech	83,31	1,85

Le graphite Sigma présente un taux de carbone de 97,43% alors que celui du graphite Graftech est plus faible (83,31%). Pour l'oxygène, les valeurs obtenues sont de 1,76% pour le graphite Sigma et 1,85% pour le graphite Graftech. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que l'analyse EDX réalisée sur les mêmes échantillons. Ces résultats confirment bien la tendance suggérée par l'analyse EDX : le graphite Sigma est pur chimiquement alors que le graphite Graftech contient des impuretés. Les variations de valeurs obtenues entre analyses EDX et analyses élémentaires peuvent s'expliquer par le caractère semi-quantitatif de l'analyse EDX.

c) Spectroscopies Raman et IR

La spectroscopie Raman est un outil largement utilisé pour l'analyse de matériaux carbonés. Elle permet de déterminer la structure externe d'un matériau et elle est très précise avec une résolution de 1 micron. L'évolution des spectres Raman des graphites au cours de leur transformation donnera des indications importantes sur l'efficacité des réactions d'oxydation et de réduction. La Figure 2.5 présente les spectres Raman des deux graphites. Ils présentent tous deux les bandes caractéristiques D, G et 2D du graphite (cf. chapitre 1.5.1 Caractérisation du graphite de la partie 1 : État de l'art). Les bandes D se situent à $1\,355\text{ cm}^{-1}$ pour le graphite Graftech et $1\,352\text{ cm}^{-1}$ pour le graphite Sigma. La bande G, quant à elle, se situe à $1\,582\text{ cm}^{-1}$ pour les deux graphites. Enfin, la bande 2D se situe à $2\,723\text{ cm}^{-1}$ pour le graphite Graftech et $2\,717\text{ cm}^{-1}$ pour le graphite Sigma. La principale différence entre ces spectres Raman se situe au niveau du ratio I_D/I_G . Ce ratio est de 0,21 pour le graphite Graftech et 0,08 pour le graphite Sigma. Rappelons que le ratio I_D/I_G est un indicateur du désordre dans la structure graphitique. Le graphite Graftech qui contient deux phases cristallines présente nécessairement donc plus de défauts de structure (et donc un ratio I_D/I_G plus élevé) que le graphite Sigma, qui lui est monophasique.

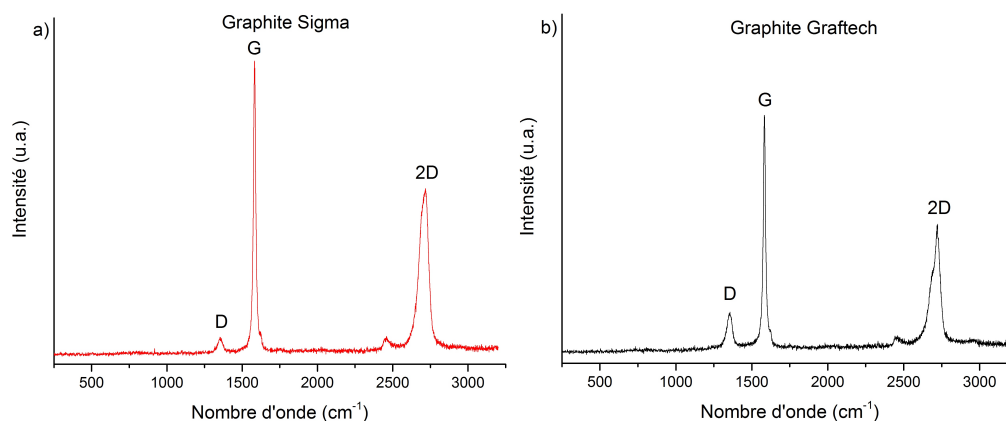


Figure 2.5: Spectres Raman du graphite Sigma (a) et du graphite Graftech (b).

De plus, il est possible d'extraire la distance moyenne entre deux défauts en utilisant la formule 1.7 de l'état de l'art. Sachant que la longueur d'onde du laser utilisé lors des analyses est de 532 nm, le calcul de la distance moyenne entre deux défauts L_D a donné :

- $L_D = 91\text{ nm}$ pour le graphite Graftech,
- $L_D = 240\text{ nm}$ pour le graphite Sigma.

Comme escompté, ces valeurs chiffrées nous donnent une référence concernant le degré d'ordre des structures graphitiques, et seront par la suite comparées avec celui des autres matériaux synthétisés (GO, RGO).

La spectroscopie IR, elle, permet d'identifier les liaisons chimiques présentes à la surface d'un matériau. L'analyse du spectre IR des matériaux précurseurs et synthétisés permet

d'identifier la formation de fonctions chimiques sur la structure carbonée. La Figure 2.6 présente les spectres IR des graphites Sigma et Graftech.

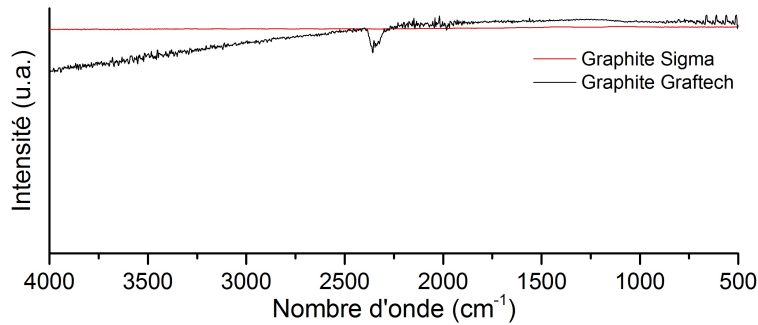


Figure 2.6: Spectres IR des graphites Sigma et du graphite Graftech.

La spectroscopie infrarouge ne montre pas de différence significative entre les deux graphites. En effet, les graphites ne possèdent pas de liaisons qui vibrent dans la zone infrarouge. Les deux spectres ne présentent pas de bande d'absorption, seulement un petit pic à environ 2450 cm^{-1} correspondant à la vibration du CO_2 présent dans l'atmosphère lors de l'analyse du second échantillon.

d) Analyses thermiques

L'analyse thermogravimétrique des graphites précurseurs a également été réalisée afin d'identifier les évolutions des caractéristiques thermiques des matériaux au cours des différentes synthèses (températures de dégradation, humidité absorbée). La Figure 2.7 présente les thermogrammes des deux graphites. On remarque sur ceux-ci que les deux graphites sont très stables thermiquement. Le thermogramme du graphite Sigma (Figure 2.7a) présente une légère perte de masse linéaire de 2%. Le thermogramme du graphite Graftech (Figure 2.7b) présente quant à lui une perte inférieure à 1% au cours du processus.

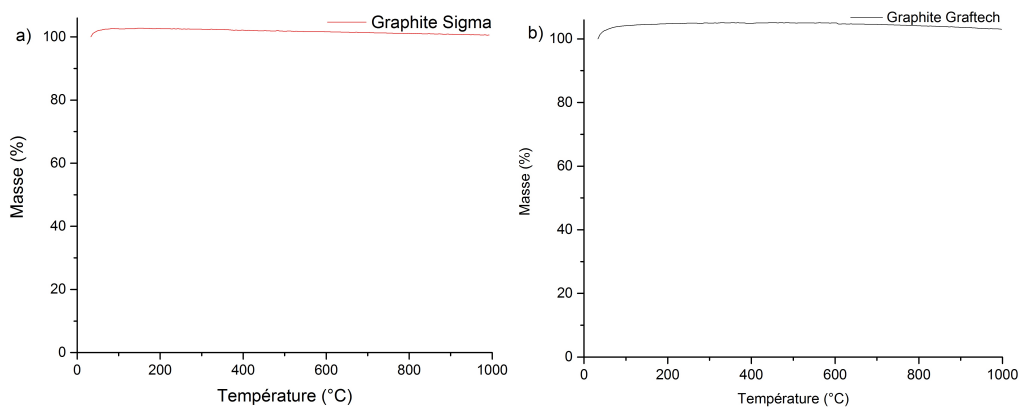


Figure 2.7: Thermogrammes du graphite Sigma (a) et du graphite Graftech (b).

e) Analyse par adsorption/désorption d'azote

L'analyse par adsorption/désorption d'azote permet d'obtenir la surface spécifique d'un matériau (en m^2/g). Dans le cadre de cette étude, l'oxyde de graphène réduit, matériau qui est synthétisé par voie chimique à partir du graphite, est destiné à réaliser un supercondensateur. Comme nous le verrons dans le chapitre 4, plus la surface spécifique développée par le matériau d'électrode est importante, plus le supercondensateur est performant. Ainsi, l'analyse de la surface spécifique des différents matériaux au cours du processus de transformation permettra de déceler les voies de synthèse produisant le matériau ayant la plus grande surface spécifique, idéale pour le supercondensateur.

La Figure 2.8 présente les isothermes des deux graphites analysés. L'exploitation de la portion de droite pour des valeurs de P/P_0 comprises entre 0,05 et 0,8 à l'adsorption par la méthode BET permet de déterminer la surface spécifique de chaque échantillon. De plus, la forme de l'isotherme d'adsorption nous donne une indication sur le comportement vis à vis de l'adsorbat et informe sur sa structure poreuse (cf. annexe B).

Les deux graphites présentent des courbes d'adsorption de type III avec une hystérèse pour la courbe de désorption de type H3. Ces isothermes correspondent à des solides non poreux, caractéristiques de faibles interactions adsorbat/adsorbant. L'hystérèse de type H3 est caractérisée par une absence de plateau en fin d'adsorption. On obtient ce type d'hystérèse pour des matériaux en forme de plaquette. Ces courbes d'adsorption sont donc cohérentes avec la structure lamellaire connue du graphite.

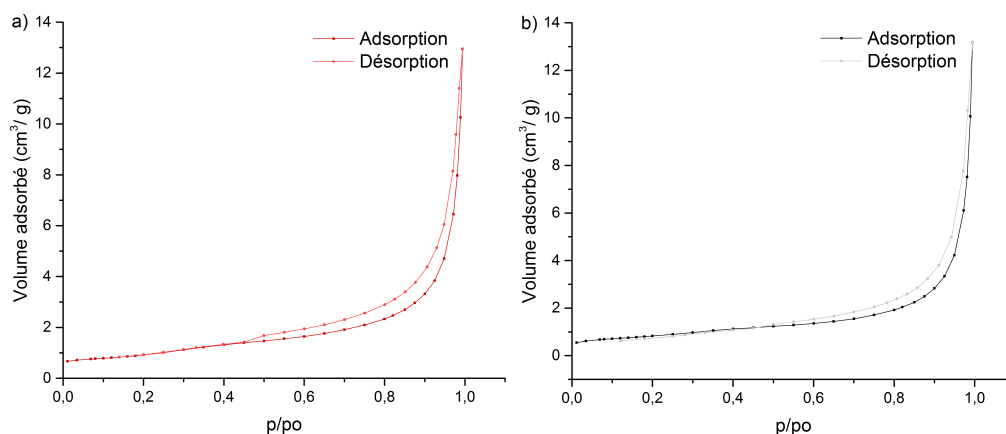


Figure 2.8: Isothermes du graphite Sigma (a) et du graphite Graftech (b).

Le calcul de surface BET selon ces deux isothermes a donné les valeurs suivantes :

- 2,9 m^2/g pour le graphite Sigma,
- 3,2 m^2/g pour le graphite Graftech.

Les deux graphites ont une surface spécifique très faible.

2.1.3 Conclusion

Les deux graphites sont très différents. Le Tableau 2.4 résume leurs caractéristiques.

Tableau 2.4: Caractéristiques morphologique, chimique et structurelle des deux graphites.

Caractéristiques	graphite Sigma	graphite Graftech
Taille des particules	< 150 μm	< 300 μm
Forme des particules	Particules rondes (agrégats)	Particules planes (lamellaires)
Structure cristallographique	Monophasique : Hexagonale compacte	Biphasique : Rhomboédrique & hexagonale compacte
Caractéristique thermique	Stable (pertes <2%)	Stable (pertes <1%)
Taille des cristallites	L_a : 29 nm L_c : 23 nm	L_a : 31 nm L_c : 43 nm
Impuretés chimiques	Aucune	Nombreuses
Ratio I_D/I_G	0,08	0,21
Surface spécifique	2,9 m^2/g	3,2 m^2/g

2.2 Synthèse de l'oxyde de graphite/graphène

Il existe de nombreuses méthodes pour synthétiser l'oxyde de graphite comme discuté dans l'État de l'art (chapitre 1). La voie de synthèse proposée par Hummers et Offeman [44] est aujourd'hui la méthode de base la plus utilisée pour cette synthèse. Cependant, elle possède quelques défauts, c'est pourquoi cette méthode a été améliorée par divers auteurs [48, 49]. Un bref rappel sur les différentes méthodes de synthèse existantes est réalisé dans cette section, puis les choix de synthèse utilisés pour cette étude seront explicités.

2.2.1 Synthèses chimiques

a) Méthode Hummers originale

La voie de synthèse proposée par Hummers et Offeman [44] qui utilise du permanganate de potassium en lieu et place du chlorate de potassium proposé dans la méthode de Brodie [46] permet d'éviter le relargage d'un gaz explosif : le dioxyde de chlore. Enfin, l'utilisation de nitrate de sodium à la place de l'acide nitrique permet d'éviter la formation d'un brouillard acide. En effet, le nitrate de sodium réagit avec l'acide sulfurique pour fabriquer *in situ* de l'acide nitrique. Ces divers avantages ont fait de la méthode Hummers, la méthode de synthèse la plus répandue et étudiée.

b) Méthode Hummers modifiée

La méthode Hummers originale décrite dans le paragraphe précédent présente cependant deux défauts majeurs : le relargage de NO_x et la présence d'ions résiduels difficiles à éliminer

comme Na^+ et NO_3^- . Ces deux défauts augmentent considérablement le coût environnemental et la nocuité de cette synthèse. Chen et al. [49] ont supposé que l'utilisation du permanganate de potassium en excès en milieu acide sulfurique concentré, pouvait remplacer le rôle d'oxydant de l'acide nitrique (créé *in situ* par le nitrate de sodium) et permettait une intercalation complète des ions sulfate et/ou hydrogénosulfate dans le graphite assurant une pénétration efficace des ions permanganate excédentaires dans les couches de graphite et donc l'oxydation. En conséquence, le nitrate de sodium devient inutile dans la synthèse de GO. L'oxyde de graphite/graphène peut donc être produit en utilisant cette méthode Hummers modifiée sans nitrate de sodium.

c) Méthode Marcano

Récemment, Marcano et al. [48] ont déclaré avoir synthétisé des nanotubes d'oxyde de graphène à partir de nanotubes de carbone par un traitement oxydant (KMnO_4) en milieu acide (mélange H_2SO_4 et H_3PO_4). Ces nanotubes de graphène possèdent une structure graphitique intacte. Ils ont émis l'hypothèse que cette procédure d'oxydation pouvait aussi être utilisée pour préparer du GO et ont donc synthétisé un GO présentant moins de défauts dans sa structure que celui préparé par la méthode Hummers.

Les modes opératoires des différentes synthèses sont présentés Annexe D et les conditions expérimentales ainsi que les avantages et inconvénients de chaque méthode sont résumés dans le Tableau 2.5.

Tableau 2.5: Conditions expérimentales, avantages et inconvénients des méthodes de synthèse.

	Méthode (Hummers)	Méthode (Hummers modifiée)	Méthode (Marcano)
Ratio KMnO_4/graphite	3+0,5 NaNO_2	3	6
Quantité d'acide	2,3L H_2SO_4	360mL H_2SO_4	360mL H_2SO_4 40mL H_3PO_4
Temps de chauffage (h)	0,25 0,50	0,25 0,50	12
Température de chauffage(°C)	35 98	35 95	50
Ajout d'eau : Pendant la réaction En fin de réaction	4,7L 14L	150mL 500mL	400mL
Avantages	Évite ClO_2 & HNO_3	Évite NO_X NO_3^-	Évite NO_X & NO_3^-
Inconvénients	Forme NO_X & NO_3^-	Reproductibilité limitée	Temps de réaction important

2.2.2 Conditions réactionnelles des méthodes de synthèse

Étant donné les inconvénients majeurs de la méthode Hummers de 1958 cités précédemment, les synthèses du GO dans le cadre de cette thèse ont donc été réalisées selon les méthodes Hummers modifiée de Chen et al. [49] et Marcano et al. [48] Pour éviter des étapes de purification fastidieuses qui permettent d'éliminer les particules non oxydées lors de la synthèse par la méthode Hummers modifiée, le ratio massique KMnO_4 /graphite a été élevé à 10 pour obtenir une oxydation complète du GO (le ratio étant de 3 dans la méthode Hummers modifiée de Chen et al. [49]). Le protocole de purification par filtration et lavage sur Büchner a été étudié, dans le but de réduire le temps opératoire. Enfin, le mélange $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ a été utilisé pour cette méthode, afin de ne pas ajouter un paramètre différent supplémentaire. De plus, une étude sur les quantités d'acides utilisées lors de cette synthèse a également été réalisée. Les deux voies d'oxydation chimique choisies présentent donc des conditions réactionnelles différentes qui sont résumées dans le Tableau 2.6.

Tableau 2.6: Conditions réactionnelles des deux méthodes d'oxydation choisies.

	Méthode (Hummers modifiée)	Méthode (Marcano)
Milieu réactionnel (mL) V H_2SO_4 / H_3PO_4	83/14	90/10
Ratio KMnO_4 /graphite	10	6
Ajout d'eau :		
Pendant la réaction	25mL	0mL
En fin de réaction	83mL	100mL
Température(°C)	95	50
Temps de réaction (h)	4-5	12
Purification par filtration	250mL HCl 1/10 250mL eau distillée	
Séchage (°C)	50	

a) Étude de l'influence des lavages

L'étape de purification est primordiale pour la synthèse de l'oxyde de graphène. En effet, l'oxydation en milieu acide sulfurique et l'utilisation du permanganate de potassium comme agent oxydant introduisent de nombreuses impuretés lors de la synthèse. C'est donc cette étape de purification qui détermine la pureté chimique de l'oxyde de graphène finale. L'effet des différents lavages est étudié. Pour cela, différents GO ont été synthétisés selon la méthode Hummers modifiée. Seule l'étape de purification varie :

- Méthode A : aucun lavage,
- Méthode B : lavage 250mL eau distillée,
- Méthode C : lavage 250mL HCl dilué 10 fois,
- Méthode D : lavage 250mL HCl dilué 10 fois + 250mL eau distillée.

Les échantillons synthétisés ont été analysés par analyses EDX pour contrôler la qualité des lavages effectués. Le Tableau 2.7 présente les pourcentages massiques des éléments obtenus par analyses EDX des échantillons en fonction de la méthode de purification.

Tableau 2.7: Analyses EDX des échantillons en fonction de leur méthode de purification.

Méthode de purification	C%	O%	Cl%	P%	K%	Mn%	S%
Méthode A	Non analysé						
Méthode B	58,69	38,46	/	0,08	0,08	/	2,42
Méthode C	54,93	43,21	0,37	0,23	0,07	/	5,66
Méthode D	59,44	37,80	0,16	0,09	/	/	1,08

La première information que l'on peut tirer de ces analyses EDX, est la nécessité des lavages. En effet, l'échantillon non lavé (méthode A) n'a pu être analysé par EDX car l'échantillon n'a pu être séché, l'acide reste présent dans l'échantillon et le rend inutilisable. De plus, on peut noter l'absence de manganèse dans les échantillons. Avec l'usage d'un fort excès de permanganate de potassium, la présence de manganèse dans la structure graphitique aurait pu être attendue. Cependant, on remarque que quel que soit le lavage effectué, aucune trace de manganèse n'est trouvée par analyse EDX. Cet élément s'élimine donc très facilement.

Par ailleurs, les autres éléments (chlore, phosphore et potassium) sont présents dans de très faibles proportions (inférieures à 1%). Les lavages sur Büchner sont donc très efficaces. L'étape de purification par dialyse utilisée dans la méthode Hummers modifiée n'est donc pas nécessaire.

Enfin, le taux de soufre est un bon indicateur de l'efficacité des lavages car celui-ci s'élimine plus difficilement comme mentionné dans le chapitre 1 : État de l'art, partie : « iii. Hydrolyse et purification ». Le lavage par la méthode C laisse un taux de soufre plus important ($\approx 6\%$) par rapport à la méthode B ($\approx 2,5\%$). L'intérêt du lavage à l'acide chlorhydrique dilué (méthode C) est d'éviter le gonflement du GO pendant le lavage. Cependant, ce simple lavage amène des ions chlore dans l'échantillon et n'est pas très efficace pour l'élimination du soufre. Ainsi, le lavage par la méthode B est plus efficace que le lavage par la méthode C, mais n'évite pas le gonflement du GO, ce qui rallonge considérablement le temps opératoire.

L'association du lavage à l'acide chlorhydrique dilué et eau (méthode D) est donc la meilleure association pour purifier le GO sans rallonger le temps opératoire.

b) Réduction des quantités d'acide

Dans le but de réaliser une synthèse plus écoresponsable, une réduction des quantités d'acide pour la synthèse Marcano a été testée. En effet, Marcano et al. [48] ont réalisé leur synthèse dans 400mL de mélange acide et 3g de graphite. Les synthèses classiques de cette étude ont été réalisées avec 67mL de mélange acide et 0,50g de graphite. La réduction des

quantités d'acide lors de la synthèse, si elle est possible, réduit l'impact écologique ainsi que le coût de la synthèse. Mais l'utilisation d'une plus faible quantité d'acide a-t-elle un impact sur l'oxydation du GO ? Pour répondre à cette question, deux synthèses ont été réalisées en diminuant le volume d'acide d'un tiers et deux tiers :

- La première avec un volume total d'acide de 44mL,
- La seconde avec un volume total d'acide de 22mL.

Les échantillons synthétisés avec ces deux différents volumes d'acide ont été analysés par les mêmes méthodes d'analyse que celles utilisées dans le chapitre 1 « Les graphites précurseurs ». Ainsi, cela permet de déceler une éventuelle différence en termes d'oxydation des graphites.

i. Caractérisation des échantillons

Des images MEB des deux échantillons de GO ont été réalisées. La Figure 2.9 présente les images MEB des deux échantillons réalisés avec des volumes de 44mL (a) et 22mL (b). La morphologie des particules d'oxyde de graphite est semblable quelle que soit la quantité d'acide utilisée. Les particules sont composées de petits feuillets agrégés les uns aux autres comme les échantillons synthétisés avec un volume d'acide de 66mL utilisé par Marcano et al. (cf. section « 3.1.1. » du chapitre 2 : Oxyde de graphite/graphène »).

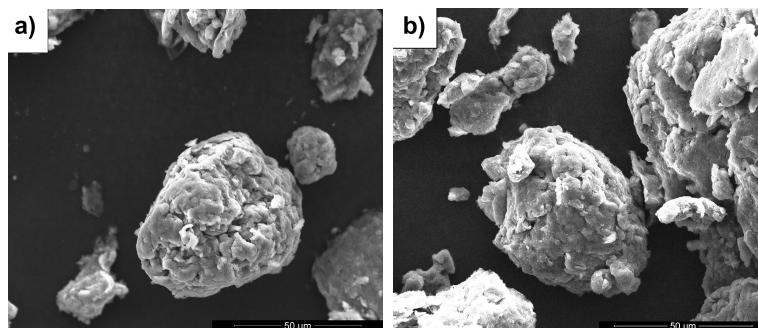


Figure 2.9: Images MEB des échantillons synthétisés avec réduction du volume d'acide 44mL (a) et 22mL (b).

Les diffractogrammes des deux échantillons (Figure 2.10) présentent tous les deux, le pic caractéristique de l'oxydation du graphite. Ce pic identifié à 8,86 Å pour la synthèse avec 44mL et à 8,44 Å pour celle avec 22mL. Ces valeurs correspondent aux distances interréticulaires de la bibliographie et à la valeur moyenne obtenue dans l'analyse statistique faite précédemment ($8,63 \pm 0,41$ Å).

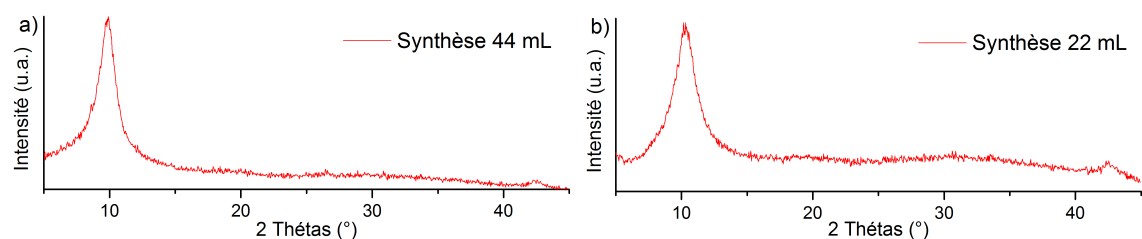


Figure 2.10: Diffractogrammes des échantillons synthétisés avec réduction du volume d'acide : 44mL (a) et 22mL (b).

Les ratios C/O obtenus par analyses élémentaires des deux échantillons synthétisés avec réduction du volume d'acide sont respectivement de 1,4 et 1,5 avec des pourcentages massiques en carbone et oxygène de respectivement 29,1 et 53,0% pour la synthèse avec 44mL d'acide et 31,4 et 52,0% avec 22mL d'acide. Ces ratios, ainsi que les taux de carbone et oxygène dans les échantillons sont également dans la moyenne des GO synthétisés avec le volume d'acide utilisé par Marcano (ratio C/O : $1,6 \pm 0,3$, C% : $30,9 \pm 5,4\%$ et O% : $51,3 \pm 3,3\%$).

ii. Conclusion

Au vu des analyses effectuées sur les deux échantillons synthétisés avec réduction du volume acide, nous pouvons conclure que la réduction du volume n'a pas d'influence sur la qualité de l'oxyde de graphite synthétisé.

2.2.3 Suivi potentiométrique des synthèses

Le suivi potentiométrique permet de mesurer le potentiel résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés présents dans une solution. La mesure du potentiel au cours des synthèses des méthodes Hummers modifiée [49] et Marcano [48] a pour objectif de comprendre les mécanismes des réactions *in situ* et tenter de les améliorer. Cette mesure a été effectuée grâce à un potentiostat GAMRY référence 600.

Pour le suivi de potentiel de la méthode Marcano, un montage à deux électrodes a été utilisé, comprenant une électrode de référence Hg/Hg₂SO₄ (+0,65 V/ENH*, 60°C) et une électrode de travail composée d'un fil de platine. L'électrode de référence Hg/Hg₂SO₄ pouvant être utilisée seulement jusqu'à 60°C, elle a été remplacée par l'électrode de référence Ag/AgCl (+0,20 V/ENH, 100°C) pour le suivi de la méthode Hummers modifiée. Les deux graphites cités dans le chapitre « 2.1 Les graphites précurseurs » ont été testés lors de ces synthèses.

(*ENH : électrode normale à hydrogène)

a) Méthode Hummers Modifiée

La synthèse a été testée avec les deux graphites cités et a été renouvelée à plusieurs reprises pour obtenir une reproductibilité selon la procédure suivante : 500mg de graphite sont ajoutés dans un mélange $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ selon les proportions citées dans le Tableau 2.6. Ensuite, 5g de KMnO_4 sont ajoutés, la couleur passe du noir au vert. Une fois l'ajout terminé, le mélange est chauffé à 40°C pendant 30 minutes. Puis, 25mL d'eau sont ajoutés au goutte à goutte. La température est maintenue à 95°C pendant environ 15 minutes jusqu'à l'apparition du changement de couleur (vert \rightarrow violet/marron). Après diminution de la température, 83mL d'eau et 3mL d'eau oxygénée sont ajoutés au mélange réactionnel. La couleur passe du marron au jaune. Le mélange est ensuite purifié selon la procédure D citée dans la partie « 2.2.2 a) Étude de l'influence des lavages » de ce chapitre.

Les suivis de potentiel de la méthode Hummers modifiée avec les deux graphites sont présentés en Figure 2.11. Le profil et les potentiels atteints lors des synthèses sont similaires. On peut donc en conclure que les mêmes phénomènes ont lieu.

Le potentiel augmente considérablement lors de l'ajout du KMnO_4 (1,90V/ENH), (couleur verte caractéristique de Mn_2O_7 en milieu acide). Lors du chauffage à 40°C , le potentiel augmente légèrement à 1,95 V/ENH. L'ajout des 25mL d'eau au goutte à goutte, s'accompagne d'une légère exothermie et d'un petit saut de potentiel, lors du changement de couleur (marron) après une heure de réaction (couleur caractéristique de MnO_2 . Puis, le potentiel diminue légèrement au fur et à mesure de l'addition. Ensuite, un deuxième saut de potentiel (1,86 \rightarrow 1,92 V/ENH) a lieu lorsque le mélange est chauffé à 95°C (passage du marron à violet, puis de nouveau marron), réaction entre les ions MnO_4^- (violet) et le graphite . Lorsque le chauffage est arrêté, 83mL d'eau sont ajoutés doucement. Le potentiel du milieu diminue doucement (1,70V \rightarrow 1,54 V/ENH) puis subit une chute rapide lors de l'addition de H_2O_2 (0,95 V/ENH) accompagné du changement de couleur (transformation de MnO_2 brun en ions incolores, couleur jaune caractéristique du GO) .

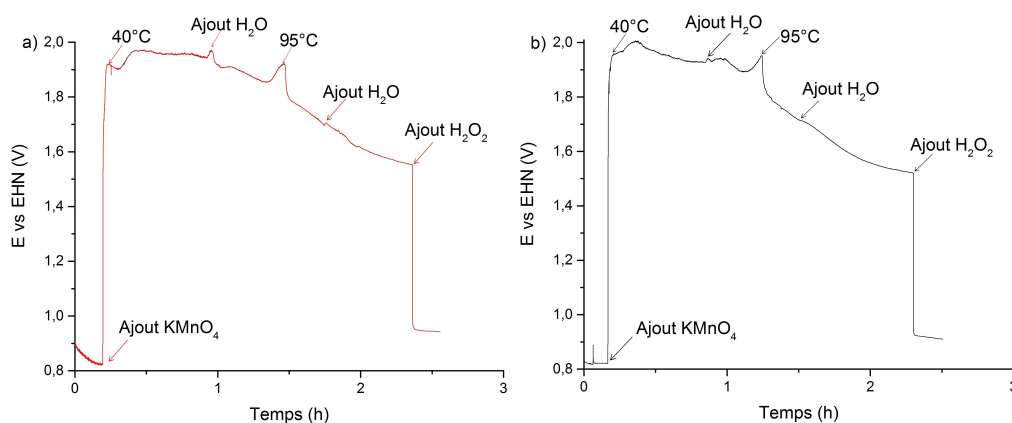
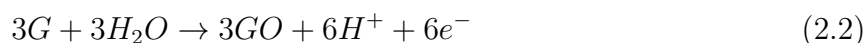
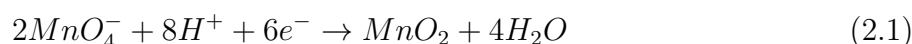


Figure 2.11: Évolution du potentiel de la méthode Hummers modifiée avec le graphite Sigma (a) et le graphite Graftech (b).

Le pH du milieu étant non mesurable (milieu acide concentré), l'étude du diagramme de Pourbaix du carbone et du manganèse se fera à pH=0 (Figure 2.12). Le saut de potentiel à 95°C correspond à la réaction du MnO_4^-/Mn_2O_7 (Mn+VII) avec le graphite (flèche rouge). L'ajout d'eau après le chauffage à 40°C permet d'augmenter légèrement le pH du milieu (toujours proche de zéro), le potentiel diminue doucement tout en restant dans le domaine de prédominance du MnO_2 (1,2 - 1,7 V/ENH), l'ajout de H_2O_2 permet de réduire le MnO_2 en Mn^{2+} ($\ll 1,0$ V/ENH). Ainsi, le $KMnO_4$ oxyde le carbone selon les demi-réactions 2.1 et 2.2 :



Ce qui donne la réaction 2.3 :

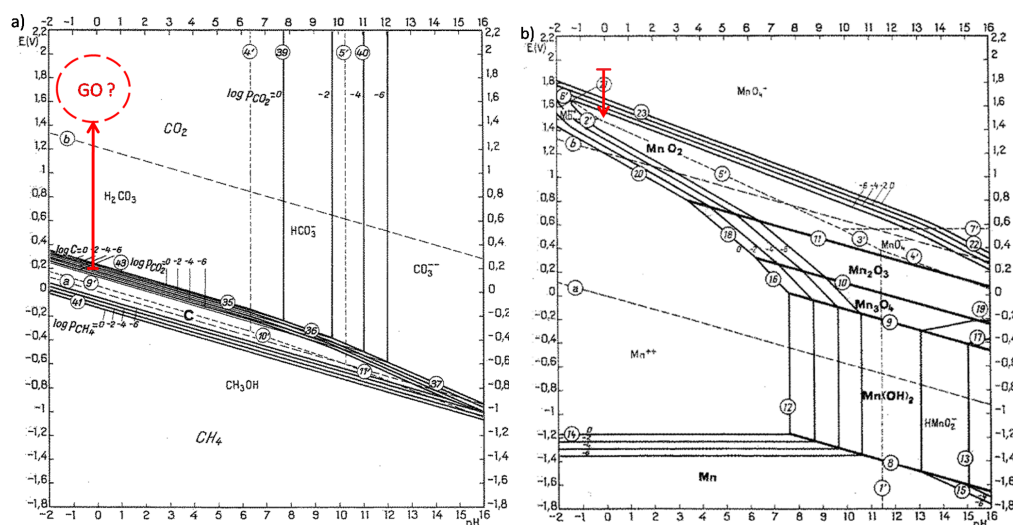
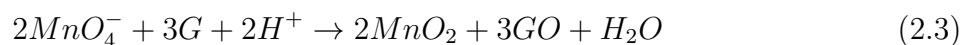


Figure 2.12: Diagrammes de Pourbaix du carbone (a) et du manganèse avec une flèche rouge indiquant le potentiel en début et fin de réaction (b).

On peut donc supposer l'existence d'une zone de prédominance d'une forme oxydée du carbone dans la zone indiquée en Figure 2.12a.

b) Méthode Marcano

Lors de cette expérience, 500mg de graphite sont ajoutés dans un mélange contenant 90mL H_2SO_4 /10 H_3PO_4 , suivi d'un ajout de 4,5g de $KMnO_4$, la couleur passe du noir au vert. Le mélange a ensuite été chauffé à $50^\circ C$ pendant 12 heures. Le suivi de potentiel obtenu au cours des deux expériences est présenté en Figure 2.13.

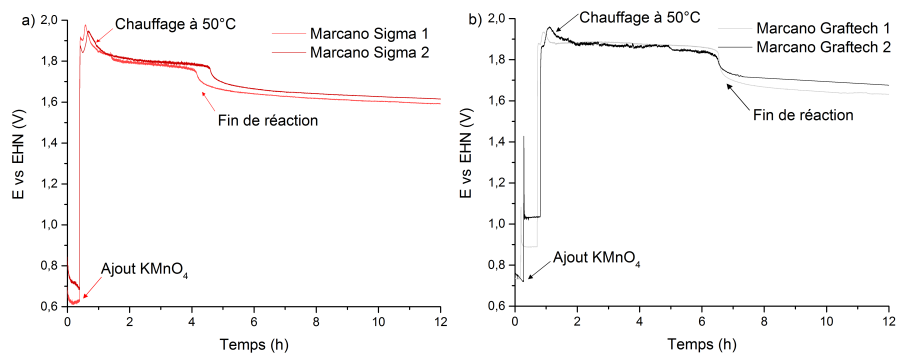


Figure 2.13: Évolution du potentiel de la méthode Marcano avec le graphite Sigma (a) et le graphite Graftech (b).

Un saut important de potentiel lors de l'ajout du $KMnO_4$ (jusqu'à 1,90 V/ENH) est visible sur les courbes. Ce saut est dû au fort potentiel redox standard du permanganate ($E^\circ = 1,70$ V). La mise en route du chauffage juste après l'addition du $KMnO_4$ est identifiée par la légère augmentation du potentiel (jusqu'à 1,97 V/ENH) qui se stabilise ensuite à 1,80 V/ENH. La chute de potentiel associé au changement de couleur (vert/marron) se situe après environ 5 heures de réaction pour le graphite Sigma et 6 heures de réaction pour le graphite Graftech avec un nouveau palier à 1,60 V/ENH qui indique la fin de la réaction. D'après le diagramme de Pourbaix du manganèse (Figure 2.12b), ce potentiel de fin de réaction correspond aux domaines de prédominance de MnO_2 et/ou Mn^{2+} dans un milieu acide concentré ($pH \leq 0$). Ceci implique que le $KMnO_4$ a réagi avec le carbone selon les mêmes demi-réactions 4.1, 4.2 et 4.3 que lors de la méthode Hummers modifiée.

En outre, la couleur marron à la fin de la synthèse suggère, la prédominance de MnO_2 (couleur marron, Figure 2.14a). Le mélange est ensuite versé dans de l'eau distillée glacée, ce qui permet de stopper la réaction. Enfin, 3mL d'eau oxygénée sont ajoutés pour réduire les ions MnO_2 et MnO_4^- résiduels en ions Mn^{2+} incolores, laissant apparaître une couleur jaune caractéristique du GO (Figure 2.14b).

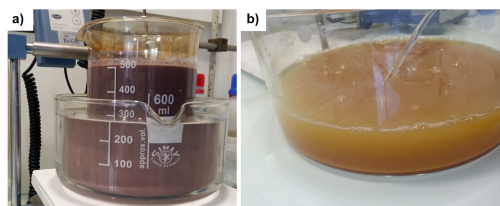


Figure 2.14: Photographies de la fin de la synthèse avant (a) et après l'addition de H_2O_2 (b).

c) Conclusion

La mise en place du suivi de potentiel lors de l'oxydation a permis de réduire significativement le temps opératoire lors de l'oxydation par la méthode Marcano avec l'identification de la fin de réaction par le saut de potentiel. Il a également permis d'améliorer significativement la répétabilité de la méthode Hummers modifiée avec la visualisation des pics de potentiel indiquant la fin de réaction. De plus, il a permis de mettre en évidence les informations suivantes :

L'utilisation d'un graphite plutôt qu'un autre n'influence en rien le profil du potentiel au cours du temps lors de la synthèse par la méthode Hummers modifiée. Le potentiel atteint un maximum d'environ 2,00 V/ENH et atteint les mêmes paliers au fur et à mesure des étapes de synthèse avec les deux graphites.

Pour la méthode Marcano, le potentiel atteint est moins haut (1,87 V/ENH). Cette légère différence peut s'expliquer par un chauffage à une température moins importante avec cette méthode (50°C contre 95°C pour la méthode Hummers modifiée). Cependant, les potentiels de début et de fin de réaction des deux méthodes sont très proches ($\approx 1,95$ V/ENH en début et $\approx 1,60$ V/ENH à la fin), ce qui semble indiquer que les mêmes phénomènes sont à l'œuvre dans ces deux réactions. L'ajout de 25mL d'eau dans la méthode Hummers modifiée diminue légèrement l'acidité du milieu et tend à favoriser la réaction entre le couple $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$.

Enfin, l'utilisation du graphite Sigma de plus faible granulométrie (par rapport au graphite Graftech) donne un temps de réaction légèrement plus court lors de la synthèse Marcano (4,5h pour le graphite Sigma contre 6h pour le graphite Graftech). Ce temps de réaction plus court s'explique par la cinétique d'oxydation dans les feuillets graphitiques. L'oxydation commence par les bords pour finir au centre. Plus la taille des particules de graphite est petite, plus l'oxydation sera rapide (cf. chapitre « 1.3.2. » de la partie 1 : État de l'art).

2.3 Caractérisations des oxydes de graphite/graphène

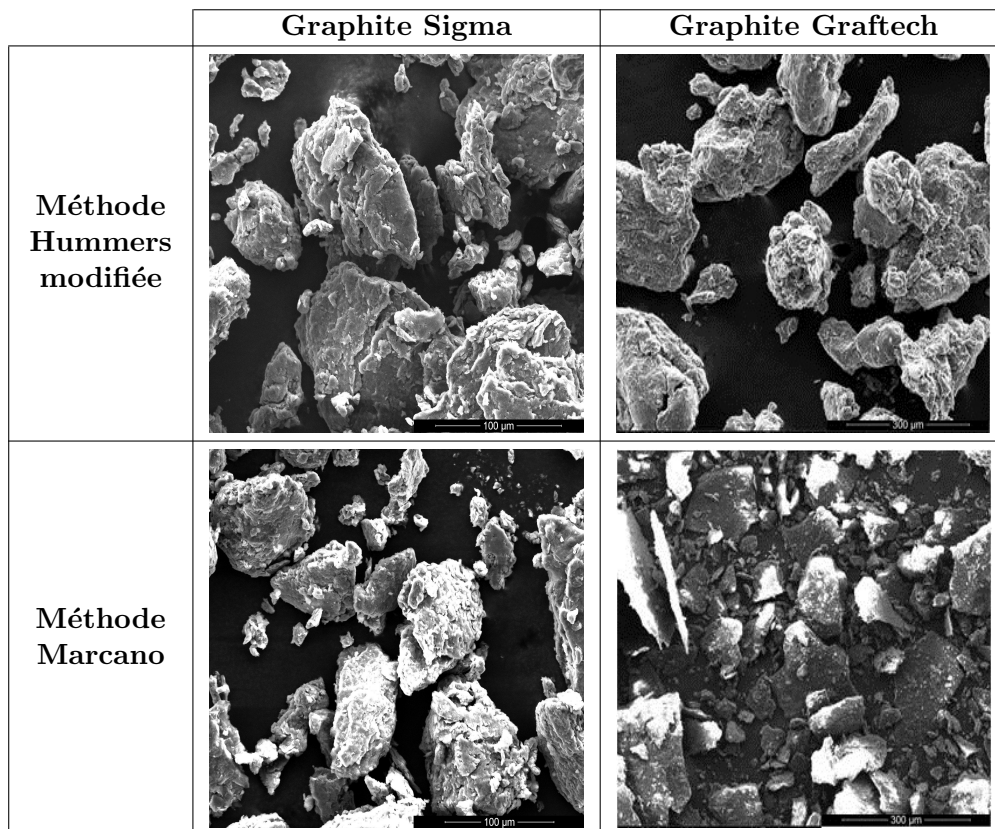
La morphologie et la structure chimique des oxydes de graphite synthétisés sont analysées par les méthodes citées dans le chapitre 1. Les graphites précurseurs.

2.3.1 Morphologie des oxydes de graphite

a) Microscopie à balayage

Le Tableau 2.8 présente les images MEB des oxydes de graphite réalisés selon les deux méthodes de synthèse étudiées et les deux graphites testés.

Tableau 2.8: Images MEB des GO synthétisés par les méthodes Hummers modifiée et Marcano issus des graphites Sigma et Graftech.



Les oxydes de graphite étant broyés manuellement à la fin des synthèses, on observe des particules (agrégats) de diverses formes et tailles. Le type de synthèse (Hummers modifiée et Marcano) ne semble pas avoir d'influence sur la morphologie des oxydes de graphite synthétisés. Cependant, une légère différence de morphologie est observable en Figure 2.15. Le GO issu du graphite Sigma est composé de petits feuillets agglomérés (Figure 2.15a) alors que le GO issu du graphite Graftech est composé de feuillets agglomérés plus large (Figure 2.15b). Cela semble indiquer que les oxydes de graphite synthétisés conservent la morphologie des graphites dont ils sont issus.

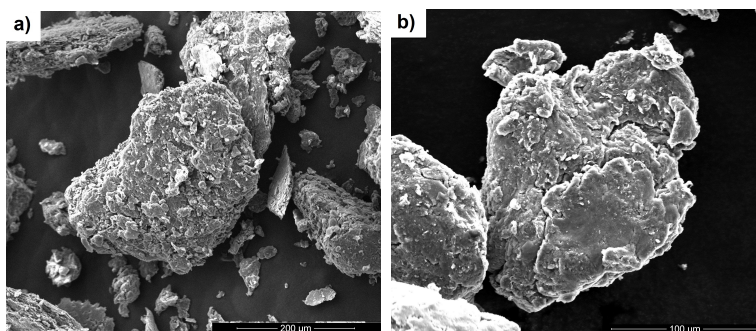


Figure 2.15: Images MEB des GO issus du graphite Sigma (a) et du graphite Graftech (b).

b) Microscopie en transmission

L'oxyde de graphite une fois synthétisé peut être mis en solution et exfolié afin d'obtenir de l'oxyde de graphène. L'oxyde de graphène étant une monocouche d'oxyde de graphite, il peut être observé par microscopie en transmission. La Figure 2.16 présente les images MET des oxydes de graphène issus des graphites Graftech et Sigma synthétisés via la méthode Hummers modifiée.

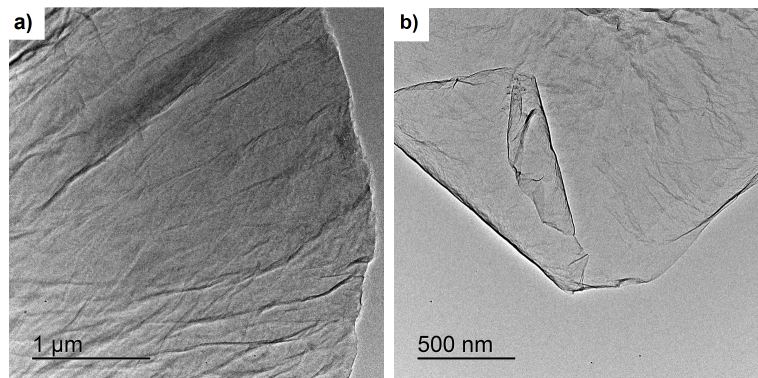


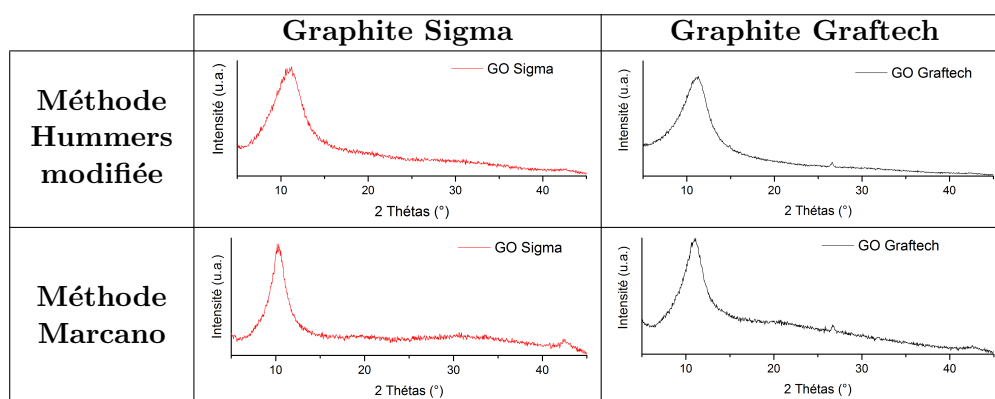
Figure 2.16: Images MET des oxydes de graphène issus du graphite Sigma (a) et du graphite Graftech (b).

On distingue sur la Figure 2.16a, un feuillet d'oxyde de graphène dont la taille fait plusieurs microns. La Figure 2.16b montre un autre monofeuillet d'oxyde de graphène provenant de l'oxydation du graphite Sigma. Il est difficile de déceler une différence d'origine par microscopie en transmission. En effet, les feuillets présentent une morphologie similaire quels que soient la méthode d'oxydation et/ou les graphites précurseurs utilisés. Les feuillets ont un aspect nervuré et sont de formes et de tailles différentes.

c) Diffraction des rayons X

L'oxydation du graphite, en insérant de nombreuses fonctions oxygénées dans la structure graphitique, a pour effet d'augmenter considérablement la distance interréticulaire entre les feuillets de carbone. Cette augmentation correspond au déplacement du pic du plan (002) du graphite à $26,6^\circ$ vers 10° sur le diffractogramme des oxydes de graphite. Le Tableau 2.9 présente les diffractogrammes des GO synthétisés par les méthodes Hummers modifiée et Marcano à partir des deux graphites. On remarque sur ceux-ci l'apparition d'un large pic vers 10° correspondant au plan (002) de la structure graphitique oxydée. On peut noter la présence d'un petit pic à 26° sur les diffractogrammes des GO issus du graphite Graftech, ce qui indique une oxydation non uniforme.

Tableau 2.9: Diffractogrammes des GO synthétisés par les deux méthodes à partir des deux graphites.



Pour comparer les deux méthodes de synthèse ainsi que les deux graphites utilisés, une étude statistique sur les distances interréticulaires obtenues par DRX a été réalisée sur 48 échantillons. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.10.

Tableau 2.10: Distances interréticulaires et écarts-types en fonction de la méthode et du graphite utilisés.

Méthodes utilisées Graphites précurseurs	Distances interréticulaires en Å
Hummers modifiée Graftech	$8,16 \pm 0,25$
Hummers modifiée Sigma	$8,02 \pm 0,32$
Marcano Graftech	$8,80 \pm 0,43$
Marcano Sigma	$8,63 \pm 0,41$

La distance interréticulaire est moins importante avec la méthode Hummers modifiée qu'avec la méthode Marcano. Cette tendance semble indiquer que la méthode Hummers modifiée oxyde moins le graphite que la méthode Marcano. De plus, l'utilisation du graphite Sigma provoque une distance interréticulaire légèrement plus faible quelle que soit la méthode utilisée. Cette différence bien que mineure peut s'expliquer par la nature du graphite. En effet, les larges feuillets du graphite Graftech pouvant accueillir plus de fonctions oxygénées, ils sont plus facilement écartés par répulsion électrostatique que ceux du graphite Sigma qui sont plus petits. Toutefois, ces valeurs de distance interréticulaire restent assez proches. Compte tenu des écarts-types associés aux distances interréticulaires, nous pouvons conclure que les deux méthodes et les deux graphites utilisés permettent d'obtenir des oxydes de graphite correctement oxydés.

d) Analyse par adsorption/désorption d'azote

L'analyse par adsorption/désorption d'azote permet d'obtenir la surface spécifique d'un matériau (en m^2/g). La Figure 2.17 présente les isothermes des GO synthétisés à partir des deux graphites selon les deux méthodes d'oxydation. Les courbes d'adsorption des deux échantillons synthétisés avec le graphite Sigma diffèrent de celles du graphite précurseur utilisé tandis que les courbes d'adsorption des échantillons synthétisés avec le graphite Graftech présente la même allure. Elles sont de type II avec une hystérèse de type H4 pour la courbe de désorption concernant les échantillons Sigma alors qu'elle sont de type III avec des hystérèses de type 3 pour les échantillons Graftech. Ces isothermes correspondent à des solides peu poreux, caractéristiques de faibles interactions adsorbat/adsorbant. L'hystérèse de type H4 ne présente pas de palier. On obtient ce type d'hystérèse pour des matériaux en forme de plaquette. Ces courbes d'adsorption/désorption montrent donc une évolution de la structure des échantillons par rapport au graphite. Toutefois, ceux-ci présentent toujours une structure en forme de feuillets.

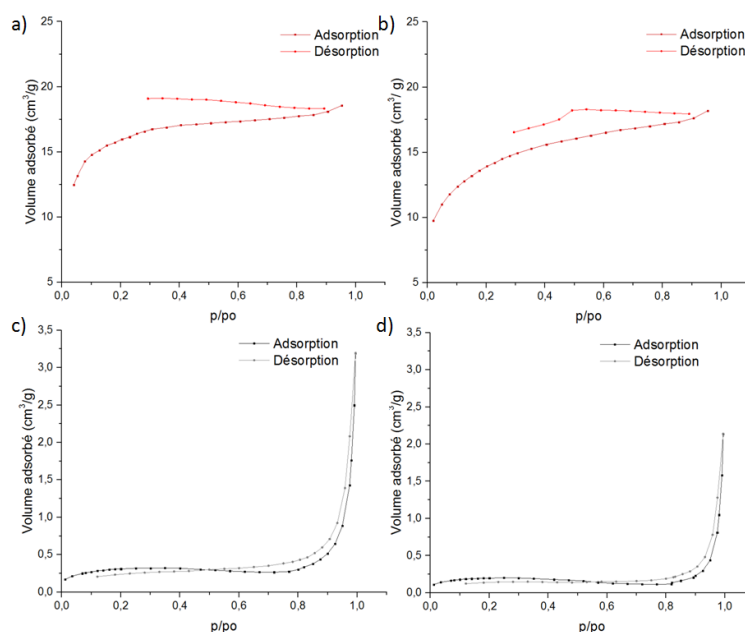


Figure 2.17: Isothermes des GO synthétisés à partir du graphite Sigma avec la méthode Hummers modifiée (a), Marcano (b) et à partir du graphite Graftech avec la méthode Hummers modifiée (c) et Marcano (d).

Le calcul de surface BET selon ces deux isothermes a donné les valeurs suivantes :

- 49,4 m^2/g pour le GO issu de la synthèse Marcano (graphite Sigma : 2,9 m^2/g),
- 57,5 m^2/g pour le GO issu de la synthèse Hummers modifiée (graphite Sigma : 2,9 m^2/g),
- 1,1 m^2/g pour le GO issu de la synthèse Hummers modifiée (graphite Graftech : 3,2 m^2/g),
- 0,7 m^2/g pour le GO issu de la synthèse Marcano (graphite Graftech : 3,2 m^2/g),

Ainsi, l'oxydation permet d'augmenter d'un facteur 17 à 20 la surface spécifique des matériaux en ce qui concerne les synthèses avec le graphite Sigma. Les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur quelle que soit la méthode utilisée et correspondent aux surfaces spécifiques obtenues dans la littérature (30 - 60 m²/g) [125]. Par contre, les surfaces spécifiques obtenues sur les GO avec le graphite Graftech sont infimes.

2.3.2 Structure chimique

a) Analyses élémentaires

Le ratio C/O est calculé en fonction de la quantité de carbone par rapport à la quantité d'oxygène présent dans le GO. Pour s'affranchir de l'humidité présente dans les échantillons, le ratio C/O est calculé en soustrayant l'oxygène présent sous forme d'eau à la quantité d'oxygène totale de l'échantillon selon l'équation 2.4.

$$\frac{C}{O} = \frac{\%C_{massique} * M_O}{(\%O_{massique} - \%O_{massique(H_2O)}) * M_C} \quad (2.4)$$

Avec :

$$\%O_{massique(H_2O)} = \frac{\%H * M_O / M_{H_2O}}{2 * M_O / M_{H_2O}} \quad (2.5)$$

$M_C = 12,01$ g/mol, $M_O = 16,00$ g/mol, $M_H = 1,01$ g/mol et $M_{H_2O} = 18,02$ g/mol

Une analyse statistique a été réalisée sur 48 échantillons afin de déterminer le niveau d'oxydation des graphites en fonction de la méthode d'oxydation et des graphites utilisés (Tableau 2.11).

Tableau 2.11: Taux de carbone, d'oxygène et ratios C/O en fonction de la méthode et du graphite utilisés.

Méthodes utilisées Graphites précurseurs	% C	% O	Ratio C/O
Hummers modifiée Graftech	38,4	49,4	1,9
Hummers modifiée Sigma	35,4	49,9	1,7
Marcano Graftech	29,1	49,0	1,5
Marcano Sigma	30,9	51,3	1,6

Les pourcentages en carbone et oxygène obtenus sont relativement proches les uns des autres selon la méthode utilisée (29,1/30,9 pour la méthode Marcano et 35,4/38,4 pour la méthode Hummers modifiée). Cependant, la méthode Marcano permet d'obtenir un oxyde de graphite avec un ratio C/O plus faible (donc mieux oxydé) qu'avec la méthode Hummers modifiée. Ces valeurs viennent donc confirmer les tendances observées par l'analyse DRX.

De plus, elles correspondent au niveau d'oxydation moyen obtenu dans le chapitre 1 : « État de l'art » ($C/O \approx 2$).

b) Analyses Raman et IR

La Figure 2.18 représente les spectres des GO obtenus après oxydation par les méthodes Hummers modifiée et Marcano. Sur ces deux spectres, le pic D correspondant aux défauts de structure augmente considérablement. En effet, l'incorporation de nombreuses fonctions oxygénées dans la structure graphitique, augmente de manière significative le nombre de défauts.

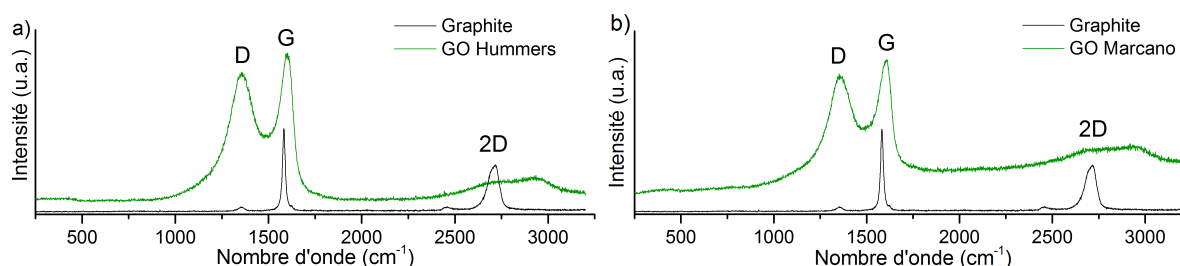


Figure 2.18: Spectres Raman des GO issus de la méthode Hummers modifiée (a) et de la méthode Marcano (b).

Le ratio I_D/I_G , qui indique la densité de défauts dans la structure, est donc fortement augmenté lors des oxydations (Tableau 2.12).

Tableau 2.12: Ratios I_D/I_G et distances moyennes entre deux défauts L_D en fonction de la méthode d'oxydation et du graphite utilisés.

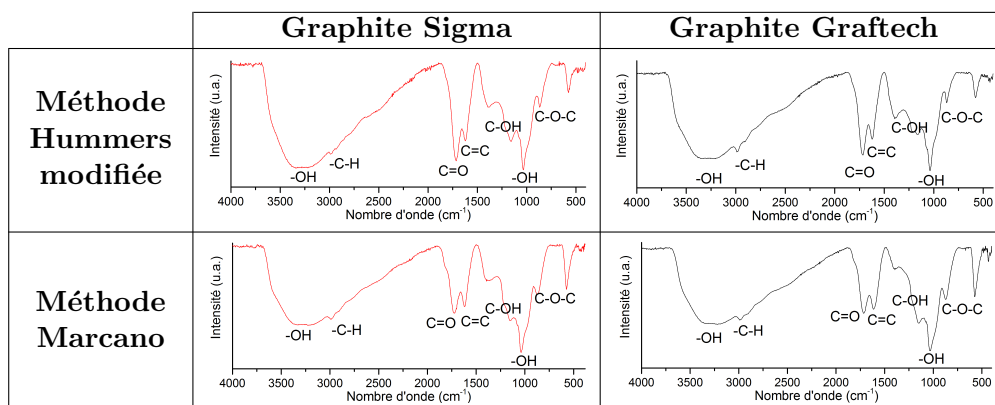
Méthodes utilisées Graphites précurseurs	Ratio I_D/I_G	Distances L_D (nm)
Hummers modifiée Graftech	0,88	21,8
Hummers modifiée Sigma	0,83	23,2
Marcano Graftech	0,90	21,4
Marcano Sigma	0,89	21,6

La comparaison de ces ratios nous indique que l'oxydation par la méthode Marcano engendre plus de défauts dans la structure, ce qui suggère une oxydation plus importante. Cette observation vient étayer les conclusions faites précédemment. Concernant l'influence des graphites sur l'oxydation, il est difficile de conclure tant les ratios I_D/I_G sont proches. Cependant, il semblerait que le graphite Sigma produise un GO avec moins de défauts quelle que soit la méthode utilisée. Cela peut s'expliquer par la structure cristalline du graphite précurseur qui présente moins de défauts à l'origine. Évidemment, les distances moyennes entre deux défauts obtenues sont bien plus faibles après oxydation compte tenu

de la destruction de la structure graphitique par les liaisons oxygénées (Tableau 2.12). Étant donné que les ratios I_D/I_G sont proches, les distances le sont également. Simplement, la méthode Hummers Modifiée semble provoquer légèrement moins de défauts dans la structure.

L'oxydation du graphite par le permanganate de potassium insère de nombreuses fonctions oxygénées dans la structure graphitique visible par spectroscopie IR. Le Tableau 2.13 présente les spectres IR des GO synthétisés par les méthodes Hummers modifiée et Marcano à partir des deux graphites.

Tableau 2.13: Spectres IR des GO synthétisés par les deux méthodes à partir des deux graphites.



Une large bande d'absorption à $3\,200\text{ cm}^{-1}$ correspondant à la fréquence de vibration de la liaison OH est visible sur les quatre spectres. Cette bande correspond à l'humidité présente dans les GO et aux fonctions O-H présentes sur la surface des GO. Le petit décrochage situé à $2\,980\text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration de la liaison C-H. D'autres bandes d'absorption plus fines entre $2\,000$ et 500 cm^{-1} sont également observées. Les bandes à $1\,710$ et $1\,620\text{ cm}^{-1}$ correspondent respectivement aux vibrations des liaisons d'élongation C=O des acides carboxyliques et des cétones et aux vibrations des liaisons C=C du réseau graphitique. Les bandes à $1\,390$, $1\,150$ et $1\,040\text{ cm}^{-1}$ correspondent respectivement aux vibrations des liaisons -C-O, =C-O et -C-O-C- des phénols, éthers et des époxydes. L'analyse de ces spectres ne permet pas d'identifier de réelles différences au niveau de l'oxydation des GO. Toutefois, on remarque une similitude des spectres selon la méthode utilisée (largeur et intensité des pics C=O et C=C).

c) Analyses thermiques

L'incorporation des fonctions oxygénées sur la structure graphitique déstabilise le réseau de carbone. En effet, ces fonctions oxygénées sont thermiquement peu stables. Ainsi, l'analyse thermogravimétrique des GO donne des informations sur le degré d'oxydation des GO. Plus la perte de masse est importante, plus le GO est oxydé. De plus, la température de décomposition donne une information sur le type de liaisons oxygénées qui se décomposent. En effet, les fonctions alcools par exemple sont très volatiles alors que les époxydes, eux se décomposent plus lentement. La Figure 2.19 présente les thermogrammes des GO

synthétisés à partir des deux graphites (Sigma et Graftech) et les deux méthodes (Hummers modifiée et Marcano). Lorsque l'analyse a été réalisée sur les échantillons provenant du graphite Graftech, les échantillons ont explosés lors de la montée en température. L'analyse a donc été faite avec une rampe de montée en température plus faible (2°C/minute contre 10°C/minute initialement). La structure lamellaire du graphite Graftech empêche certainement le dégagement des gaz de décomposition dans la structure ce qui provoque l'explosion des échantillons.

Les GO provenant du graphite Sigma sont légèrement plus stables thermiquement que les GO provenant du graphite Graftech, ce qui indique une moins bonne oxydation. De plus, la troisième perte de masse est légèrement plus importante. on peut donc conclure que les GO provenant du graphite Sigma possède plus de fonctions époxydes. Enfin, Les GO synthétisés par la méthode Marcano perdent globalement plus de masse que ceux issus de la méthode Hummers modifiée, ils sont donc globalement plus oxydés.

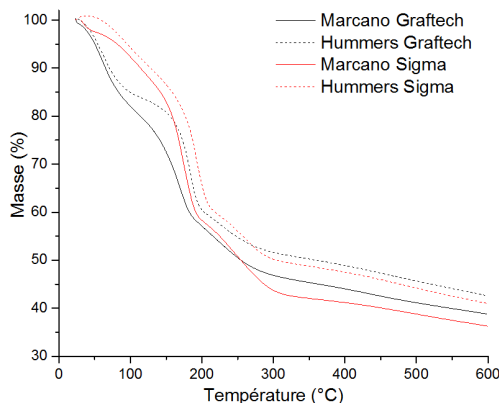


Figure 2.19: Thermogrammes des GO synthétisés avec les deux graphites et les deux méthodes Hummers modifiée et Marcano.

d) Analyses XPS

Étant donné que l'analyse IR n'a pas permis de déceler de réelles différences en termes d'oxydation. L'analyse XPS qui permet de déterminer la nature des liaisons chimiques et de les quantifier a été réalisée. La Figure 2.20 présente les spectres XPS des échantillons synthétisés selon les deux méthodes et les deux graphites. Pour pouvoir comparer les spectres, ceux-ci ont été calibrés/normalisés par rapport au pic de la liaison C-OH à 286,5 eV. Ainsi, on remarque une différence notable au niveau du pic de la liaison Csp² à 284,5 eV et au niveau du pic de la liaison COOH à 288,7 eV. Les niveaux d'oxydation varient selon cet ordre : les échantillons Marcano Sigma et Marcano Graftech sont les GO les plus oxydés, l'échantillon GO Hummers modifiée Sigma est moins oxydé et enfin le GO Hummers modifiée Graftech est l'échantillon le moins oxydé de tous. Ainsi, cette information vient corroborer les conclusions faites précédemment. De plus, on remarque que la méthode Hummers modifiée

permet d'obtenir proportionnellement plus de fonctions COOH sur la surface du GO. Une explication possible à ce constat est que la méthode Hummers modifiée se faisant à plus haute température, doit cliver les feuillets de carbone et créer ainsi plus de fonctions COOH en bordure de feuillets.

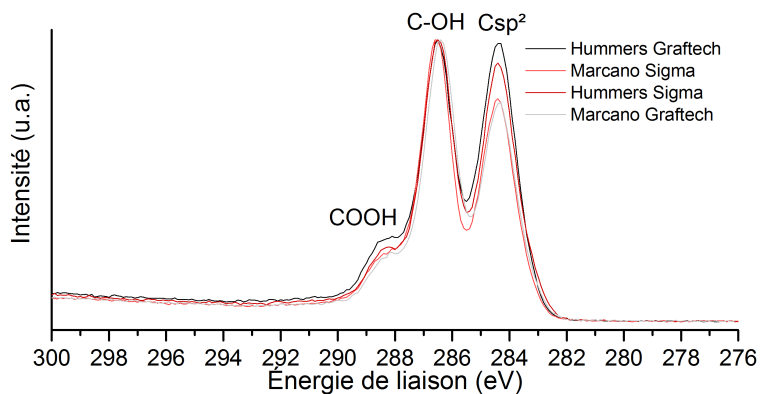


Figure 2.20: Comparaison des spectres XPS obtenus par les deux méthodes d'oxydation et les deux graphites.

Les spectres XPS ont été déconvolués dans le but d'identifier les groupes fonctionnels et de les quantifier. Les spectres ont été déconvolués de la manière suivante :

- Liaison C hybride sp^2 à 284,5 eV,
- Liaison C hybride sp^3 à 285,5 eV,
- Liaison C-OH à 286,5 eV,
- Liaison C-O-C à 287,7 eV,
- Liaison COOH à 288,7 eV.

La Figure 2.21 présente un exemple de déconvolution.

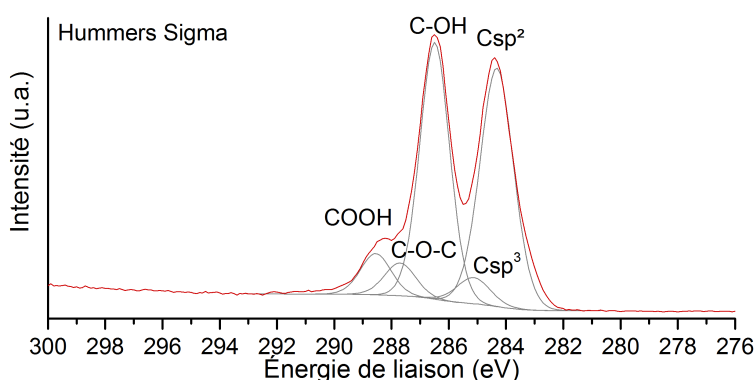


Figure 2.21: Déconvolution du spectre XPS de l'échantillon obtenu par la méthode Hummers modifiée à partir du graphite Sigma (orbitale C1s).

Les résultats des déconvolutions des spectres sont présentés dans le Tableau 2.14. On remarque que les ratios atomiques C/O obtenus par cette analyse suggèrent que la méthode Marcano oxyde plus les graphites que la méthode Hummers Modifiée. De plus, cette méthode crée moins de défauts dans la structure (liaison C-C en plus faible proportion).

Tableau 2.14: Tableau récapitulatif des différents pourcentages obtenus par déconvolution des spectres XPS.

Méthodes utilisées Graphites précurseurs	Ratio C/O	% C	% O	% C=C	% C-C	% C-OH	% C-O-C	% COOH
Hummers modifiée Graftech	1,93	65,91	34,09	28,40	3,71	25,04	3,73	5,03
Hummers modifiée Sigma	1,97	66,37	33,63	28,22	3,09	27,01	3,59	4,46
Marcano Graftech	1,75	64,71	36,29	25,43	1,91	28,80	3,58	3,99
Marcano Sigma	1,74	63,49	36,51	24,59	2,69	27,72	3,88	4,59

2.3.3 Conclusion générale

Des différences de morphologie significatives entre les deux graphites ont été mises en évidence par les différentes analyses réalisées. Le graphite Graftech est sous forme de flocon avec une morphologie lamellaire et une structure cristalline biphasique. Il contient de nombreux défauts de structure et impuretés et il est d'origine minière alors que le graphite Sigma lui est sous forme de poudre avec une morphologie type : "pelote de laine" à trois dimensions avec une structure cristalline hexagonale compacte. Il contient très peu de défauts et aucune impureté, il est d'origine synthétique. Ces différences induisent de légères variations lors de l'oxydation.

Les images MEB des oxydes de graphite synthétisés prouvent que ceux-ci conservent la morphologie des graphites dont ils sont issus. Les analyses thermogravimétriques confirment une différence de comportement thermique selon le graphite utilisé. De plus, les distances interréticulaires moyennes obtenues sur les échantillons oxydés issus du graphite Sigma sont plus faibles qu'avec le graphite Graftech. Cette légère différence peut provenir de la taille des cristallites (plus grande pour le graphite Graftech) qui peuvent accueillir plus de fonctions oxygénées et donc augmenter la répulsion électrostatique entre les feuillets. Cependant, on remarque sur les diffractogrammes des échantillons oxydés provenant du graphite Graftech, un petit pic à 26° impliquant une oxydation non uniforme. L'analyse Raman montre un ratio I_D/I_G légèrement plus important pour le graphite Graftech que pour le graphite Sigma, ce qui implique un GO possédant plus de défauts (ou des domaines de carbone sp^2 plus petits). Les autres analyses ne ciblent pas de réelles différences en termes d'oxydation selon le graphite utilisé.

Les différentes analyses réalisées tendent à montrer que la méthode Marcano oxyde les graphites de manière plus importante : les distances interréticulaires obtenues par DRX sont plus élevées, les ratios C/O obtenus par analyses élémentaires et XPS sont plus faibles. L'analyse Raman indique également des ratios I_D/I_G plus importants provoqués par une destruction plus importante de la structure graphitique par cette méthode. De plus, les spectres IR diffèrent légèrement au niveau des pics C=O et C=C, ce qui implique une différence d'oxydation entre les deux méthodes. Cette différence est également visible lors des analyses thermogravimétriques. Les GO issus de la méthode Hummers modifiée sont plus stables thermiquement, ce qui indique une plus faible proportion de fonctions oxygénées incorporées.

Pour conclure, l'utilisation de la méthode Marcano permet d'obtenir un GO légèrement plus oxydé avec proportionnellement moins de défauts que la méthode Hummers modifiée. Par contre, l'utilisation d'un graphite plutôt qu'un autre, produit des GO qui diffèrent plus par leur morphologie que par leur niveau d'oxydation. Cependant, le graphite Sigma permet une synthèse plus aisée (temps de filtration bien plus rapide qu'avec le Graftech) et l'obtention de GO/RGO avec de plus grandes surfaces spécifiques. C'est pourquoi, pour la suite de cette étude, la méthode Marcano et le graphite Sigma ont été privilégiés.

Chapitre 3

L'oxyde de graphène réduit

Après la première étape qui consiste à oxyder le graphite par voie chimique afin d'écartier les feuillets de graphène composant le graphite, l'oxyde de graphite doit être exfolié puis réduit pour restaurer le système π du réseau de carbone. Ceci permet d'obtenir l'oxyde de graphène réduit qui possède des caractéristiques de conduction électronique proche de celles du graphène obtenu par exfoliation mécanique. Pour cela, différentes voies sont possibles :

- La réduction chimique,
- Et la réduction électrochimique.

Ces deux différentes voies sont étudiées et comparées dans ce chapitre avec du GO synthétisé à partir du graphite Sigma selon la méthode Marcano, compte tenu des analyses réalisées dans le chapitre précédent (BET plus importante, meilleure oxydation). La réduction de l'oxyde de graphène sera évaluée en fonction de la qualité du RGO obtenu, de la praticité de la synthèse ainsi que de son coût de mise en œuvre. Ceci dans le but de déterminer quelle voie permet d'obtenir un oxyde de graphène réduit idéal à la réalisation d'un supercondensateur.

3.1 La réduction chimique

La conversion chimique de l'oxyde de graphène en oxyde de graphène réduit est la voie la plus simple et la plus prometteuse. Le GO une fois dispersé et exfolié dans une solution colloïdale aqueuse, peut être réduit par un grand nombre d'agents réducteurs en solution. Cependant, bon nombre d'agents réducteurs réagissent fortement avec l'eau, ils sont donc difficiles à manipuler, c'est pourquoi deux agents réducteurs (l'hydrazine et le chlorure d'étain) ont été sélectionnés pour cette étude en raison de leur faible interaction avec l'eau et leur simplicité d'utilisation.

Pour cette étude, les échantillons de RGO ont été synthétisés avec suivi *in situ* du potentiel durant la réduction. Ils sont analysés afin de connaître leur morphologie par : microscopie à balayage, diffraction des rayons X et adsorption/désorption d'azote, et leur structure chimique par : analyse dispersive en énergie EDX, analyses élémentaires carbone, oxygène et hydrogène, spectroscopies Raman et IR et analyse thermogravimétrique.

De plus, les échantillons seront analysés par spectroscopie d'impédance électrochimique (Annexe C) afin d'étudier leurs propriétés électrochimiques.

3.1.1 Hydrazine

L'hydrazine est un agent réducteur très puissant couramment utilisé en chimie organique. Il est connu pour former des hydrazones sur des fonctions carbonyles et pour la réduction de Wolff-Kishner (cf. chapitre 1 : État de l'art section. 1.4.1 Réduction chimique). Il est sous forme liquide et réagit peu avec l'eau, ce qui fait de lui un excellent candidat pour un procédé de réduction simple en milieu aqueux.

a) Mode opératoire

Le GO est mis en solution aqueuse à une concentration prédéterminée (1mg/ml). La solution est agitée jusqu'à ce qu'aucune particule solide ne soit visible. Elle est ensuite introduite dans un ballon muni d'un réfrigérant, 1mL (ou 3mL) d'hydrazine est ajouté par mg de GO présent en solution. La couleur de la solution passe de marron à noire à cause de l'élimination des fonctions oxygénées et la restauration du système π du réseau de carbone. Le RGO devient hydrophobe, dû à l'élimination des fonctions oxygénées et décante au fond du ballon. Le mélange est chauffé à 95°C pendant 24h puis lavé par centrifugation jusqu'à pH neutre. Enfin, le matériau est séché à 90°C dans une étuve puis broyé. Différents paramètres sont étudiés pendant cette synthèse :

- La température : 60 et 95°C,
- L'utilisation des ultrasons (30 minutes),
- Le pH : 2 et 14,

- La recristallisation : GO recristallisé ou non,
- La quantité d'hydrazine.

Les RGO synthétisés (Tableau 3.1) sont analysés de la même manière que les GO (cf. Chapitre 2), afin d'étudier l'influence des conditions de réduction sur la morphologie et la structure chimique des RGO.

Tableau 3.1: Conditions de réduction des différents échantillons.

Nom de l'échantillon	Température de réduction	Ultrason	pH de fin de réaction	Recristallisation	Quantité d'hydrazine
RGO 1	95°C	non	14	Oui	1 mL/100mg de GO
RGO 2	60°C	non	14	Oui	1 mL/100mg de GO
RGO 3	95°C	oui	14	Oui	1 mL/100mg de GO
RGO 4	95°C	oui	14	Non	1 mL/100mg de GO
RGO 5	95°C	oui	2	Non	1 mL/100mg de GO
RGO 6	95°C	oui	14	Non	3 mL/100mg de GO

b) Suivi potentiométrique des synthèses

Comme lors de l'oxydation, les potentiels des solutions ont été suivis lors des réductions chimiques par potentiométrie afin d'évaluer le pouvoir réducteur de l'hydrazine en fonction des conditions de synthèse. Celui-ci a été mesuré grâce à un potentiostat GAMRY référence 600. Pour cela, un montage à deux électrodes a été utilisé, celui-ci comprend une électrode de référence Hg/Hg₂SO₄ (+0,65 V/ENH, 60°C) lorsque la température de réaction n'excède pas 60°C et une électrode de travail composée d'un fil de platine. Lorsque la température de réaction dépasse 60°C, l'électrode de référence Hg/Hg₂SO₄ a été remplacée par l'électrode de référence Ag/AgCl (+0,20 V/ENH, 100°C).

La Figure 3.1a présente le suivi potentiométrique de trois réductions chimiques : RGO 2 avec une température de réduction de 60°C, RGO 3 avec une température de réduction de 95°C et enfin RGO 5 avec addition de HCl au cours de la réaction pour obtenir un pH acide. Les profils de potentiel sont très différents en fonction des conditions de réaction. Le potentiel, après addition d'hydrazine, se retrouve compris entre -0,40 V/ENH et -0,15 V/ENH. La température a donc une influence sur le potentiel réducteur, à 60°C le potentiel de réduction est plus haut ($\approx -0,15$ V/ENH) par rapport à 95°C ($\approx -0,40$ V/ENH). Enfin, lorsque l'addition d'hydrazine s'accompagne d'un ajout régulier de HCl (jusqu'à pH acide), le potentiel monte par palier jusqu'à environ 0,40 V/ENH. Les potentiels de fin de réaction sont proches de la zone d'équilibre du carbone, ce qui permet de confirmer la réduction du GO en RGO comme le montre la Figure 3.1b.

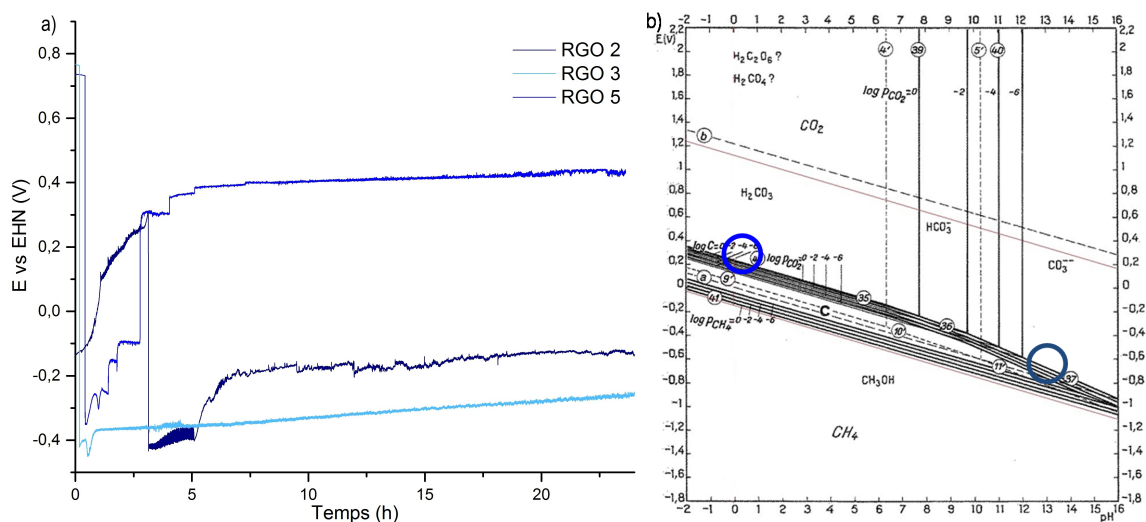


Figure 3.1: Évolution du potentiel des réductions avec l'hydrazine (a) et diagramme de Pourbaix du carbone associé (b).

3.1.2 Chlorure d'étain

Beaucoup de métaux ont été utilisés pour la réduction du GO (fer, aluminium, zinc) mais leur état solide nécessite l'utilisation de nanopoudres pour une obtenir une bonne réactivité de la matière. Le chlorure d'étain lui, est soluble dans un milieu acide concentré. La réactivité est donc optimisée. De plus, l'utilisation d'acide chlorhydrique permet une élimination efficace du métal lors du lavage car l'ion chlorure est un bon agent complexant pour les ions métalliques. Les chlorures métalliques sont généralement solubles dans l'eau, l'utilisation du chlorure d'étain en milieu acide chlorhydrique permet donc l'élimination de l'agent réducteur après réaction sans adjonction de nouveaux produits.

a) Mode opératoire

De la même manière que précédemment, le GO est mis en solution aqueuse à une concentration d'environ 1mg/mL. La solution est agitée et mise sous ultrasons afin qu'aucune particule solide ne soit visible. Elle est ensuite introduite dans un ballon muni d'un réfrigérant. Ensuite, 2,26g de chlorure d'étain sont introduits suivi d'une quantité d'acide chlorhydrique pour acidifier le milieu. L'agitation est laissée durant 24h. Le produit est récupéré puis lavé à l'acide chlorhydrique et à l'eau par centrifugation jusqu'à pH neutre. Enfin, le produit est séché puis broyé pour analyses ultérieures. Trois paramètres sont étudiés pendant cette synthèse :

- La température : température ambiante et 60°C,
- L'état physique du chlorure d'étain : solide et en solution,
- La quantité ajoutée d'acide chlorhydrique.

Les RGO synthétisés sont analysés (Tableau 3.2) de la même manière que précédemment afin d'étudier l'influence des conditions de réduction sur la morphologie et la structure chimique des RGO.

Tableau 3.2: Conditions de réduction des échantillons synthétisés.

Nom de l'échantillon	Température de réduction	Concentration initiale en GO	Quantité d'acide chlorhydrique	État de l'agent réducteur
RGO 7	Ambiante	1 mg/mL	1,5mL	Solide
RGO 8	Ambiante		20mL	Solide
RGO 9	60°C		20mL	Solide
RGO 10	60°C		20mL	En solution

b) Suivi potentiométrique des synthèses

Comme précédemment, les potentiels des solutions ont été suivis lors des réductions chimiques par potentiométrie afin d'évaluer le pouvoir réducteur du chlorure d'étain en fonction des conditions de réduction. Celui-ci a été mesuré grâce à un potentiostat GAMRY référence 600. Pour cela, un montage à deux électrodes a été utilisé, celui-ci comprend une électrode de référence Hg/Hg₂SO₄ (+0,65 V/ENH, 60°C) et une électrode de travail composée d'un fil de platine.

La Figure 3.2 présente le suivi potentiométrique des quatre réductions chimiques : les RGO 7/8 et les RGO 9/10 sont présentés respectivement en Figure 3.2a et b. Les profils de potentiel sont tous similaires. Le potentiel, après addition du chlorure d'étain, se retrouve compris entre 0,2 V/ENH et 0,3 V/ENH. La température a une légère influence sur le potentiel réducteur, à température ambiante, le potentiel de réduction est légèrement plus haut ($\approx 0,3V/ENH$) qu'à 60°C ($\approx 0,2 V/ENH$). Enfin, l'addition du chlorure d'étain en solution permet de diminuer le potentiel de la solution jusqu'à $\approx 0,2 V/ENH$. Toutefois, les potentiels des solutions obtenus durant la réduction restent dans une fourchette très serrée et sont plus élevés qu'avec l'hydrazine, mais sont de ce fait, dans la zone de stabilité du carbone comme indiqué en Figure 3.2c.

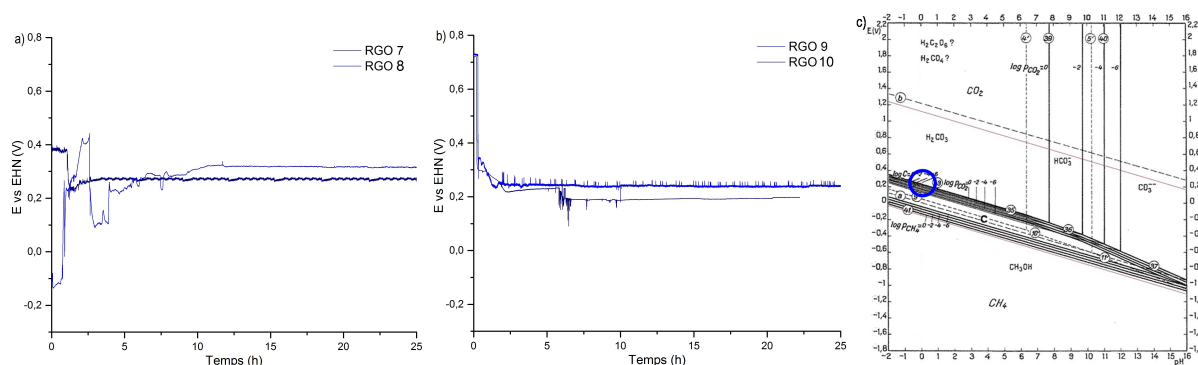


Figure 3.2: Suivis potentiométriques des réductions avec le chlorure d'étain RGO 7 et 8 (a), RGO 9 et 10 (b) et diagramme de Pourbaix du carbone associé (c).

Ainsi, la température, l'état de l'agent réducteur et la quantité d'acide ajoutée n'ont qu'une très faible influence sur le potentiel de réduction du chlorure d'étain.

3.1.3 Caractérisations chimiques et physico-chimiques

a) Morphologie des RGO

i. Microscopie à balayage

Les différents RGO réduits selon les conditions présentées dans les Tableaux 3.1 et 3.2 présentent tous une morphologie 3D avec des feuillets de carbone agglomérés les uns aux autres. La Figure 3.3 présente deux images de deux échantillons réduits par l'hydrazine et le chlorure d'étain.

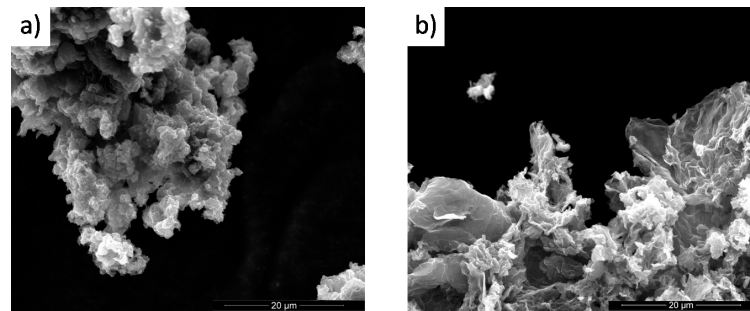


Figure 3.3: Images MEB des RGO réduits par l'hydrazine (RGO 4) (a) et par le chlorure d'étain (RGO 10) (b).

Des particules de différentes tailles formées de feuillets de carbone entremêlés sont visibles mais les conditions réactionnelles et l'utilisation d'un agent réducteur plutôt qu'un autres ne provoquent pas de réelles différences morphologiques identifiées au MEB.

ii. Diffraction des rayons X

D'après le chapitre 2, l'oxydation permet d'augmenter la distance interréticulaire. Cette modification est visible en DRX avec le déplacement du pic du plan (002) de $26,6^\circ$ à 10° environ. La réduction du GO permet l'élimination des fonctions oxygénées sur la structure carbonée mais ne restaure pas l'empilement hexagonal compact du graphite. En effet, le GO avant réduction a été exfolié en milieu aqueux pour permettre l'obtention de l'oxyde de graphène puis l'oxyde de graphène est réduit chimiquement. Ces étapes se traduisent lors de l'analyse DRX par la disparition du pic de diffraction à 10° dans le domaine étudié. La Figure 3.4 présente les diffractogrammes de deux échantillons réduits par l'hydrazine et le chlorure d'étain. Celui de l'échantillon réduit par le chlorure d'étain présente toutefois deux pics de très faible intensité à $26,6^\circ$ et 34° , cela indique que la réduction avec le chlorure d'étain

est moins bonne qu'avec l'hydrazine. En effet, le diffractogramme de l'échantillon réduit par l'hydrazine ne présente aucun pic, caractéristique de la structure amorphe du graphène (les feuillets de carbone séparés les uns des autres ne forment plus de réseau cristallin ordonné).

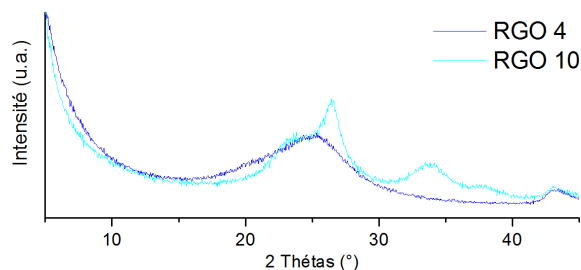


Figure 3.4: Diffractogrammes des RGO réduits par l'hydrazine (RGO 4) et par le chlorure d'étain (RGO 10).

iii. Adsorption/désorption d'azote

Lors de l'analyse du GO, nous avons remarqué que la surface spécifique du GO était légèrement augmentée par rapport à celle du graphite. L'exfoliation du GO ainsi que sa réduction permet d'accroître significativement la surface spécifique. En effet, les feuillets de RGO devenus indépendants les uns des autres, forment des agglomérats de RGO qui développent une surface spécifique plus importante. Les analyses BET ont été réalisées sur les différents échantillons synthétisés. La Figure 3.5 présente les isothermes d'adsorption et de désorption d'un RGO réduit par l'hydrazine (RGO 4) et d'un RGO réduit par le chlorure d'étain (RGO 10). Ceux-ci présentent tout deux, une courbe d'adsorption de type IV, caractéristique des adsorbants hydrophobes et une courbe d'hystérésis de type 2 indiquant une mésoporosité en interconnexion. Le volume adsorbé pour l'échantillon réduit par l'hydrazine est plus important que pour l'échantillon réduit au chlorure d'étain.

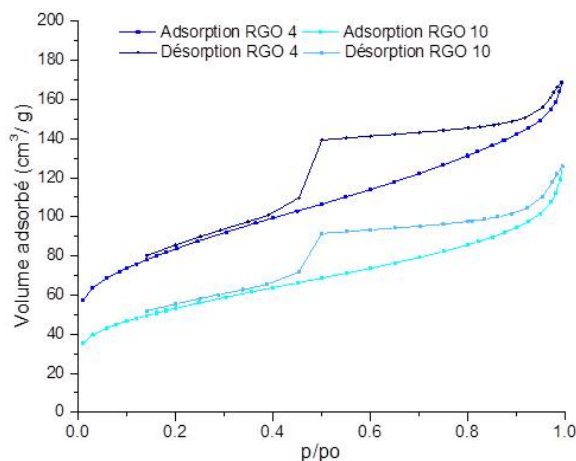


Figure 3.5: Isothermes d'adsorption/désorption des RGO réduits par l'hydrazine (RGO 4) et le chlorure d'étain (RGO 10).

Ainsi, Le calcul de surface BET a donné 295 m²/g pour le RGO 4 et 189m²/g pour le RGO 10. Ces valeurs de surface spécifique sont bien supérieures à celles obtenues pour les GO et graphites qui est respectivement d'environ 50m²/g et 3m²/g. La réduction par l'hydrazine a permis d'augmenter d'un facteur 6 la surface spécifique de cet échantillon contre seulement 4 avec le chlorure d'étain. Les courbes d'adsorption/désorption des autres échantillons présentent également les mêmes allures. Le Tableau 3.3 récapitule les surfaces BET obtenues des différents échantillons analysés. On observe la valeur maximale (488 m²/g) obtenue avec le RGO 6 réduit à l'hydrazine.

Tableau 3.3: Surface BET des différents échantillons calculée à partir des courbes d'adsorption/désorption d'azote.

Échantillons réduits	Surface BET m²/g
RGO 1	n.a
RGO 2	147
RGO 3	294
RGO 4	195
RGO 5	241
RGO 6	488
RGO 7	n.a
RGO 8	139
RGO 9	131
RGO 10	189

b) Structure chimique des RGO

i. Analyses élémentaires

L'analyse élémentaire permet d'obtenir le ratio C/O qui donne une indication sur l'état d'oxydation du GO et du RGO. Le tableau 3.4 résume les taux de carbone et oxygène des échantillons réduits par l'hydrazine et le chlorure d'étain ainsi que les ratio C/O.

Les ratios C/O obtenus avec l'hydrazine sont légèrement supérieurs à ceux obtenus par le chlorure d'étain malgré un ratio plus élevé (3,6) obtenu avec le chlorure d'étain à 60°C. L'hydrazine est donc meilleur réducteur que le chlorure d'étain. De plus, Une température plus haute permet une meilleure réduction mais l'ajout d'hydrazine en excès ne permet pas de diminuer drastiquement la quantité d'oxygène résiduel dans le RGO. Ces analyses élémentaires viennent confirmer la tendance observée avec le suivi de potentiel et les analyses DRX. Pour conclure, au vu de ces éléments, une réduction par l'hydrazine d'une solution de GO préalablement mise sous ultrason et non recristallisée permet d'obtenir un RGO dont le ratio C/O est optimisé.

Tableau 3.4: Taux de carbone, d'oxygène et ratios C/O obtenus pour les échantillons de RGO étudiés.

Nom de l'échantillon	% Carbone	% Oxygène	% Hydrogène	Ratio C/O
RGO 1	65,9	18,3	1,7	3,6
RGO 2	63,9	23,0	2,0	2,8
RGO 3	73,6	15,7	1,5	4,7
RGO 4	74,5	18,1	1,7	4,1
RGO 5	73,3	16,3	1,5	4,5
RGO 6	71,9	17,9	1,7	4,0
RGO 7	50,2	33,9	2,3	1,6
RGO 8	47,4	26,0	0,9	1,8
RGO 9	65,4	18,0	1,2	3,6
RGO 10	65,1	19,0	1,2	3,4

ii. Spectroscopies Raman et IR

L'oxydation du graphite détruit partiellement le réseau de carbone sp^2 constituant le graphite. Cette destruction partielle se traduit par l'augmentation considérable de la bande G sur les spectres Raman des GO. L'analyse du spectre Raman des échantillons réduits permet de mettre en évidence les changements de structure qui s'opèrent à nouveau sur les échantillons, La Figure 3.6 présente les spectres RAMAN d'un échantillon réduit par l'hydrazine et d'un échantillon par le chlorure d'étain. La bande D augmente légèrement tandis que la bande 2D (qui avait disparu après oxydation) est de nouveau présente sous forme d'un relief à deux niveaux. Les seules différences observables se situent au niveau du ratio d'intensité I_D/I_G dont les valeurs sont résumées dans le Tableau 3.5 et par la présence d'un léger épaulement sur le spectre du RGO réduit par l'hydrazine.

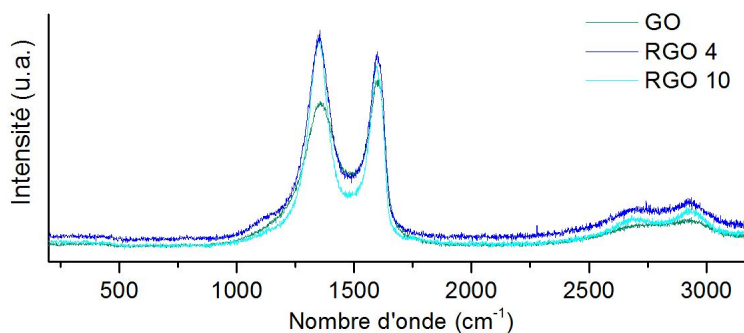


Figure 3.6: Spectres Raman des RGO réduits par l'hydrazine (RGO 4) et par le chlorure d'étain (RGO 10).

La température de réduction semble donc avoir une influence sur le nombre de défauts présents dans la structure car les échantillons réduits à plus faible température présentent un ratio I_D/I_G légèrement plus faible que ceux réduits à température supérieure. De plus, il

est possible d'extraire la distance moyenne entre deux défauts (L_D) en utilisant l'équation 1.7 comme pour les graphites et les GO.

Tableau 3.5: Ratios I_D/I_G des différents échantillons réduits par l'hydrazine et par le chlorure d'étain.

Échantillons réduits	Ratios I_D/I_G	Distance L_D (nm)
RGO 1	1,05	18,3
RGO 2	1,04	18,5
RGO 3	1,11	17,3
RGO 4	1,10	17,5
RGO 5	1,06	18,1
RGO 6	1,09	17,6
RGO 7	1,04	18,5
RGO 8	1,02	18,8
RGO 9	1,12	17,6
RGO 10	1,00	19,2

Les distances moyennes obtenues sont légèrement inférieures à celles obtenues sur les GO. Cela indique que la réduction chimique provoque l'élimination des fonctions oxygénées en laissant des défauts de structure (carbone sp^3 , lacune). Les distances moyennes entre deux défauts sont assez proches les unes des autres quelque soit l'agent réducteur ou les paramètres étudiés.

L'oxydation du graphite par le permanganate de potassium insère de nombreuses fonctions oxygénées dans la structure graphitique visible par spectroscopie IR (cf. Chapitre 2). Une réduction efficace permet d'éliminer ces fonctions oxygénées et retrouver une structure carbonée peu visible en infrarouge. La Figure 3.7 présente le spectre IR des échantillons réduits par l'hydrazine et le chlorure d'étain. Ceux-ci présentent peu de pics, seulement deux qui sont très faibles à environ 1 250 et 1 600 cm^{-1} identifiés correspondant aux vibrations des liaisons -C-O, =C-O, -C-O-C-, C=O des phénols, éthers, époxydes, acides carboxyliques et C=C du réseau graphitique. La faible intensité de ces pics prouvent la réduction du GO. Cependant, aucune différence n'est observable entre le spectre de l'échantillon réduit par l'hydrazine par rapport au spectre de l'échantillon réduit par le chlorure d'étain.

iii. Analyses thermiques

Les fonctions oxygénées incorporées dans la structure graphitique sont thermolabiles (cf. chapitre 1). La réduction chimique permet d'éliminer en partie les fonctions oxygénées. L'analyse thermogravimétrique permet donc de vérifier l'efficacité de la réduction (Figure 3.8). La perte en masse obtenue sur l'échantillon réduit par l'hydrazine (RGO 4) est d'environ 20%, cette perte de masse est linéaire cela indique la bonne réduction de l'échantillon. L'échantillon réduit par le chlorure d'étain (RGO 10) suit le même profil que le RGO 4

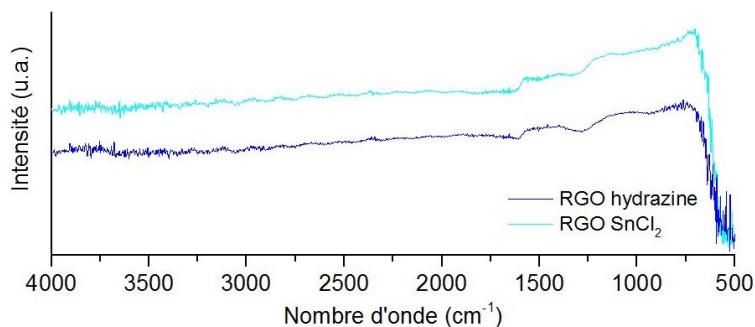


Figure 3.7: Spectres IR des RGO réduits par l'hydrazine (RGO 4) et par le chlorure d'étain (RGO 10).

jusqu'à 650°C puis subit une légère perte de masse pour atteindre une perte totale d'environ 23%. Cela indique une moins bonne stabilité du RGO réduit par le chlorure d'étain.

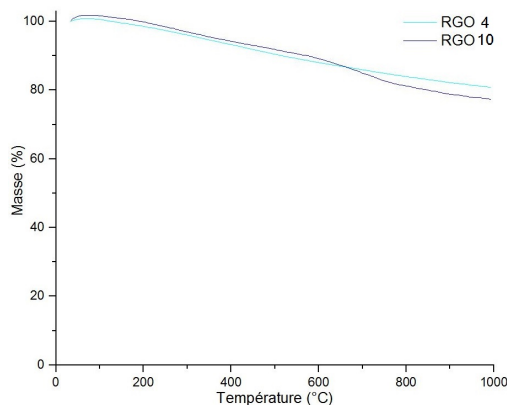


Figure 3.8: Thermogrammes ATG des RGO réduits par l'hydrazine (RGO 4) et par le chlorure d'étain (RGO 10).

Cette analyse vient donc confirmer les premières informations obtenues précédemment, à savoir que l'hydrazine est un meilleur réducteur que le chlorure d'étain.

3.1.4 Conclusion

Deux agents réducteurs ont été testés dans différentes conditions afin d'étudier leur pouvoir réducteur sur le GO. Les analyses DRX et IR prouvent la réduction efficace des GO en RGO par les deux agents réducteurs avec la disparition dans les deux cas du pic caractéristique du GO en DRX et la forte diminution des bandes d'adsorption des fonctions oxygénées en IR. Les images MEB ne montrent pas de différence significative entre les différents échantillons. Les particules sont formées d'agrégats de carbone entremêlés les uns aux autres. De plus, l'analyse Raman confirme également la réduction du GO en RGO par l'hydrazine et le chlorure d'étain avec l'évolution des pics D, G et 2D. La densité de défauts augmente légèrement quels que soient l'agent réducteur utilisé et les conditions de réactions.

Les écarts des ratios I_D/I_G obtenus en fonction des conditions de synthèse et des agents réducteurs utilisés ne sont pas significatifs (1,02-1,12).

Cependant, la présence d'un début de pic à $26,6^\circ$ sur les échantillons réduits par le chlorure d'étain ainsi que les ratios C/O obtenus par analyses élémentaires indiquent une meilleure réduction avec l'hydrazine. Les analyses thermogravimétriques réalisées viennent confirmer cette tendance.

Enfin, les paramètres étudiés lors des réductions ont un faible impact sur la réduction et la densité de défauts. La température et l'utilisation des ultrasons permettent d'améliorer légèrement la réduction. Les analyses élémentaires et la spectroscopie Raman indiquent un ratio C/O plus élevé et un ratio I_D/I_G légèrement supérieur signifiant une meilleure réduction avec un GO mis sous ultrasons et réduit avec une température élevée.

3.2 La réduction électrochimique

3.2.1 Dispositif et protocole expérimental

a) Dispositif

Le dispositif utilisé pour la réduction chimique est une cellule électrochimique à trois électrodes. Cette cellule d'une contenance de 500mL est munie d'une arrivée de gaz afin de pouvoir dégazer la solution électrolytique pendant l'expérience. L'électrode de référence utilisée est l'électrode Ag/AgCl (+0,20 V/ENH, stable jusqu'à 100°C), la contre-électrode est une grille de platine dont la surface développée est 10 fois supérieure à la surface de l'électrode de travail, qui elle, est une tige en acier inoxydable sur laquelle est placée une pastille de carbone vitreux ($d=0,9\text{cm}$) sur laquelle est déposé le GO à réduire. L'électrode est schématisée sur la Figure 3.9.

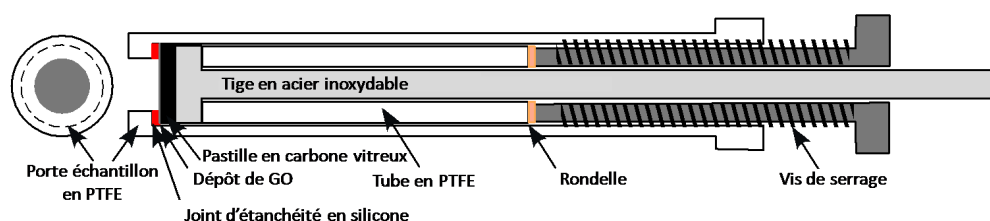


Figure 3.9: Schéma de l'électrode de travail.

Le dépôt de GO est réalisé à partir d'une solution de GO à 3mg/mL préalablement agitée et mise sous ultrasons afin qu'aucune particule ne soit visible. Le dépôt est réalisé par drop casting, lorsque le GO est sec, après que la quantité exacte de GO déposé ait été pesée. Deux milieux électrolytiques ont été testés :

- Solution KCl à $0,5\text{ mol/L}$, $\text{pH} \approx 5,90$,
- Solution phosphate $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ à 1 mol/L , $\text{pH} \approx 5,05$.

b) Protocole

Le protocole pour réduire le GO électrochimiquement a été réalisé de la manière suivante :

- Mesure d'impédance à potentiel constant (-0,30 V/ENH),
- Voltamétrie cyclique : 5 cycles (de 0,20 V/ENH à -1,30V/ENH),
- Mesure d'impédance à potentiel constant (-0,30 V/ENH),
- Plusieurs cycles de réduction à potentiel constant (-1,00 V/ENH) pendant 15 minutes et mesures d'impédance à potentiel constant (-0,30 V/ENH).

Ce protocole a été établi afin d'étudier le comportement électrochimique du GO avant réduction, après 5 cycles de voltamétrie cyclique puis son évolution au cours de plusieurs créneaux de réduction de 15 minutes à potentiel constant. Les potentiels de mesure d'impédance et de réduction ont été sélectionnés en fonction des zones de stabilité et de réduction du carbone comme le montre le diagramme de Pourbaix Figure 3.10.

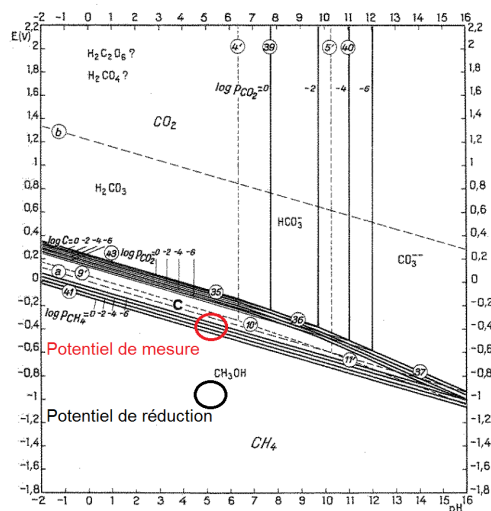


Figure 3.10: Diagramme de Pourbaix montrant le positionnement des zones de mesure et de réduction.

3.2.2 Mesures électrochimiques

a) Comportement du GO dans les milieux $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ et KCl

i. Analyses qualitatives

La réduction électrochimique a été réalisée dans les milieux $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ et KCl. La Figure 3.11 présente les spectres d'impédance mesurés (Nyquist) avant/après la voltamétrie cyclique et jusqu'à 60 minutes de réduction à potentiel constant (créneaux de 15 minutes à -1,00 V/ENH). Les spectres présentent des allures légèrement différentes.

À très haute fréquence (THF, $f > 100$ kHz, cf. zoom), une boucle capacitive apparaît dans les deux milieux étudiés. Cependant, cette boucle correspond à un artefact dû au circuit de

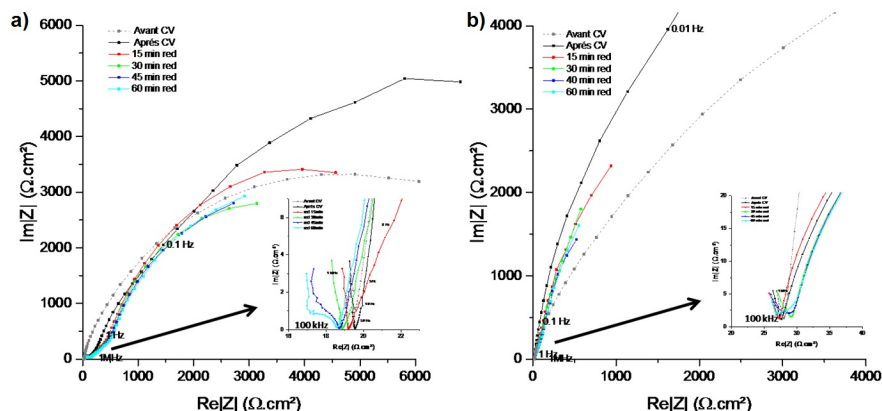


Figure 3.11: Spectres d'impédance brut en milieu KCl (a) et $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ (b).

l'électrode de référence. Les diagrammes de Nyquist corrigés et modélisés avec des circuits RC sont représentés sur la Figure 3.12).

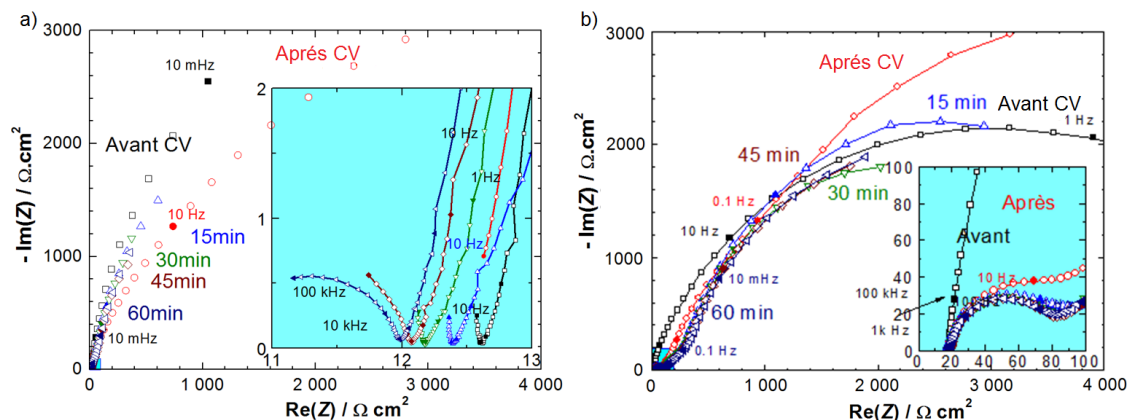


Figure 3.12: Spectres d'impédance des réductions électrochimiques : en milieu KCl 0,5 M (a) et $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 1 M PBS (b).

Les diagrammes réalisés dans l'électrolyte KCl présentent deux boucles capacitives : une très petite boucle en haute fréquence (HF) centrée vers $\text{Re}(Z) = 11,3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ qui varie peu avec le cycle de réduction et une boucle de grand diamètre en basse fréquence (BF) qui, elle, diminue progressivement avec le temps de réduction et atteint un régime quasi-stationnaire au bout de 60 minutes de réduction.

Pour le milieu PBS, après réduction, une très petite boucle en haute fréquence (HF) centrée vers $\text{Re}(Z) = 50 \Omega \cdot \text{cm}^2$ apparaît. Cette boucle n'est pas visible avant la réduction, une boucle de plus grand diamètre centrée vers $\text{Re}(Z) = 3000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ est également visible. Après observation minutieuse, une troisième boucle à très haute fréquence (THF) semble également exister, mais elle n'est pas suffisamment développée (Figure 3.13).

La capacité associée à la boucle de grand diamètre diminue avec le temps de réduction. Après réduction, une pente proche de 1 apparaît en dessous de 100 Hz, suivie d'une troisième boucle capacitive aplatie. La taille de cette partie linéaire semble augmenter avec le temps

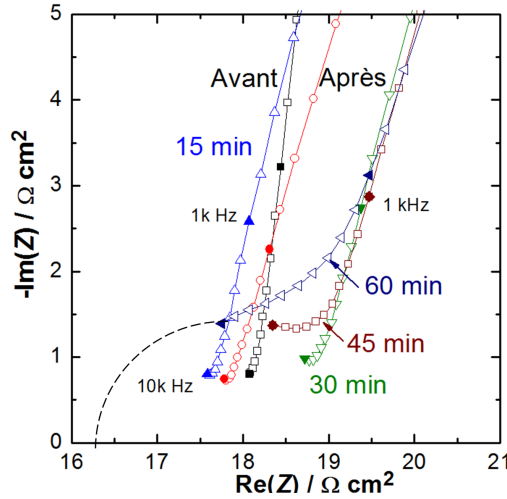


Figure 3.13: Zoom sur la zone THF du spectre d'impédance en milieu $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 1 M.

de réduction (cette partie linéaire est à peine visible dans le milieu KCl). Il est probable que l'apparition de la troisième boucle soit due au milieu phosphate. Compte tenu de ces observations, le comportement de l'électrode est schématisé dans les deux milieux (Figure 3.14).

Deux circuits R//Q sont introduits pour décrire le phénomène de conduction de la couche interne et du RGO sur l'électrode en milieu KCl. Un troisième circuit R//Q est introduit pour l'électrode en milieu phosphate en raison des observations faites précédemment (boucle THF due à une couche de phosphate en surface). Enfin, deux résistances sont placées en série afin de simuler la résistance de l'électrolyte ainsi que la résistance de contact entre la tige d'acier et la pastille de carbone vitreux.

ii. Analyses quantitatives

Afin d'évaluer les phénomènes qui ont lieu au cours du processus de réduction électrochimique, un ajustement de paramètres a été effectué dans le cadre d'une collaboration avec M. Hisasi Takenouti (LISE, Sorbonne Université, Paris).

• Milieu KCl 0,5 M

Tout d'abord, la résistance d'électrolyte R_S (exprimée en $\Omega \cdot \text{cm}^2$) peut être calculée par la formule de Newman 3.1 :

$$R_S = \frac{S}{2 * d * K} \quad (3.1)$$

Avec S : Superficie de l'électrode ($0,645 \text{ cm}^2$), K : Conductivité du milieu ($58,67 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$) et d : Diamètre de l'électrode à disque ($0,90 \text{ cm}$).

$$R_S = \frac{0,645}{2 * 0,9 * 58,67 \cdot 10^{-3}} = 6,10 \Omega \cdot \text{cm}^2 \quad (3.2)$$

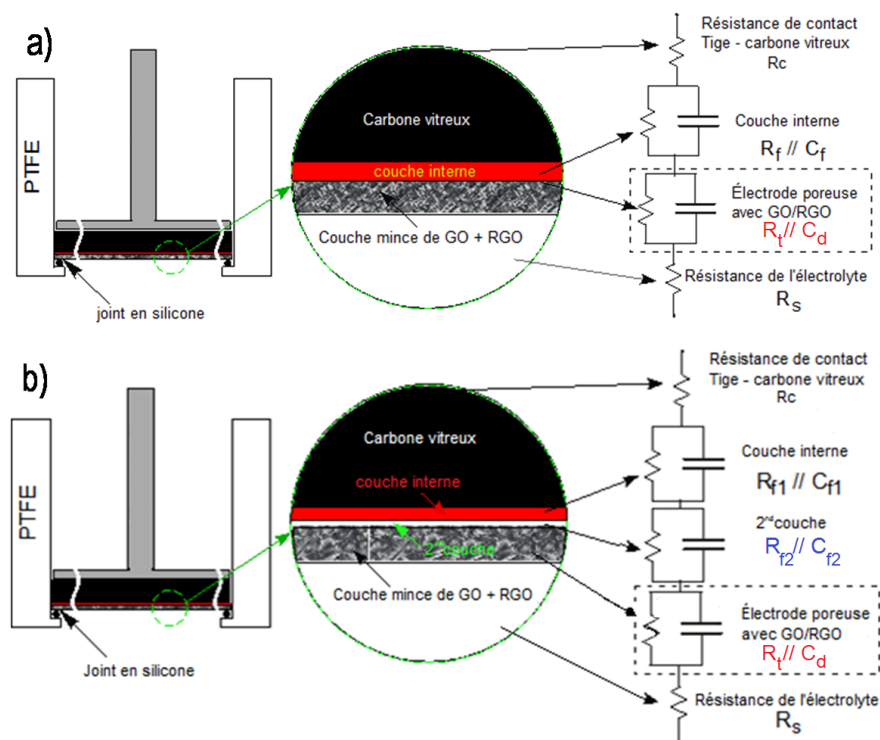


Figure 3.14: Schémas équivalents du comportement d'électrode : en milieu KCl (a) et NaH_2PO_4/Na_2HPO_4 (b).

La résistance d'électrolyte est de $6,10 \Omega \cdot cm^2$ par le calcul (3.2). Cette valeur reste inférieure à l'extrapolation de la boucle haute fréquence calculée à $10,7 \Omega \cdot cm^2$. La résistance de la boucle HF comprend la résistance de contact R_t de quelques ohms, ainsi que la résistance des fils ($\approx 2 \Omega \cdot cm^2$). De plus, la présence d'une petite cavité entre la surface de l'électrode et le porte-électrode (Figure 3.15) provoque une résistance d'électrolyte supplémentaire par rapport à l'équation de Newman.

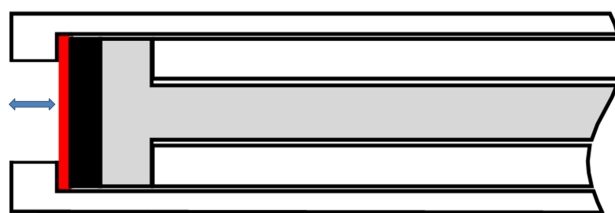


Figure 3.15: Cavité entre la surface de l'électrode et le porte-électrode.

Le calcul avec ajustement de paramètres a donné les résultats suivants : la résistance (R_f) de la couche interne en haute fréquence (HF) dans le milieu KCl est un peu inférieure à $2,50 \Omega \cdot cm^2$ (avant réduction) et diminue jusqu'à $1,24 \Omega \cdot cm^2$, alors que la résistance (R_t) correspondant au RGO qui répond en basse fréquence (BF), quant à elle, varie entre 10 et $30 k\Omega \cdot cm^2$ (Figure 3.16).

La capacité associée à la première boucle (HF) est initialement de $268 nF \cdot cm^{-2}$ avant réduction, puis diminue légèrement jusqu'à $82 nF \cdot cm^{-2}$ après la voltamétrie cyclique pour

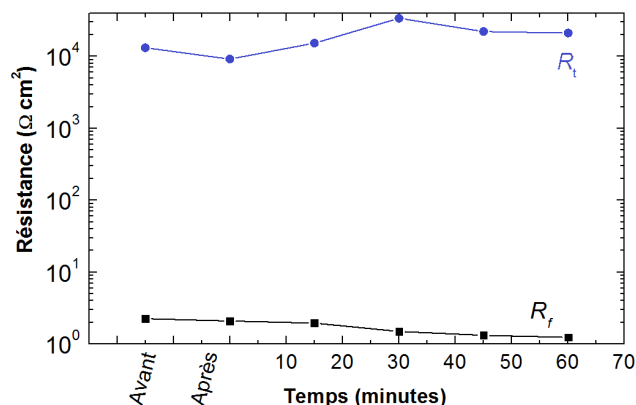


Figure 3.16: Évolution des résistances au cours de la réduction en milieu KCl.

ensuite augmenter progressivement au cours de la réduction à potentiel constant (Figure 3.17). Il faut cependant rappeler que, comme la boucle capacitive en haute fréquence n'est pas clairement définie, sa valeur reste à considérer avec une certaine incertitude.

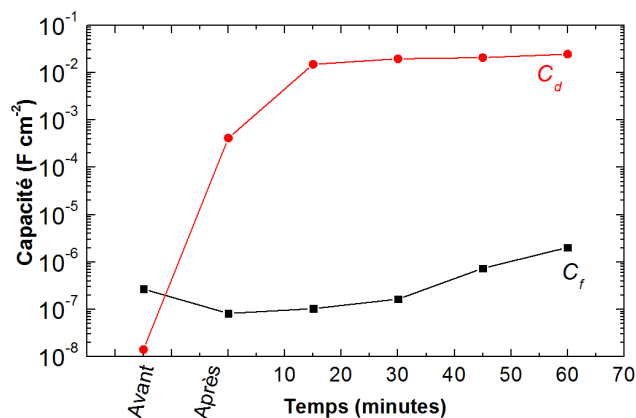


Figure 3.17: Évolution des capacités au cours de la réduction en milieu KCl.

Concernant la boucle en basse fréquence (BF) correspondant au RGO, le diagramme de Bode semble indiquer qu'il y ait deux constantes de temps représentées par deux bosses dans le diagramme de déphasage. Une observation attentive permet de déceler une petite inflexion vers 0,1 Hz sur le diagramme relatif au module pour le spectre mesuré après 60 minutes de réduction (Figure 3.18).

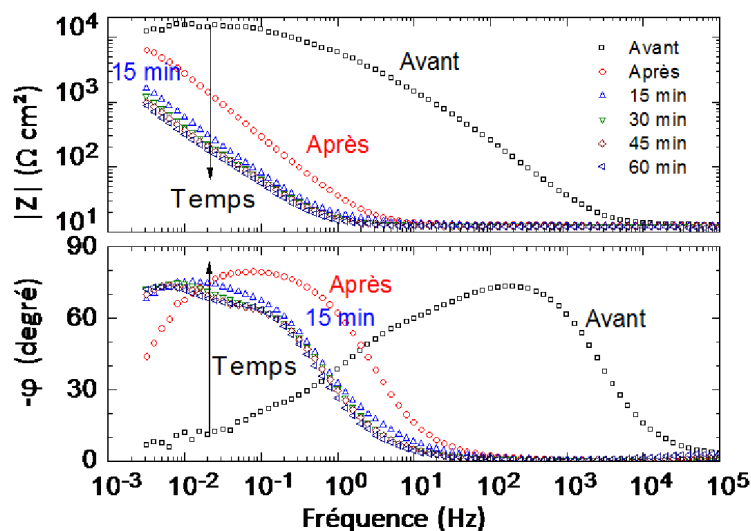


Figure 3.18: Diagramme de Bode des spectres obtenus en milieu KCl.

Cependant, les résultats d'ajustement de paramètres avec une constante de temps (2 R//Q) et deux constantes de temps (3 R//Q) donnent des résultats similaires (Figure 3.19). C'est pourquoi l'ajustement de paramètres a été réalisé avec une seule constante de temps (Figure 3.14a).

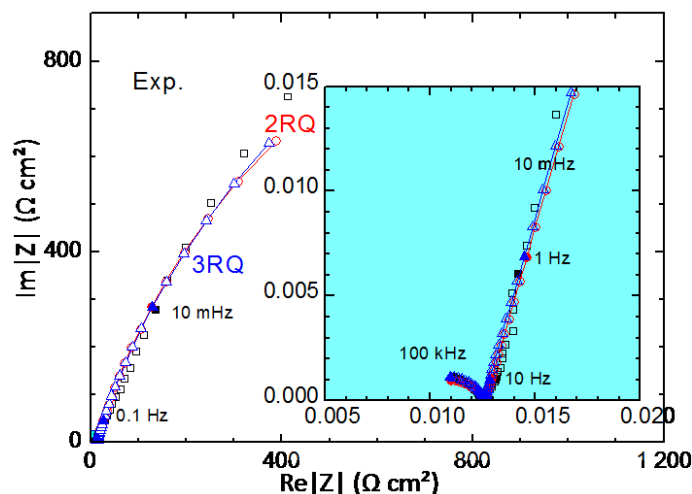


Figure 3.19: Comparaison des spectres expérimental et théorique obtenus par ajustement de paramètres (1 et 2 constantes de temps pour 60 minutes de réduction).

La capacité de double couche C_d augmente considérablement après les 15 premières minutes de réduction à potentiel constant, puis plus légèrement au fil du temps de réduction. La capacité passe initialement de $14,2 \text{ nF.cm}^{-2}$ à $24,5 \text{ mF.cm}^{-2}$, ce qui constitue une augmentation considérable de plus de 6 ordres de grandeur. Cette courbe montre donc l'efficacité de la réduction électrochimique du GO en ERGO. Rappelons que la capacité peut être déduite selon l'équation 3.3.

$$C_d = \frac{\epsilon_0 * \epsilon_r * S}{e} \quad (3.3)$$

Avec ϵ_0 : Permittivité du vide ($8,85.10^{-12}$ F/m), ϵ_r : Constante diélectrique de l'électrolyte (en F/m), S : Surface d'interaction électrode/électrolyte (en m^2) et e : Épaisseur de la double couche (en m).

Ainsi, lorsque la valeur de la capacité augmente, cela signifie que la surface spécifique du matériau augmente et l'épaisseur diminue.

Les valeurs de résistance et de capacité obtenues au cours du protocole de réduction sont résumées dans le Tableau 3.6.

Tableau 3.6: Valeurs des résistances et des capacités obtenues au cours du processus de réduction en milieu KCl après ajustement de paramètres.

Temps de réduction	R_t ($\Omega.cm^2$)	R_f ($\Omega.cm^2$)	C_f ($mF.cm^{-2}$)	C_d ($mF.cm^{-2}$)
Avant CV	$1,32.10^4$	2,25	$1,42.10^{-4}$	$1,42.10^{-5}$
Après CV	$9,18.10^3$	2,09	$8,24.10^{-5}$	$4,13.10^{-1}$
15 min de réduction	$1,52.10^4$	1,95	$1,04.10^{-4}$	15,00
30 min de réduction	$3,38.10^4$	1,50	$1,65.10^{-4}$	19,51
45 min de réduction	$2,21.10^4$	1,32	$7,36.10^{-4}$	20,75
60 min de réduction	$2,10.10^4$	1,24	$2,03.10^{-3}$	24,52

- **Milieu NaH_2PO_4/Na_2HPO_4 1 M**

La résistance d'électrolyte peut être calculée par la formule de Newman 3.1 comme précédemment, avec dans le cas des phosphates, une conductivité du milieu de $40,52$ $mS.cm^{-1}$.

$$R_S = \frac{0,645}{2 * 0,9 * 40,52.10^{-3}} = 8,84 \Omega.cm^2 \quad (3.4)$$

La résistance d'électrolyte vaudrait donc $8,84 \Omega.cm^2$ d'après le calcul (3.4). Cette valeur (même associée à la résistance de contact R_t de quelques ohms) reste également inférieure à l'extrapolation de la boucle haute fréquence calculée à $16,3 \Omega.cm^2$ pour la raison évoquée précédemment.

L'ajustement de paramètres a été réalisé sur le spectre après 60 minutes de réduction, car il présente la boucle BF la mieux définie. L'analyse de ce spectre donnera donc des résultats présentant moins d'incertitudes (Figure 3.20).

La résistance (R_{f1}) associée à la boucle THF est initialement de $57,8 \Omega.cm^2$, et elle augmente légèrement pour terminer aux alentours de $80 \Omega.cm^2$. La résistance (R_{f2}) associée à la boucle HF est quant à elle, légèrement plus importante. Elle est initialement de $292 \Omega.cm^2$ puis diminue à $137 \Omega.cm^2$ pour augmenter ensuite au fil de la réduction et revenir à $268 \Omega.cm^2$ après 60 minutes de réduction. Enfin, la boucle BF présente une résistance (R_t) qui suit la même tendance que (R_{f2}), elle diminue après la CV pour augmenter légèrement au cours de la réduction (elle passe de $5,42$ $k\Omega.cm^2$ à $4,23$ $k\Omega.cm^2$).

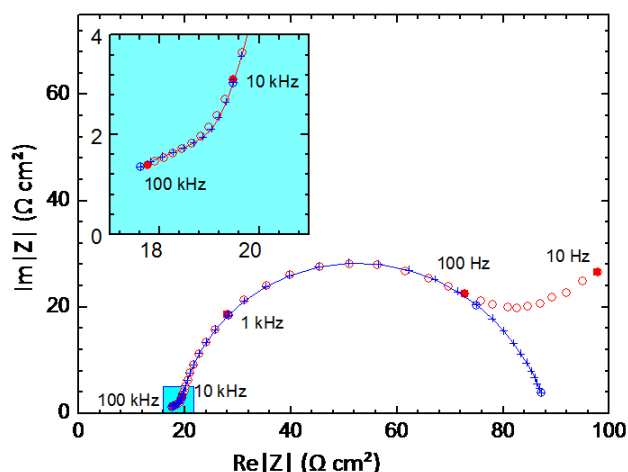


Figure 3.20: Comparaison des spectres expérimental et théorique par calcul avec ajustement de paramètres.

Les valeurs des trois résistances obtenues après ajustement de paramètres sont représentées en Figure 3.21.

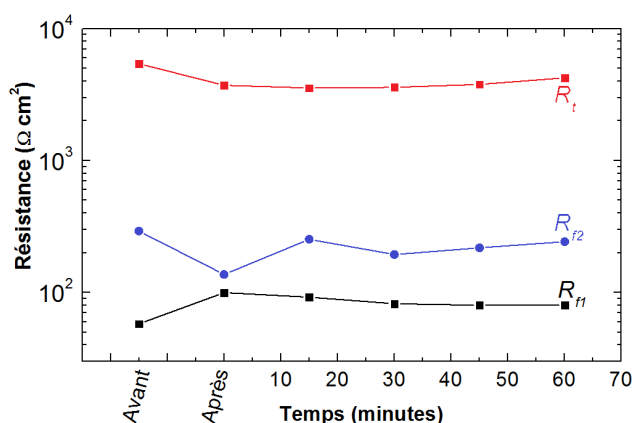


Figure 3.21: Évolution des résistances obtenues au cours de la réduction en milieu $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$.

Les capacités obtenues après ajustement de paramètres sont représentées Figure 3.22. La capacité (C_{f1}) de la boucle THF diminue progressivement ($275 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2} \rightarrow 60 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$), les deux autres (C_{f2} et C_d) augmentent d'environ un ordre de grandeur au cours du processus de réduction. C_{f2} passe de $466 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ à $24,2 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ et C_d de $598 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ à $67 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$.

En comparant les valeurs de résistance et de capacité obtenues et leur évolution, la boucle THF observée en milieu phosphate semble être de même nature que la boucle HF en milieu KCl. Ainsi, la boucle HF en milieu phosphate peut être attribuée à une couche de phosphate en surface. Les valeurs de résistance et de capacité obtenues sont résumées dans le Tableau 3.7.

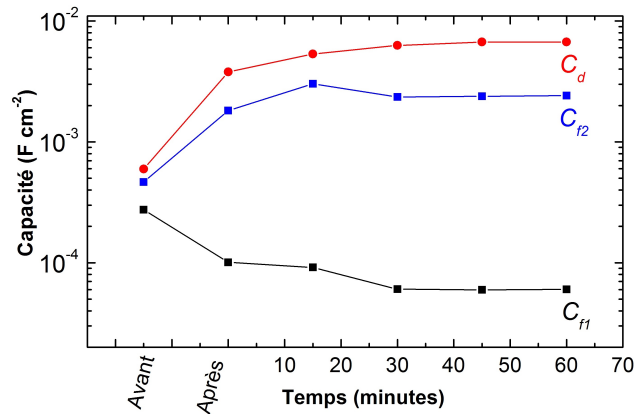


Figure 3.22: Évolution des capacités obtenues au cours de la réduction en milieu $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$.

Tableau 3.7: Valeurs des résistances et des capacités obtenues au cours du processus de réduction en milieu $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ après ajustement des paramètres.

Temps de réduction	R_t ($\Omega.\text{cm}^2$)	R_{f1} ($\Omega.\text{cm}^2$)	R_{f2} ($\Omega.\text{cm}^2$)	C_{f1} ($\text{mF}.\text{cm}^{-2}$)	C_{f2} ($\text{mF}.\text{cm}^{-2}$)	C_d ($\text{mF}.\text{cm}^{-2}$)
Avant CV	5 420	57,8	292	0,27	0,46	0,59
Après CV	3 720	99,8	137	0,10	1,82	3,80
15 min de réduction	3 550	92,1	253	0,09	3,02	5,34
30 min de réduction	3 590	82,2	194	0,06	2,35	6,28
45 min de réduction	3 780	80,0	218	0,06	2,38	6,71
60 min de réduction	4 230	80,1	243	0,06	2,42	6,70

Compte tenu des résultats obtenus dans les deux milieux de réduction, il semblerait que le milieu KCl soit un meilleur milieu pour la réduction. Il ne provoque pas de couche en surface et les valeurs de capacité obtenues sont plus élevées.

b) Influence du type de synthèse sur le comportement électrochimique du GO

Les GO provenant des synthèses Marcano et Hummers modifiée ont été déposés selon la procédure décrite dans le chapitre 2. Les spectres obtenus sont comparés (Figure 3.23) afin de mettre en évidence une éventuelle différence de comportement électrochimique.

Les diagrammes de Bode et de Nyquist provenant des réductions des GO issus des deux méthodes de synthèse montrent un comportement électrochimique des GO similaire. Le module d'impédance diminue pendant les trois premiers créneaux de 15 minutes de réduction puis les spectres d'impédance varient peu jusqu'au onzième créneau (2h45 de réduction à potentiel constant). Une boucle capacitive est observée à haute fréquence (10 kHz \rightarrow 10 Hz). Pour les fréquences basses ($f < 0,1$ Hz), une boucle capacitive de grand diamètre (compris entre 2 et 10 $\text{k}\Omega.\text{cm}^2$) est observée.

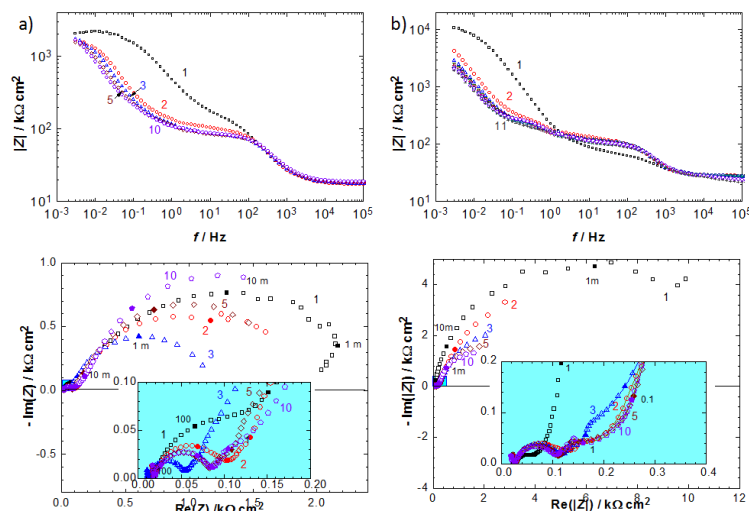


Figure 3.23: Diagrammes de Bode et de Nyquist obtenus lors des réductions électrochimiques des GO issus du graphite Sigma à partir des méthodes Hummers modifiée (a) et Marciano (b).

c) Influence du type de graphite sur le comportement électrochimique du GO

Les GO synthétisés à partir des graphites Graftech et Sigma ont été déposés selon la procédure décrite dans le chapitre 2. Les spectres obtenus sont comparés (Figure 3.24) afin de mettre en évidence une éventuelle différence de comportement électrochimique.

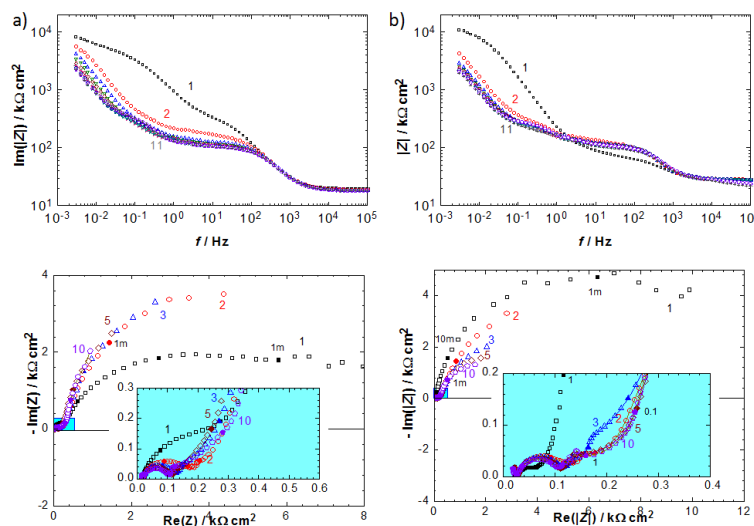


Figure 3.24: Diagrammes de Bode et de Nyquist des réductions des GO issus du graphite Graftech (a) et Sigma (b) à partir de la méthode Marciano.

Les diagrammes de Bode et de Nyquist provenant des réductions des GO issus des deux graphites montrent un comportement électrochimique des GO similaire.

d) Influence de la quantité de matière sur la réduction électrochimique

Le dépôt par drop casting d'une solution de GO même homogène ne permet pas de déposer une quantité toujours identique de GO sur l'électrode de travail. Les quantités de GO déposées varient de 0,4mg à 1,4mg. Pour vérifier si la quantité de GO déposée a une influence sur le comportement électrochimique, plusieurs essais de réduction ont été réalisés avec un même GO en milieu PBS. La Figure 3.25 présente les diagrammes de Bode et de Nyquist des différentes quantités de GO déposé au quatrième créneau de réduction (1 heure à potentiel constant).

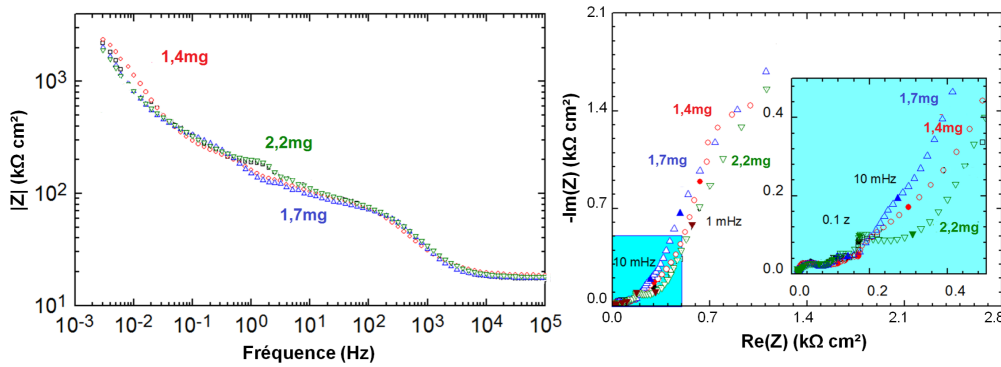


Figure 3.25: Diagrammes de Bode et de Nyquist obtenus pour différentes quantités de GO (graphite Graftech, méthode Hummers modifiée) après 1 heure de réduction à potentiel constant.

Les valeurs de chaque paramètre ont été évaluées afin d'étudier le comportement électrochimique du GO en fonction de la quantité déposée (Tableau 3.8).

Tableau 3.8: Valeurs des paramètres évalués en fonction de la quantité de GO déposé.

Série	Masse (mg.cm ⁻²)	R _s (Ω.cm ²)	Q _{cd} (μF.cm ⁻²)	a ^{cd}	R _t (Ω.cm ²)
GO (1)	1,4	18,3	60,0	0,773	81,4
GO (2)	1,7	17,2	21,3	0,874	64,3
GO (3)	2,2	17,2	43,5	0,784	77,9

R_s change peu, comme prévu. Q_{cd} et R_t se dispersent de façon significative, mais ne montrent pas un effet de la quantité de GO déposé. Comme cette boucle ne manifeste pas de texture poreuse, il semble que la surface géométrique de l'électrode détermine le comportement électrochimique, le GO semble former une couche compacte.

e) Comparaison des comportements électrochimiques du CRGO et du ERGO

Afin de pouvoir comparer le comportement électrochimique du CRGO et du ERGO, du CRGO réalisé avec de l'hydrazine a été déposé par drop casting puis analysé par spectroscopie d'impédance. Le spectre d'impédance obtenu (Figure 3.26) a été comparé avec celui d'un GO réduit électrochimiquement à potentiel constant durant deux créneaux de 15 minutes en milieu PBS.

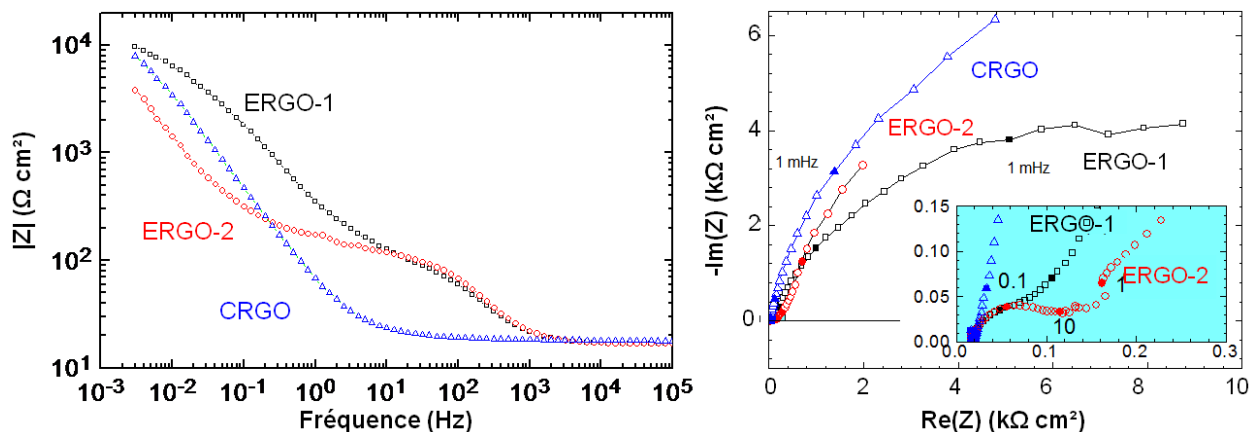


Figure 3.26: Diagrammes de Bode et de Nyquist obtenus pour des CRGO et ERGO après 15 et 30 minutes de réduction à potentiel constant.

La quantité de GO déposé est de $1,2 \text{ mg.cm}^{-2}$ pour l'ERGO et $1,4 \text{ mg.cm}^{-2}$ pour le CRGO. La Figure 3.25 montre l'effet de réduction du GO, "ERGO-1" et "ERGO-2" indiquent respectivement le premier et le deuxième créneau de réduction électrochimique alors que CRGO correspond à l'échantillon réduit chimiquement. Pour le CRGO, une seule boucle capacitive apparaît, cette boucle correspond à la capacité de double couche en parallèle avec la résistance de transfert de charge. L'évaluation des valeurs de résistance et de capacité de la boucle HF du ERGO (10 kHz - 100 Hz) pendant deux créneaux et du CRGO est présentée dans le Tableau 3.9.

Tableau 3.9: Valeurs des résistances et capacités de la boucle HF du ERGO au cours des trois premiers cycles de réduction.

Temps de réduction	R_s ($\Omega.\text{cm}^2$)	Q_{cd} ($\mu\text{F}.\text{cm}^{-2}\text{s}$)	a^{cd}	R_t ($\Omega.\text{cm}^2$)
ERGO-1	16,5	83,6	0,815	106
ERGO-2	16,8	52,3	0,858	103
CRGO	16,9	330,1	0,854	101

La capacité interfaciale ($50\text{-}80 \mu\text{F}.\text{cm}^{-2}\text{s}^{1-a^{cd}}$) correspond à une électrode plane, et ne manifeste pas de texture poreuse. De plus, elle est bien inférieure à la capacité interfaciale obtenue avec le CRGO.

3.2.3 Conclusion

Le comportement électrochimique du GO peut être décrit facilement par deux (ou trois boucles) R//Q en série. Les essais de réduction en milieux KCl et PBS (phosphate) ont montré que la réduction était très rapide (peu d'évolution des capacités après 15 minutes de réduction). L'utilisation du milieu KCl donne de meilleurs résultats en termes de capacité et ne forme pas de couche parasite (couche de phosphate) en surface. L'étude du comportement électrochimique des GO en fonction de la méthode de synthèse et du type de graphite n'a pas révélé de réelle influence de ces paramètres sur le comportement électrochimique du GO. De plus, la quantité de GO déposé sur l'électrode de travail, n'a pas non plus d'influence significative sur la réduction. Enfin, les premières mesures de capacité montrent que la réduction du RGO par voie électrochimique donne de meilleurs résultats que la réduction par voie chimique en termes de capacité : $6,70 \text{ mF.cm}^{-2}$ pour ERGO par rapport à $0,33 \text{ mF.cm}^{-2}$ pour le CRGO en milieu PBS.

3.3 Conclusion générale

L'étude de la réduction par voie électrochimique montre un réel potentiel de réduction avec une capacité de double couche de $6,70 \text{ mF.cm}^{-2}$ atteinte en seulement 15 minutes en milieu phosphate contre seulement $0,33 \text{ mF.cm}^{-2}$ pour un échantillon de CRGO étudié dans les mêmes conditions. De plus, la capacité atteinte lors de la réduction en milieu KCl (15 à 24 mF.cm^{-2}) est 50 fois supérieure à la capacité obtenue pour l'échantillon de CRGO. Par ailleurs, l'étude électrochimique des GO en fonction du type de graphite utilisé et de la méthode de synthèse utilisée n'a pas révélé de différences flagrantes. La quantité de GO déposé pour la réduction n'a pas non plus d'influence significative. Toutefois, les quantités de ERGO obtenues par cette voie de réduction ne permettent pas une analyse comparative des caractéristiques physico-chimiques de celui-ci par rapport au CRGO obtenu dans la première partie de ce chapitre.

L'étude de la réduction chimique a démontré le pouvoir réducteur supérieur de l'hydrazine par rapport au chlorure d'étain. Toutefois, les différents paramètres étudiés pendant la réduction chimique n'ont qu'une influence mineure sur la réduction au vu des différentes analyses effectuées. Le niveau de réduction des échantillons est plus fortement impacté par l'état d'exfoliation du GO en solution (ultrasons) que par le type d'agent réducteur utilisé. Les différents échantillons synthétisés chimiquement dans cette partie seront mis en forme pour constituer le matériau d'électrode du supercondensateur dans le cinquième chapitre.

Deuxième partie

Les supercondensateurs

Chapitre 4

État de l'art - Supercondensateurs

4.1 Introduction

Depuis le XXI^e siècle, le numérique a révolutionné le monde, il prend aujourd'hui une place très importante dans tous les domaines, aussi bien scientifiques qu'industriels, mais également dans le quotidien. La multiplication des appareils micro-électroniques pose le problème de leur apport en énergie. La plupart de ces appareils sont de plus en plus petits et portables. Ils se retrouvent donc loin des sources d'électricité. La nécessité d'utiliser des systèmes de récupération et de stockage d'énergie est donc devenue primordiale pour le développement massif de ces appareils. Parmi les divers moyens de stockage mobiles actuels, il existe les :

- Batteries,
- Condensateurs,
- Supercondensateurs.

Les supercondensateurs (condensateurs électrochimiques) sont dérivés de la technologie des condensateurs (Figure 4.1).

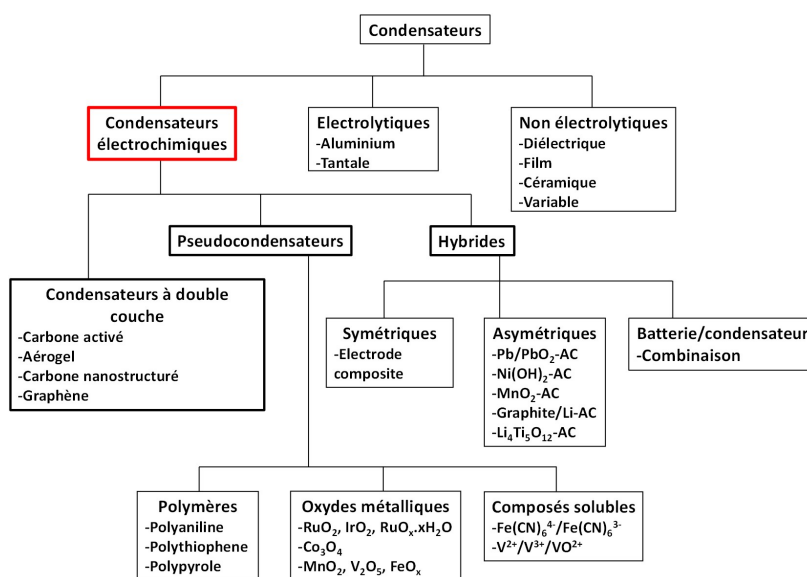


Figure 4.1: Classification des condensateurs. Adapté de [135].

De par leur grande densité de puissance, leur longue durée de vie, leur faible sensibilité aux températures extrêmes et leur bas coût, les supercondensateurs prennent une place importante dans le marché du stockage de l'énergie. Le diagramme de Ragone (Figure 4.2) montre la place des supercondensateurs (bleu) en termes de capacité de stockage et de puissance par rapport aux autres systèmes (batteries au plomb, NiMH et Li-ions : vert, piles lithium première génération : rouge et condensateurs : gris).

Un accumulateur nickel-hydrure métallique (NiMH) utilise de l'hydrure métallique et de l'oxyhydroxyde de nickel comme électrode. Les piles lithium de première génération, elles, utilisent du lithium et du disulfure de fer comme matériau d'électrode. Elles ont depuis

laissé leur place aux batteries Li-ion plus performantes. Les supercondensateurs possèdent des densités d'énergie et de puissance intermédiaires entre les condensateurs et les batteries.

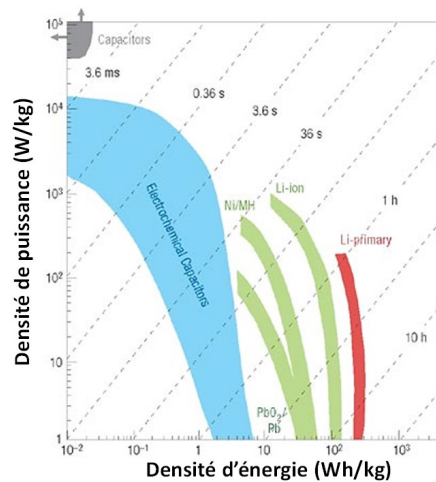


Figure 4.2: Diagramme de Ragone. Adapté de [136].

4.2 Généralités

4.2.1 Principe de fonctionnement

Un condensateur électrochimique (ou supercondensateur) est constitué de deux électrodes imprégnées par un électrolyte et séparées par une membrane isolante et poreuse, le séparateur (Figure 4.3). Sous l'effet d'un champ électrique, les ions de l'électrolyte vont interagir avec les électrodes. Les anions et les cations vont se déplacer respectivement vers les électrodes positive et négative. Grâce à ce phénomène de surface, le supercondensateur peut se charger et se décharger de manière très rapide (quelques secondes à quelques minutes) contrairement aux batteries qui, elles, stockent l'énergie par l'intermédiaire de réactions redox plus lentes (plusieurs heures). Les supercondensateurs ont donc une plus grande densité de puissance que les batteries ($> 2\,000\text{ W/kg}$ vs $< 1\,000\text{ W/kg}$ pour les batteries) mais une moins grande densité d'énergie ($< 10\text{ Wh/kg}$ vs $20\text{-}150\text{ Wh/kg}$ pour les batteries) [135].

4.2.2 Caractéristiques techniques

Les dispositifs de stockage d'énergie sont caractérisés par deux principales grandeurs : la densité d'énergie (E) et la densité de puissance (P). Les supercondensateurs sont régis par les mêmes principes de base que les condensateurs classiques. La densité d'énergie E (Wh/kg) stockée dans un supercondensateur est calculée selon l'équation 4.1 :

$$E = \frac{C * V^2}{2 * m * 3600} \quad (4.1)$$

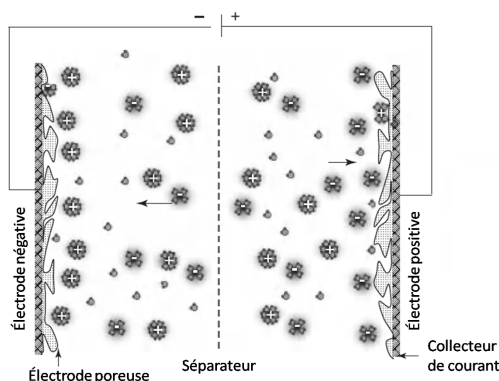


Figure 4.3: Schéma d'un supercondensateur. Adapté de [135].

Où C : Capacité du supercondensateur (en F), V : Tension de fonctionnement (en V),
 m : masse du supercondensateur (en kg).

La densité de puissance P (W/kg) des supercondensateurs est donnée par l'équation 4.2 :

$$P = \frac{V^2}{4 * ESR * m} \quad (4.2)$$

Où ESR : Résistances internes en série du supercondensateur (en Ω) qui incluent :

- La résistance électronique intrinsèque du matériau d'électrode,
- La résistance interfaciale entre le matériau actif d'électrode et le collecteur de courant,
- La résistance ionique (diffusion) des ions se déplaçant dans les micropores,
- La résistance ionique des ions se déplaçant à travers le séparateur,
- Et la résistance ionique de l'électrolyte.

D'après les équations 4.1 et 4.2, la performance globale d'un supercondensateur est donc influencée par deux principaux paramètres :

- La capacité du dispositif (C),
- Et la tension de fonctionnement (V).

La capacité d'un supercondensateur est gouvernée par deux phénomènes :

- Le phénomène de pseudo-capacité,
- Et le phénomène de double couche électrique (EDLC).

Les deux phénomènes ont lieu dans un supercondensateur, mais il y a prédominance de l'un ou l'autre, en fonction de la technologie et de la nature des matériaux d'électrode utilisés (cf. chapitre 2)a)ii) Les matériaux d'électrode).

La pseudo-capacité est un mécanisme de réactions redox rapides et réversibles à la surface de certains matériaux. Cette capacité, qui peut être très importante, n'est pas d'origine électrostatique (d'où le préfixe « pseudo » pour la différencier de la capacité de double couche) et se produit quand un transfert rapide de charge électrochimique a lieu. Les matériaux à base d'oxydes de métaux de transition présentent généralement ce type de comportement mais des polymères conducteurs [94, 137, 138], ou encore des matériaux

carbonés enrichis en hétéroatomes peuvent aussi présenter ce comportement [139]. Ce mécanisme permet d'obtenir une valeur de capacité très importante, mais il n'est pas stable dans le temps. Le matériau subit des déformations irréversibles au cours du processus, qui dégradent les performances.

La double couche électrique quant à elle, est un mécanisme électrostatique réversible d'accumulation d'ions à la surface de l'électrode. Ce phénomène apparaît lorsque l'électrode est polarisée. Les ions diffusent dans l'électrolyte pour former une fine couche adsorbée à la surface assurant la neutralité de la charge. Le modèle d'Helmholtz décrivant ce phénomène de double couche à l'interface électrode-électrolyte de chaque électrode, permet de calculer la capacité de double couche selon l'équation 4.3 :

$$C = \varepsilon_0 * \varepsilon_r * \frac{S}{e} \quad (4.3)$$

Où ε_0 : Permittivité du vide ($\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m), ε_r : Permittivité relative de l'électrolyte (en F/m), S : Surface de l'électrode (en m^2) et e : Épaisseur de la double couche (en m).

L'épaisseur très faible de la double couche électrique (quelques nanomètres) fait qu'un tel supercondensateur possède une capacité bien supérieure aux condensateurs classiques (quelques centaines de farads contre quelques centaines de millifarads pour les condensateurs classiques). La capacité totale d'un supercondensateur (constitué de deux électrodes) équivaut donc à deux condensateurs placés en série. La valeur de la capacité totale peut être calculée selon l'équation 4.4 :

$$\frac{1}{C_{totale}} = \frac{1}{C_+} + \frac{1}{C_-} \quad (4.4)$$

Où C_+ : Capacité à l'électrode positive et C_- : Capacité à l'électrode négative.

Il est donc important de préciser la nature de la capacité mesurée : la capacité totale du supercondensateur ou celle de l'électrode. En outre, il est nécessaire de comparer les valeurs relatives de capacité spécifique, que ce soit par masse ou par volume unitaire, la capacité d'une électrode est donnée par l'équation 4.5 :

$$C_{electrode} = \frac{2 * C_{totale}}{M_e} \quad (4.5)$$

Où M_e : Masse de matière active présente dans l'électrode (en g).

La tension de fonctionnement est limitée par la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte utilisé. Par ailleurs, l'utilisation d'une technologie à électrodes asymétriques permet de s'affranchir de la fenêtre de stabilité électrochimique imposée par l'électrolyte et d'obtenir des supercondensateurs à tension de fonctionnement plus élevée (cf. chapitre 3)b) les supercondensateurs asymétriques).

Le défi des scientifiques aujourd'hui est d'améliorer sensiblement la densité d'énergie contenue dans un supercondensateur. Pour cela, d'après l'équation 4.1, les chercheurs peuvent intervenir sur deux grandeurs : la capacité et la tension de fonctionnement du système. L'utilisation de matériaux d'électrode spécifiques avec une nanostructure optimisée permet d'augmenter significativement la capacité. La tension de fonctionnement, quant à elle, est déterminée par le choix de l'électrolyte et de la technologie du supercondensateur.

4.3 Les composants

4.3.1 Les électrodes

a) Caractéristiques

Les phénomènes d'accumulation de charges étant des phénomènes de surface, la surface spécifique du matériau constituant l'électrode a donc une forte influence sur la capacité. Les matériaux carbonés (charbons actifs, nanotubes de carbone, graphène) avec leurs propriétés de conduction électrique, de stabilité chimique et leur coût relativement faible, ont largement été utilisés comme matériau pour confectionner les électrodes des dispositifs de stockage [140,141]. C'est pourquoi, aujourd'hui, la plupart des supercondensateurs commerciaux sont fabriqués avec des électrodes en charbon actif [135]. En effet, c'est le matériau carboné le plus connu et le moins onéreux. Par ailleurs, il existe une grande variété de procédures (carbonisations, activations chimique ou physique) pour développer la surface spécifique des charbons actifs (S_{BET} : 500-3000 m²/g). Ces grandes surfaces spécifiques résultent d'un réseau complexe de pores interconnectés, comprenant des micropores (< 2 nm), des mésopores (2-50 nm) et des macropores (> 50 nm) sur lesquels ces procédés d'activation agissent. En principe, augmenter la porosité du matériau permet d'augmenter la surface et donc la capacité. Mais cette conclusion bien que pertinente, ne suffit pas à l'optimisation de la capacité, d'autres facteurs entrent en jeu [142-144] :

- La distribution de la taille des pores, leur géométrie et leur accessibilité,
- La taille des ions, les mécanismes d'adsorption dans la texture poreuse,
- Et la mouillabilité de la surface.

Certains scientifiques comme Khomenko et al. [145] ont démontré que la distribution de la taille des pores avait une influence sur la capacité. En effet, plus la taille des pores est proche de la taille des ions de l'électrolyte, plus la capacité augmente [145]. Un effort devra donc être fait afin d'optimiser la distribution de la taille des pores pour qu'elle soit la plus proche possible de celle des ions en présence. Par contre, lorsque les pores sont trop étroits (< 0,7 nm), l'épaisseur de la paroi des pores est trop faible pour fournir un écrantage complet aux ions des pores adjacents [146,147]. M.D. Stoller et al. [148] ont analysé la capacité d'une feuille de graphène unique, et ont constaté que celle-ci était augmentée quand une seule des

deux faces de la feuille était en contact avec l'électrolyte. La présence de mésopores est donc nécessaire pour fournir un écrantage suffisant entre les différents pores. De plus, une grande porosité implique une résistance ionique plus importante, ce qui a pour effet de diminuer la densité de puissance [146].

Pour résumer, la porosité doit être ajustée afin d'optimiser la capacité de l'électrode. Mais en contrepartie, une porosité trop grande peut être vite saturée par les espèces électrolytiques, ce qui limite la tension maximale de fonctionnement et donc l'énergie stockée. L'optimisation de la taille des pores en fonction de la taille des ions de l'électrolyte a révélé un nouveau paramètre à prendre en compte dans le mécanisme d'adsorption : la géométrie des pores. Il existe donc un phénomène de stéréosélectivité qui influence l'adsorption des ions [149]. Il est donc important d'étudier l'association matériau d'électrode/électrolyte.

b) Les matériaux d'électrode

i. Le graphène

Les matériaux d'électrode jouent un rôle crucial concernant les performances des supercondensateurs. C'est pourquoi, le graphène avec ses propriétés électriques et morphologiques s'avère très intéressant pour la capacité de double couche dans les supercondensateurs (cf. chapitre I. 1.5). Cependant, le graphène seul ne possède pas une très grande capacité (99 F/g) [16]. Cette faible capacité provient certainement de l'agglomération des feuillets de graphène les uns sur les autres, ce qui rend inaccessible une partie de la surface spécifique. Des optimisations sur la méthode de préparation telle que la réduction en milieu gazeux ou le mode de dépôt couche par couche, ont permis d'élever respectivement la capacité à 205 F/g et 247 F/g [65, 150], mais ces voies d'optimisation ont atteint leurs limites. C'est pourquoi d'autres chercheurs se sont penchés sur d'autres moyens d'optimiser la capacité, en dopant par exemple le graphène avec des hétéroatomes tels que l'azote ou le bore, pour induire un changement d'activité chimique.

Concernant le dopage à l'azote [151–155], celui-ci étant voisin du carbone dans le périodique des éléments, il a une taille similaire au carbone mais une configuration électronique différente avec un électron supplémentaire ($1s^2 2s^2 2p^3$). Le dopage du graphène avec l'azote peut se faire par plusieurs techniques : dopage *in situ* (CVD, arc électrique, etc.) ou post-traitement (traitement thermique, dopage assisté par plasma ou par des méthodes hydrothermales). Les méthodes post-traitement utilisent souvent de l'oxyde de graphène comme précurseur pour préparer le graphène dopé en raison de sa simplicité de synthèse et de ses fonctions oxygénées réactives. Le dopage du graphène peut varier de 1 à 16% selon la méthode utilisée [155].

Le dopage par l'azote implique trois configurations de liaison au sein du réseau graphitique, à savoir les liaisons pyrrolique, pyridinique et d'azote quaternaire (Figure 4.4).

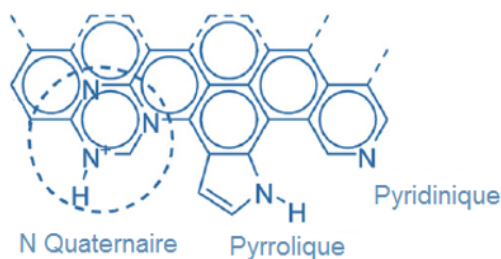


Figure 4.4: Les différents types de liaison azotée. Adapté de [155].

La conductivité de type n est améliorée par la participation des doublets (p) non liants d'électrons de cet hétéroatome au système d'électron π du réseau hexagonal de carbone [153]. Mais la nature de la liaison azotée influence également d'autres caractéristiques : l'azote quaternaire facilite le transfert d'électrons alors que l'azote pyridinique améliore la mouillabilité du graphène en raison de son grand moment dipolaire. Les azotes pyrrolique et pyridinique favorisent des réactions redox en surface, ce qui induit un effet pseudo-capacitif [154]. Le dopage à l'azote permet ainsi d'augmenter la capacité du graphène jusqu'à 326 F/g selon la méthode utilisée [154].

En dehors de l'azote, le dopage du graphène avec d'autres hétéroatomes est relativement peu exploré. Cependant, le bore, ayant un électron de moins que le carbone et un rayon similaire à celui du carbone, se prête très bien à l'amélioration des performances du graphène [156]. L'atome de bore s'insère dans le réseau de carbone avec une hybridation sp^2 en augmentant la proportion de lacunes (absence d'électron sur la couche de valence de l'atome), ce qui modifie les propriétés électroniques du graphène et améliore sa conductivité de type p. Bien que des travaux récents mettent en évidence l'amélioration de la capacité par le dopage au bore (200 F/g) [156], il n'y a pas de réponse claire quant à la raison pour laquelle la capacité augmente après dopage. Récemment, Pumera et al. [157] ont démontré que la principale caractéristique qui influence la capacité est la présence de défauts de structure dans la structure graphitique, indépendamment du niveau de dopage.

En résumé, le dopage permet non seulement d'améliorer la mouillabilité de la surface, mais également d'insérer une pseudo-capacité favorable à l'augmentation de la capacité des supercondensateurs électrochimiques. En outre, les matériaux à base de graphène dopé avec des hétéroatomes sont plus performants en raison de leur meilleure conductivité, stabilité et réactivité chimique [155]. L'optimisation des caractéristiques du graphène par dopage est donc prometteuse pour différents domaines d'application comme l'électrocatalyse, le stockage d'énergie ou encore l'électronique (transistor à effet de champ) [151, 153, 158]. Cependant, les niveaux de dopage sont difficilement reproductibles alors que leur maîtrise est essentielle pour obtenir des performances optimisées [155]. C'est pourquoi, greffer des composés ayant des propriétés pseudo-capacitives tels que des polymères conducteurs ou des oxydes de métaux de transition sur une matrice en graphène apparaît être une bonne alternative.

ii. Les oxydes métalliques

Certains oxydes métalliques, notamment RuO_2 et MnO_2 , subissent des réactions redox rapides et réversibles à leur surface produisant un comportement pseudo-capacitif. Ces oxydes ont beaucoup été étudiés car leur capacité dépasse largement la capacité de double couche obtenue avec des matériaux carbonés. Le développement de l'utilisation de matériaux présentant un comportement pseudo-capacitif a été stimulé par la nécessité d'accroître l'énergie spécifique des supercondensateurs. Cependant, comme leur mécanisme de stockage de charge est basé sur des processus d'oxydoréduction similaires aux batteries, ces matériaux souffrent d'une mauvaise stabilité à long terme et perdent donc en performance au cours du temps.

- L'oxyde de ruthénium (RuO_2)

L'oxyde de ruthénium est le matériau pseudo-capacitif d'électrode idéal pour les supercondensateurs. En effet, il possède un comportement capacitif constant sur la gamme de potentiel de fonctionnement du supercondensateur (Figure 4.5). De plus, il a une conductivité quasi-métallique ($\sim 10^5 \text{ S/cm}$), une densité élevée (10 à 15 fois celle du carbone activé) et une durée de vie assez longue [159, 160].

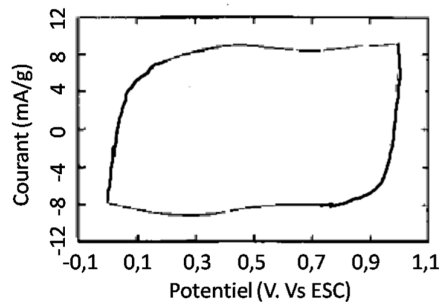
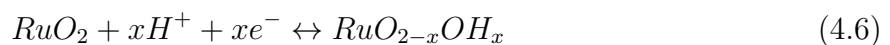


Figure 4.5: voltamétrie cyclique du RuO_2 . Adapté de [160].

Sa capacité théorique dépasse 2 000 F/g [161]. Cependant, en pratique, l'oxyde de ruthénium hydraté ($\text{RuO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) présente une capacité d'environ 900 F/g [162]. La présence de molécules d'eau dans la porosité du matériau et le taux limité de matière électrochimiquement active diminuent les performances du matériau [161].

Étant donné que la pseudo-capacité de RuO_2 provient des réactions 4.6 de surface, le moyen le plus efficace pour augmenter la capacité spécifique de ce matériau est d'augmenter la surface de l'oxyde afin d'augmenter le taux de matière électrochimiquement active.



Plusieurs approches sont étudiées afin de maximiser la surface et donc la capacité : le dépôt de films minces sur substrats [163], le développement d'une structure mésoporeuse de RuO_2 [162], ou le dépôt de RuO_2 sur une matrice à haute surface spécifique telle que les

matériaux carbonés ou le graphène [164, 165]. L'optimisation de la surface par ces différentes méthodes permet d'obtenir des capacités variant de ~ 400 F/g [166] à 973 F/g [164]. L'avantage notable de l'association d'une matrice de RGO et des nanoparticules de RuO_2 est d'optimiser significativement la cyclabilité (baisse de seulement 10% de la capacité après 1000 cycles), comme le montre la Figure 4.6 [113].

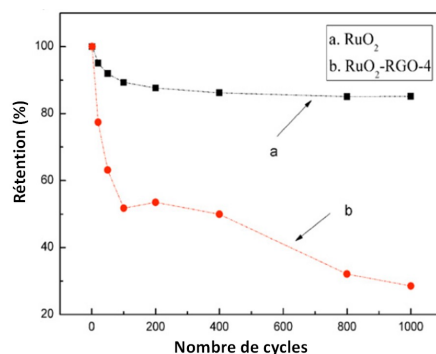


Figure 4.6: Cyclabilité du composite RGO- RuO_2 . Adapté de [113].

Malgré les performances intéressantes de l'oxyde de ruthénium, le coût et la rareté de celui-ci (1 \$/g vs 0,02 \$/g pour le carbone) [159, 160] ont poussé les chercheurs à étudier des oxydes de métaux possédant des propriétés pseudo-capacitives légèrement moins bonnes mais à des coûts plus attractifs, pour réaliser des systèmes similaires.

- Oxyde de manganèse (MnO_2 , Mn_3O_4)

L'oxyde de manganèse possède des propriétés pseudo-capacitives inférieures à celles de l'oxyde de ruthénium mais qui restent encore élevées (~ 250 F/g) [167]. Ce matériau qui est peu cher, abondant et non toxique est donc un candidat très intéressant comme matériau d'électrode. De plus, comme l'oxyde de ruthénium, il possède un comportement pseudo-capacitif idéal identifié par une forme quasiment rectangulaire de la courbe de voltamétrie cyclique (Figure 4.7). Cela implique que la capacité du matériau est constante sur la gamme de potentiel utilisée (0 V-0,8 V).

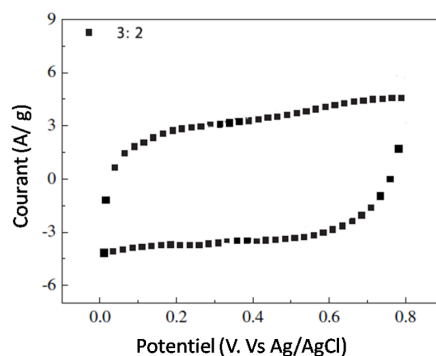
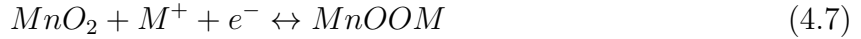


Figure 4.7: Courbe de voltamétrie cyclique du MnO_2 . Adapté de [167].

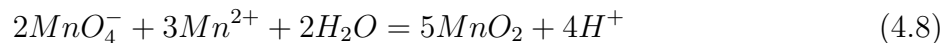
Comme pour l'oxyde de ruthénium, la réaction de surface 4.7 qui est à l'origine du comportement pseudo-capacitif doit être favorisée pour optimiser les performances

électrochimiques de l'oxyde de manganèse.



Pour cela, il est nécessaire d'améliorer la morphologie de surface du matériau pour obtenir une quantité de matière électrochimiquement active plus importante (accroître la surface spécifique) et optimiser sa structure pour faciliter l'insertion d'un cation ($M^+ : H^+, Na^+, K^+$). Ainsi, les valeurs de capacité varient fortement en fonction du type de dioxydes de manganèse synthétisés (258 F/g, 300 F/g et 559 F/g pour respectivement les différentes phases cristallines, α - MnO_2 , le λ - MnO_2 et le δ - MnO_2) [167–169]. Cependant, la morphologie de surface et la structure cristalline ne sont pas les seuls paramètres influençant la capacité. La teneur en eau ainsi que le ratio Mn^{3+}/Mn^{4+} sont également des paramètres importants [167, 170, 171]. En effet, l'eau liée chimiquement est essentielle pour le transport des espèces ioniques actives dans le matériau. De plus, le degré d'oxydation a une influence directe sur les réactions redox de stockage de charge.

Pour augmenter de manière conséquente la capacité des systèmes, tout en conservant une longue durée de vie, le graphène et l'oxyde de manganèse peuvent être associés pour créer une électrode performante en couplant capacité de double couche et pseudo-capacité. L'association de ces deux matériaux peut se faire par différentes voies : les voies chimiques [172, 173] ou électrochimiques [174] sont communément utilisées. La combinaison de ces matériaux permet d'obtenir des capacités spécifiques relativement élevées (324 F/g [173], 308 F/g [172] ou 582 F/g [174]) et une cyclabilité plutôt bonne avec seulement 3,2% de perte au bout de 1000 cycles [173]. L'oxyde de graphène est souvent utilisé comme précurseur. Grâce à ses fonctions oxygénées, sa fonctionnalisation est plus aisée [173, 174]. De plus, les ions manganèse utilisés sous forme de permanganate de potassium lors de la synthèse de l'oxyde de graphène peuvent être réutilisés directement pour former un composite hybride RGO/ MnO_2 en ajoutant à la solution de GO initiale, une quantité stœchiométrique de $KMnO_4$ pour obtenir la réaction 4.8 [175].



Ainsi, des particules de MnO_2 sont déposées et ancrées *in situ* dans la structure du GO (Figure 4.8). La surface spécifique de ce matériau composite est relativement faible (49 m^2/g). Cependant, la simplicité de la synthèse rend ce matériau intéressant pour une production peu onéreuse.

Le manganèse sous la forme Mn_3O_4 a été beaucoup moins étudié comme matériau d'électrode. Il possède une bonne capacité, cependant sa conductivité est très faible (10^{-7} S/cm vs 10^{-3} S/cm pour MnO_2 [176]). Mais l'incorporation de ce matériau dans un composite à base de graphène permet de compenser sa faible conductivité. Une électrode

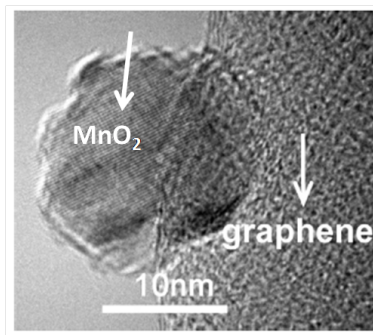


Figure 4.8: Image MET du composite RGO/MnO₂. Adapté de [175].

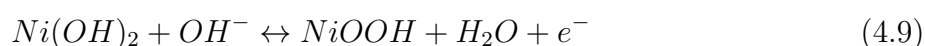
réalisée avec ce matériau présente une capacité spécifique de 240 F/g [177]. La capacité spécifique de la hausmannite (Mn₃O₄) est inférieure au dioxyde de manganèse, cependant le domaine de stabilité de cette espèce permet une voie de synthèse simplifiée.

Comme précédemment, le manganèse utilisé lors de la synthèse avec la méthode Hummers peut également être réutilisé pour fabriquer un matériau composite à base de RGO/Mn₃O₄ [171] en réduisant le caractère toxique de la synthèse par le recyclage des ions manganèse. La réduction du Mn(VII) *in situ* en Mn(II) et Mn(III) à la surface permet d'obtenir une répartition du manganèse uniforme et intimement liée au réseau de carbone sous la forme de Mn₃O₄. Cette liaison électrostatique se fait par l'intermédiaire de liaisons oxygène entre l'oxyde de manganèse et les fonctions telles que les époxydes, les hydroxyles et les carbonyles du GO. Une capacité spécifique de 193 F/g pour ce composé hybride a été obtenue alors que le Mn₃O₄ et le graphène seuls, présentent respectivement des capacités spécifiques de 95 et 76 F/g [171].

Ces nombreux exemples de matériaux composites possédant des capacités accrues, s'expliquent par la nature complémentaire des matériaux. En effet, la dispersion homogène des particules d'oxyde de manganèse prévient la ré-agglomération des couches de graphène, ce qui permet d'avoir une surface accessible plus grande pour le stockage de charge. De plus, le graphène ne produit pas seulement un circuit de transfert efficace pour les électrons mais participe également à la capacité de double couche du système. Enfin, l'intime connexion entre les nanoparticules d'oxyde de manganèse et les feuillets de graphène hautement conducteurs permet un transport rapide des électrons à travers la matrice hybride de RGO/Mn_xO_y [171].

- Hydroxyde de Nickel Ni(OH)₂

La réaction ayant lieu à la surface de ce matériau est bien connue car il s'agit de la réaction 4.9 ayant lieu dans les batteries de type NiCd et NiMH.



Le processus de charge-décharge par lequel sont échangés des électrons et des protons est une réaction d'intercalation/désintercalation du proton. Ce processus est contrôlé par la diffusion du proton dans le bulk. C'est pourquoi la forme de la courbe de voltamétrie cyclique (Figure 4.9) de l'hydroxyde de nickel n'est pas rectangulaire. La capacité d'une telle électrode varie donc en fonction du potentiel appliqué.

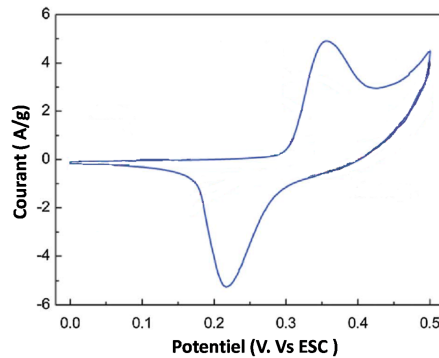


Figure 4.9: Courbe de voltamétrie cyclique du $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Adapté de [178].

Afin de contourner cette problématique, des recherches récentes ont porté sur de nouvelles voies de synthèse de nanoparticules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [179] et la fabrication de matériaux composites comprenant des particules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ incorporées dans un matériau conducteur comme le graphène [116, 180, 181]. Des électrodes composites avec des nanoparticules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ont été réalisées et une capacité spécifique d'environ 729 F/g [181] a été obtenue. En augmentant la quantité de matière électrochimiquement active au moyen d'une nanostructure en 3D particulière des nanoparticules de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Figure 4.10) [180], la capacité a été augmentée à environ 1 382 F/g.

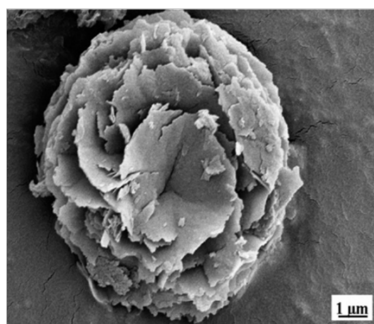


Figure 4.10: Image MEB de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ fleur [180].

Les capacités obtenues avec l'hydroxyde de nickel sont bien supérieures à celles obtenues avec les autres oxydes de métaux. Cependant, ces valeurs de capacité sont difficilement comparables. En effet, les valeurs obtenues avec l'hydroxyde de nickel correspondent à une capacité moyenne calculée sur une fenêtre de potentiel choisie. Si une fenêtre de potentiel plus large ou plus étroite est choisie, la capacité spécifique calculée change. Ce matériau bien que possédant une capacité élevée, présente une signature électrochimique proche de celle

des batteries. Ainsi, ce n'est qu'avec une ingénierie sur la conception ou l'architecture des électrodes que le comportement pseudo-capacitif du matériau sera obtenu [178].

iii. Les polymères conducteurs

Les polymères conducteurs sont définis comme étant des polymères organiques qui conduisent l'électricité. Les polymères traditionnels tels que les polyesters, les polyamides et les polyuréthanes, sont formés d'atomes liés par des liaisons covalentes. Les électrons de valence participant à ces liaisons sont peu mobiles. Les polymères conducteurs, eux, ont un système π conjugué, i.e. une alternance de liaisons simples et doubles. En présence d'un oxydant approprié, un électron peut être retiré de cette bande de valence pour former un déficit en électrons positif (\llcorner trou \gg), ce processus est appelé dopage p. Les électrons restant dans cette bande partiellement vidée deviennent ainsi plus mobiles et par conséquent rendent le polymère conducteur [182]. En principe, ces polymères conducteurs peuvent également être réduits par l'insertion d'un électron dans une bande de valence non remplie (dopage n). En pratique, la formation de polymères dopés n est peu fréquente. Les polymères conducteurs sont attrayants en raison de leur faible coût, leur légèreté, leur nature souple qui permet une flexibilité de conception et leur capacité à stocker une importante quantité d'énergie. En effet, contrairement à la capacité de double couche qui est un phénomène de surface, les polymères conducteurs stockent les charges par l'intermédiaire d'un échange rapide d'ions dans le volume (dopage/dédopage : Figure 4.11). Ainsi, la quantité d'énergie stockée dans les polymères conducteurs est plus importante. Enfin, comme pour les oxydes métalliques, les polymères conducteurs souffrent d'une durée de vie limitée, due au principe de stockage pseudo-capacitif qui détériore la structure du matériau.

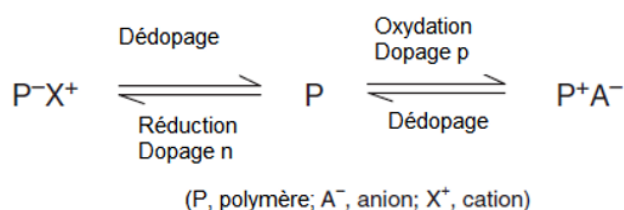


Figure 4.11: Schéma des réactions de dopage/dédopage des polymères conducteurs. Adapté de [135].

- Polyaniline (PANI)

Le polymère conducteur polyaniline (Figure 4.12) est l'un des plus étudiés avec le polypyrrole et le polythiophène. Il possède une bonne capacité (~ 250 F/g), une bonne conductivité (0,1-5 S/cm) ainsi qu'une bonne stabilité chimique. Sa plus forte capacité est obtenue lorsqu'il est associé à un électrolyte acide, car il a besoin de protons pour être chargé/dopé [182], il montre donc de bonnes performances électrochimiques dans les solvants protiques [183]. Lorsqu'il est synthétisé par voie électrochimique, sa capacité est plus élevée

(jusqu'à 1 500 F/g) [135, 184], cette variation est due à une différence de morphologie et d'épaisseur du matériau.

L'association du graphène avec le PANI permet d'obtenir des capacités supérieures au matériau seul. Gao et al. [138] ont par exemple utilisé les propriétés pseudo-capacitives de ce polymère conducteur associé au graphène pour augmenter la capacité de leur supercondensateur. Pour cela, ils ont créé des sites d'initiation sur le graphène pour polymériser l'aniline sur la matrice de carbone par voie chimique. Ce composite appelé a-G-PANI possède une capacité qui s'élève à 422 F/g [138].

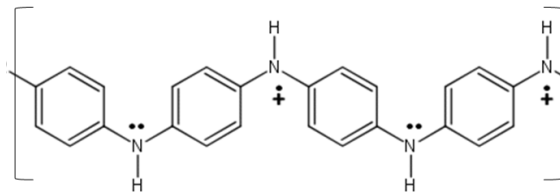


Figure 4.12: Monomère de polyaniline (PANI).

- Polypyrrole (Ppy)

Le polymère conducteur polypyrrole (Figure 4.13) est également couramment utilisé comme matériau d'électrode. Contrairement au PANI, le polypyrrole possède une capacité similaire peu importe l'électrolyte utilisé. Cependant, cette capacité est légèrement plus faible que le PANI (~ 100 F/g) [135] en raison de sa morphologie plus dense, qui limite l'accès à l'intérieur du polymère à l'électrolyte [185]. Pour cette raison, les électrolytes aqueux sont préférentiellement utilisés avec ce polymère en raison de leur conductivité ionique plus élevée. L'association du Ppy et du graphène permet ici aussi d'augmenter significativement la capacité du matériau composite. Une capacité de 375 F/g en associant ces deux matériaux par l'intermédiaire d'une réaction hydrothermale a été obtenue [137].

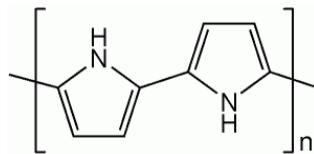


Figure 4.13: Monomère de polypyrrole (Ppy).

- Polyéthylènedioxythiophène (PEDOT)

A la différence des polymères PANI et Ppy, le PEDOT (Figure 4.14) peut facilement être dopé p et n mais le dopage n présente toutefois de moins bonnes conductivité et capacité spécifique que le dopage p. De plus, le processus de dopage n se produit à des potentiels très négatifs, à proximité des potentiels de décomposition des électrolytes communément utilisés. En conséquence, le dopage n est très peu utilisé. Dans l'état dopé p, le PEDOT a une conductivité élevée (~ 300 -500 S/cm), une large fenêtre de potentiel d'utilisation (1,2-1,5 V), et de bonnes stabilités chimique et thermique [186]. Toutefois, en raison du poids

moléculaire élevé du monomère et du faible niveau de dopage ($\sim 0,33$), il présente une capacité spécifique relativement faible d'environ 100 F/g [187].

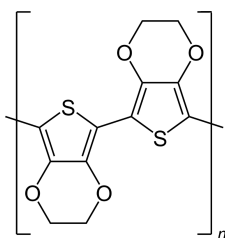


Figure 4.14: Monomère de Polyéthylènedioxythiophène (PEDOT).

c) Conclusion

Le carbone est aujourd'hui de loin le matériau le plus adapté pour confectionner ces électrodes. En effet, il existe sous de nombreuses variétés de structure qui peuvent être modifiées par l'intermédiaire de procédures chimiques ou physiques. Il possède une très bonne conductivité et il est peu onéreux. C'est donc un matériau de choix pour la réalisation de supercondensateurs. De nombreux progrès ont été réalisés dans la compréhension et l'optimisation des caractéristiques physico-chimiques des matériaux carbonés. La surface spécifique, la taille et la distribution des pores doivent être analysées attentivement pour optimiser les performances. En effet, il a été clairement établi que le développement de la surface spécifique atteint une limite, due notamment, aux épaisseurs des parois trop faibles pour fournir un écrantage efficace entre les ions. Il est donc nécessaire d'optimiser la porosité du matériau en fonction de la taille des ions de l'électrolyte choisi [188].

Les oxydes de métaux de transition et les polymères conducteurs peuvent fournir des propriétés pseudo-capacitives attrayantes. Cependant, l'exploitation de ce phénomène est encore un grand défi. En effet, les phénomènes d'oxydoréduction de surface et du *bulk* impliquent des processus de diffusion qui empêchent les performances à vitesse de courant élevée et induisent des déformations irréversibles du matériau, ce qui nuit aux performances à long terme. En outre, la conductivité limitée des oxydes et des polymères conducteurs pose problème, mais peut être augmentée par l'utilisation de matrice carbonée. Certains matériaux composites binaires ou ternaires à base d'oxydes métalliques et/ou de polymères conducteurs et de matériaux carbonés sont très intéressants. La capacité spécifique de tels matériaux composites, par exemple, PANI/N-RGO/Nickel ferrite [189] ou CNT/MnO_x peut atteindre 1 200 F/g avec une rétention satisfaisante, et une bonne stabilité [190]. Cette combinaison de matériaux donne un effet synergique et tire profit des différents atouts des matériaux. Cela permet de combiner la capacité de double couche électrique ainsi que la forte conductivité du carbone avec la forte pseudo-capacité des matériaux à activité redox, ce qui donne naissance à une nouvelle génération de supercondensateurs [189]. les propriétés

de conductivité et de capacité des matériaux évoqués dans cette partie sont résumés dans le Tableau 4.1

Tableau 4.1: Capacité et conductivité des différents matériaux.

Matériaux	Graphène	RuO ₂	MnO ₂	Mn ₃ O ₄
Capacité (F/g)	~100-200	~900	~250	~95
Conductivité (S/cm)	~10 ³	~10 ³	~10 ⁻³	~10 ⁻⁷
Matériaux	Ni(OH) ₂	PEDOT	Ppy	PANI
Capacité (F/g)	~730	~100	~100	~250
Conductivité (S/cm)	10 ⁻¹⁵	200	10-50	5

4.3.2 L'électrolyte

L'électrolyte placé entre les deux électrodes, fournit les ions qui vont permettre le stockage de l'énergie dans le supercondensateur. Les trois critères importants pour le choix de l'électrolyte sont :

- La fenêtre de stabilité électrochimique,
- La conductivité ionique,
- Et la taille des ions.

Le premier régit la tension de fonctionnement de l'appareil. Il est important que cette valeur soit la plus forte possible afin d'optimiser la densité d'énergie (< 1 V pour les électrolytes aqueux et < 2,5 V pour les électrolytes organiques). Le second a une influence sur la densité de puissance, et le troisième limitera ou non la capacité totale du supercondensateur.

Les électrolytes peuvent être classés en trois catégories :

- Les électrolytes aqueux,
- Les électrolytes organiques,
- Et les liquides ioniques.

Les avantages et inconvénients de chaque électrolyte sont résumés dans le Tableau 4.2.

Tableau 4.2: Avantages et inconvénients des différents types d'électrolytes.

Électrolytes	Fenêtre de stabilité	Conductivité ionique	Viscosité	Coût	Toxicité	Taille des ions	Pseudo capacité
Aqueux	1 V	Élevée	Faible	Faible	Faible	0,26/0,37 nm ¹	Oui
Organique	2,5-2,7 V	Faible	Moyenne	Moyen	Moyenne	0,48/0,67 nm ²	Non
Liquide ionique	3-6 V	Très faible	Élevée	Élevé	Élevée	0,76x0,43 nm ³ 0,3x0,8 nm ⁴	Non

Tailles pour : ¹K⁺/HSO₄⁻, ²ET₄N⁺ · 7ACN/BF₄⁻ · 9ACN, ³EMI⁺ : 1-ethyl-3-methylimidazolium, ⁴TFSI : bis (trifluorométhane-sulfonyl)imide.

L'avantage des électrolytes aqueux à base d'acide ou de base tels que H₂SO₄ ou KOH, est qu'ils possèdent une grande conductivité ionique (≈ 1 S/cm). Cependant, ils possèdent

une fenêtre de stabilité électrochimique faible (1,23 V), du fait des réactions d'oxydation et de réduction de l'eau. Cela implique une faible tension de fonctionnement [191]. Pour contrebalancer le caractère corrosif de ces électrolytes acides ou basiques, des électrolytes avec un pH neutre tels que Na_2SO_4 ou Li_2SO_4 ont été étudiés et ont montré de bonnes performances [192, 193].

Bien que les premiers supercondensateurs reposent sur des électrolytes aqueux, il y a une forte tendance à utiliser des électrolytes organiques. En effet, leur utilisation permet d'obtenir des tensions opérationnelles plus élevées et donc de plus grandes densités d'énergie et de puissance [194]. Un autre avantage est que le nombre de cellules nécessaires pour obtenir un module à haute tension (par montage des cellules en série) est réduit. Cela permet ainsi de compenser (en partie) le coût plus élevé de l'électrolyte organique. L'utilisation de ces électrolytes est pour le moment majoritaire dans les applications industrielles. Le carbonate de propylène (11 mS/cm) et l'acétonitrile (60 mS/cm) associés à des sels d'ammonium quaternaire bien que toxiques, sont les solvants les plus utilisés [194].

Enfin, les liquides ioniques ont récemment été considérés comme de futurs électrolytes prometteurs. Ils possèdent une très bonne stabilité électrochimique et évitent les problèmes d'inflammabilité et de volatilité des solvants organiques. Cependant, leur conductivité ionique qui est très faible compte tenu de l'absence de solvant (entre 0,1 et 15 mS/cm) et leur toxicité sont de sérieux freins à leur utilisation [195]. Les liquides ioniques contenant les cations imidazolium ou pyrrolidinium associés à des petits anions tels que le tétrafluoroborate (BF_4^-), le dicyanamide ($\text{N}(\text{CN})_2^-$), le fluorométhanesulfonyl imide (FSI), ou le bis trifluorométhanesulfonyl imide (TFSI) ont été largement étudiés comme électrolytes en raison de leur combinaison attrayante de stabilité électrochimique, conductivité et viscosité [196].

La taille des ions est une information importante concernant le choix de l'électrolyte. En effet, les ions présents ont besoin d'accéder à la porosité du matériau d'électrode. Ainsi, plus les ions seront petits, plus grande sera la surface accessible aux ions pour un matériau avec une porosité donnée. Les électrolytes aqueux possèdent généralement des ions de tailles plus petites par rapport aux électrolytes organiques, ce qui entraîne une capacité plus importante.

4.4 Les choix technologiques

4.4.1 Les supercondensateurs symétriques

Un supercondensateur symétrique possède deux électrodes constituées du même matériau : du carbone pour les supercondensateurs à double couche électrique, ou des matériaux à activités redox pour les pseudo-condensateurs. Les électrodes de même nature d'un tel supercondensateur ne cyclent que sur une partie du domaine de stabilité du matériau actif. C'est pourquoi les supercondensateurs à double couche électrique démontrent des

densités d'énergie et de puissance supérieures dans des électrolytes organiques par rapport aux électrolytes aqueux en raison de la tension de fonctionnement plus élevée (2,5-2,7 V). En effet, malgré une capacité des électrodes plus faible avec les électrolytes organiques, la densité d'énergie maximale qui est exprimée selon l'équation 4.1 est proportionnelle au carré de la tension de fonctionnement maximale (V^2). Par conséquent, même si la capacité d'un dispositif avec un électrolyte aqueux est deux fois plus élevée que celle d'un dispositif avec un électrolyte organique, la tension maximale de fonctionnement (élevée au carré) du dispositif aura un impact bien supérieur en termes de densité d'énergie stockée. Ainsi, la plupart des dispositifs de stockage d'énergie commerciaux sont à base d'électrolytes organiques.

Cependant, les dispositifs à base d'électrolytes aqueux possèdent un certain nombre d'avantages, tels qu'une conductivité ionique élevée, qui peut être utile pour obtenir une densité de puissance élevée. En outre, la sécurité électrothermique des dispositifs à base d'électrolytes aqueux est plus grande que celle des dispositifs à base d'électrolytes organiques, plus toxiques. Enfin, ils posent moins de contraintes techniques pour leur fabrication (pas d'atmosphère particulière, pas de solvants organiques, etc.) et ils sont moins coûteux. D'après l'équation 4.1, la densité d'énergie d'un dispositif à base d'électrolyte aqueux peut être augmentée de deux façons :

- En augmentant la fenêtre de stabilité électrochimique théorique de l'eau,
- Et/Ou en améliorant la capacité de la cellule.

Cette dernière solution a montré son efficacité dans les dispositifs symétriques hybrides dans lesquels les matériaux pseudo-capacitifs sont introduits afin d'augmenter la capacité finale.

Cependant, la tension de cellule de fonctionnement est toujours limitée à $\approx 1,2$ V. La réalisation d'un dispositif avec des électrodes constituées de matériaux de natures différentes, permet d'élargir la tension de fonctionnement du dispositif et ainsi augmenter considérablement la quantité d'énergie stockée.

4.4.2 Les supercondensateurs asymétriques

a) Généralités

Un supercondensateur asymétrique comporte donc deux électrodes différentes, une électrode positive « type batterie » avec un matériau purement pseudo-capacitif et une électrode négative « type double couche » avec un matériau à haute surface spécifique.

Comme la variation de la tension du supercondensateur se produit principalement à travers l'électrode négative, l'électrode positive subit une faible profondeur de décharge ce qui fournit de bonnes conditions pour optimiser la cyclabilité. Les mécanismes de stockage de charge dans de tels dispositifs sont donc une combinaison des phénomènes pseudo-capacitifs et de double couche. Comme dans le cas des condensateurs classiques, la capacité d'un

condensateur asymétrique est déterminée selon l'équation 4.3. Dans un dispositif symétrique, la capacité spécifique de l'électrode positive est proche de celle de l'électrode négative (à savoir, $C_+ \approx C_- \approx C_e$), de sorte que la capacité du supercondensateur complet devient la moitié de la capacité de chaque électrode ($C_{totale} = C_e/2$). Cependant, dans un dispositif asymétrique, la capacité spécifique présentée par l'électrode positive (C_+) est habituellement beaucoup plus élevée que la capacité de l'électrode négative (C_-), de sorte que la capacité totale du dispositif devient asymétrique $C_{totale} \approx C_-$ (puisque $C_+ \gg C_-$). Ainsi, la capacité totale du dispositif asymétrique est fortement augmentée par rapport à un supercondensateur symétrique similaire.

De plus, un aspect important est le fait que les limites de stabilité électrochimique anodique et cathodique sont différentes. Le choix du matériau d'électrode de type batterie qui possède un potentiel de fonctionnement différent de celui de l'électrode négative est déterminant. En effet, les électrodes peuvent cycloper sur une gamme de potentiel complémentaire (Figure 4.15).

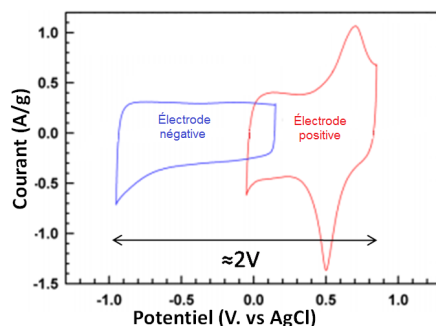


Figure 4.15: voltamétrie cyclique d'un supercondensateur asymétrique AC/MnO₂.

Cet artifice permet d'augmenter la tension de fonctionnement du dispositif malgré la limite de potentiel imposée par l'électrolyte. Avec une tension de fonctionnement de 3,5 V par exemple, le potentiel de l'électrode positive est supérieur à la limite de stabilité anodique de l'électrolyte. Une meilleure utilisation de la fenêtre de stabilité électrochimique peut être faite en utilisant des électrodes de capacité et/ou de masse différentes.

En résumé, pour les supercondensateurs asymétriques à fonctionnement haute tension, trois paramètres sont importants :

- Les propriétés électrolytiques : conductivité ionique, viscosité, stabilités chimique et électrochimique, qui permettent un haut potentiel maximal, une faible ESR et une bonne cyclabilité,
- L'affinité (mouillage) entre le carbone et l'électrolyte, afin de garantir une haute capacité et faible ESR (qui est un aspect sensible pour tous les systèmes à double couche électrique),
- Et le rapport massique des électrodes positive et négative (équilibrage) afin de garantir une grande cyclabilité.

b) Exemples

i. Graphène nanostructuré + polypyrrole/charbon actif

Un supercondensateur asymétrique a été réalisé avec une électrode à base de mousse hydrogel de graphène nanostructurée et activée par un mélange d'alcool polyvinylique, de formaldéhyde et de Ppy, et une autre à base de charbon actif (AC) [197].

Dans ce type de supercondensateur asymétrique, il est important de prendre en considération l'égalité des charges. C'est pourquoi, pour réaliser ce supercondensateur asymétrique, un ratio de masse de 2,1 a été calculé entre les électrodes ($M_{AC}/M_{GF\ PVA-F}$). Ce supercondensateur a montré une très bonne capacité d'environ 460 F/g et donc de bonnes densités de puissance et d'énergie pour une fenêtre de potentiel de 1,8 V [197].

ii. MnO_2 /RGO

Le supercondensateur asymétrique a été réalisé avec une poudre de MnO_2 amorphe et du RGO [198]. La cathode et l'anode ont été préparées avec la même procédure : La matière active est mélangé avec du noir d'acétylène (30% en masse) et un liant (10% de PTFE en masse) dans de l'eau, la pâte ainsi préparée est pressée sous 6 tonnes sur une grille d'acier inoxydable et séchée pendant un jour à 60°C. Le supercondensateur est donc constitué de MnO_2 comme électrode positive et du RGO comme électrode négative séparé par un électrolyte aqueux K_2SO_4 à 0,5 M.

Ce supercondensateur est donc asymétrique avec un oxyde métallique pseudo-capacitif comme électrode positive et du graphène ayant une capacité de double couche électrique comme électrode négative. Les réponses en voltamétrie cyclique des deux électrodes montrent qu'elles peuvent fonctionner avec un potentiel de 1,8 V jusqu'à 2 V (Figure 4.16).

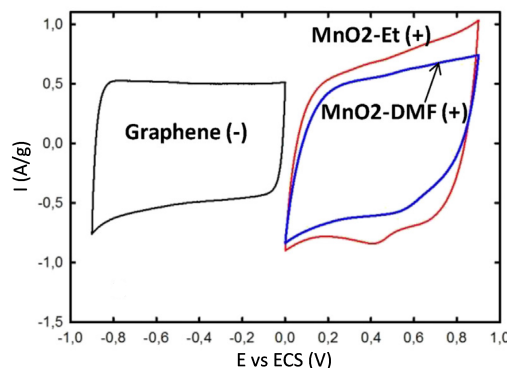


Figure 4.16: Voltamétrie cyclique du supercondensateur asymétrique MnO_2 /RGO. Adapté de [198].

Il a été montré qu'un rapport de masse égal à 1,5 (qui a été obtenu en augmentant la masse de l'électrode négative) est optimal. Ainsi, la capacité de l'électrode positive (pseudo-

capacitive) est de 160 F/g à 10 mV/s et la capacité de l'électrode négative (capacité de double couche) est de 102 F/g à 5 mV/s [198].

4.5 Conclusion

Contrairement aux batteries qui stockent une charge chimique, les supercondensateurs stockent l'énergie par l'intermédiaire de plusieurs phénomènes à l'interface électrode-électrolyte. Ce mode de stockage d'énergie est idéal pour des applications qui nécessitent une charge/décharge rapide, une fiabilité, et une très longue durée de vie. Cependant, il implique une densité d'énergie limitée compte tenu de la nature surfacique des phénomènes de stockage des charges.

Le challenge actuel est donc d'augmenter la densité d'énergie des supercondensateurs, en augmentant leur capacité (C) et/ou leur tension de fonctionnement (V). Le carbone, sous ses diverses formes, est actuellement le matériau d'électrode le plus largement étudié et utilisé dans les supercondensateurs. La plupart des études portent sur l'optimisation de la surface spécifique du matériau tout en gardant une résistivité et un coût acceptable. En particulier, la taille/la distribution des pores, la densité et la conductivité doivent également être surveillées, car bon nombre de ces propriétés peuvent être mutuellement exclusives. La capacité électrochimique des électrodes en carbone peut également être améliorée par l'association de composés pseudo-capacitifs tels que les polymères conducteurs et/ou certains oxydes de métaux de transition. Ces matériaux composites combinent l'effet de double couche électrique du carbone et l'activité pseudo-capacitive des matériaux à activité redox sur une électrode. La synergie entre les nouveaux matériaux nanostructurés combinés avec les nouvelles technologies et la découverte de nouveaux électrolytes permettent d'élargir considérablement la gamme d'applications des supercondensateurs dans le marché du stockage d'énergie. Les supercondensateurs sont donc une bonne alternative comme dispositif de stockage d'énergie pour un nombre croissant d'applications. L'amélioration des caractéristiques électrochimiques des matériaux d'électrode et la découverte de nouveaux types d'électrolyte permettent d'augmenter significativement la quantité d'énergie stockable dans ces dispositifs. De plus, de nombreux et différents choix technologiques s'offrent pour la réalisation d'un supercondensateur :

- Le type de supercondensateurs (symétrique/asymétrique),
- Le type d'assemblage (supercondensateurs plan, cylindrique ou interdigité),
- Et le mode de dépôt (layer by layer, drop casting, spin coating, dépôt électrochimique).

Ces choix technologiques permettent d'obtenir la puissance, l'énergie et la tension nécessaires pour les applications spécifiques des supercondensateurs qui sont soumis à des contraintes de volume et de poids particuliers. Le Tableau 4.3 résume les différents types de supercondensateur évoqués dans cette partie.

Tableau 4.3: Les différents types de supercondensateurs.

Types de supercondensateurs	Matériaux d'électrode	Électrolyte	Capacité (F/g)	Énergie stockée (Wh/kg)	Puissance disponible (kW/kg)	Vitesse de décharge (mA)	Réf
Symétrique	Graphène	TEABF ₄ /ACN	99	NC	NC	20	[16]
Symétrique	Graphène	PVA/H ₃ PO ₄	247	NC	NC	176	[150]
Symétrique	Graphène	KOH	134	NC	NC	20	[16]
Symétrique	Graphène	KOH	205	28,5/kg	10	100	[65]
Symétrique	N-Graphène	KOH	326	25,0	7,8	200	[154]
Symétrique	B-Graphène	KOH	200	NC	NC	100	[156]
Symétrique	RuO ₂	Nafion®	370	10,4	0,0227	100	[166]
Symétrique	RuO ₂	H ₂ SO ₄	521	NC	NC	500	[113]
Symétrique	MnO ₂	Na ₂ SO ₄	258	NC	NC	100	[167]
Symétrique	Mn ₃ O ₄ /Graphène	Na ₂ SO ₄	193	NC	NC	50	[171]
Symétrique	MnO ₂ /Graphène	Na ₂ SO ₄	324	NC	NC	1000	[173]
Symétrique	MnO ₂ /Graphène	Na ₂ SO ₄	308	NC	NC	200	[172]
Symétrique	MnO ₂ /Graphène	PVA/H ₃ PO ₄	852	NC	NC	0,2mA/cm ²	[174]
Symétrique	MnO _x /Graphène	Na ₂ SO ₄	1250	135,0	17,4	1000	[190]
Symétrique	Ni(OH) ₂ /N-Graphène	KOH	1077	30,3	0,9	2000	[180]
Symétrique	PANI/Graphène	H ₂ SO ₄	422	NC	NC	1000	[138]
Symétrique	PEDOT	TEABF ₄ /ACN	121	NC	NC	3mA/cm ²	[187]
Symétrique	Ppy/Graphène	H ₂ SO ₄	375	28,1	NC	5000	[137]
Asymétrique	MnO ₂ -AC	Li ₂ SO ₄	210	NC	NC	100	[168]
Asymétrique	Mn ₃ O ₄ /Graphène-AC	Na ₂ SO ₄	239	34,6	15,2	1000	[177]
Asymétrique	Ppy/Graphène-AC	Na ₂ SO ₄	75mF/cm ²	14,2	0,174	1000	[197]
Asymétrique	NiCo _x /Ppy-AC	KOH	32mF/cm ²	4,1	0,041	100	[199]

N-Graphène : graphène dopé à l'azote, B-Graphène : graphène dopé au bore, CNT : nanotubes de carbone, AC : charbon actif, TEABF₄/ACN : tétrafluoroborate de tetraéthyl ammonium/acétonitrile, PVA/H₃PO₄ : Alcool polyvinyle/Acide phosphorique.

Chapitre 5

Réalisation d'un supercondensateur

L'état de l'art réalisé précédemment a présenté les différentes voies technologiques possibles pour réaliser un supercondensateur. Dans cette partie, nous étudierons la réalisation d'un supercondensateur symétrique de type EDLC à base d'oxyde de graphène réduit chimiquement avec une technique de préparation des électrodes simple et rapide. D'un point de vue performance, les liquides ioniques ainsi que les électrolytes organiques sont plus performants mais beaucoup plus nocifs pour l'environnement. De plus, leur maniement impose différentes contraintes incompatibles avec l'objectif de coûts réduits pour la réalisation du supercondensateur. C'est pourquoi, l'étude est portée exclusivement sur les électrolytes aqueux, moins onéreux. Par ailleurs, différents paramètres sont étudiés en vue de l'optimisation de la capacité du supercondensateur.

5.1 Montage expérimental

5.1.1 Dispositif Swagelok®

Au cours de cette étude, les supercondensateurs symétriques ont été réalisés dans un dispositif Swagelok® en polymère isolant électrique. Ils sont formés de deux électrodes, d'un séparateur et d'un électrolyte.

L'isolation électrique des électrodes par rapport au cylindre est assurée par la mise en place d'un film de PET de 100 μm dans la cavité et par le gainage avec du PTFE des deux cylindres métalliques servant de conducteur de courant. Ceux-ci poussent les électrodes vers le centre du tube. L'intégrité du dispositif est assurée grâce à deux joints et deux écrous dont le couple de serrage a été ajusté avec une clé dynamométrique (2Nm) pour assurer la reproductibilité des résultats. Pour réaliser les tests, le potentiostat est connecté à l'extrémité de chaque cylindre (Figure 5.1).

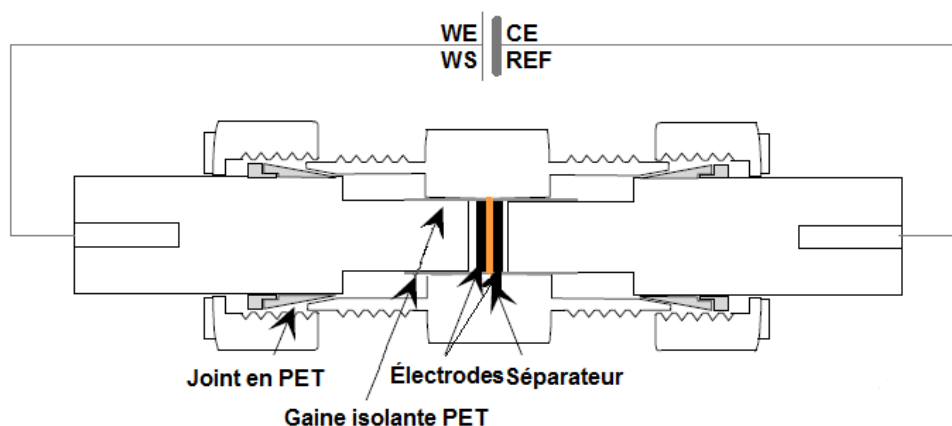


Figure 5.1: Schéma du dispositif Swagelok®.

5.1.2 Paramètres expérimentaux

a) Préparation des électrodes en RGO

Après avoir synthétisé le RGO, celui-ci est mis en forme pour constituer les électrodes du supercondensateur. Classiquement, la matière active (RGO) est mélangée avec un liant (dispersion liquide de PTFE à 60% massique) avec quelques millilitres d'éthanol pour homogénéiser. Après évaporation de l'éthanol, le mélange est pressé sous un rouleau et séché à l'air libre pendant une nuit. Un film d'épaisseur variable (0,7 à 1,3 mm) est ainsi obtenu. Des disques de 0,6 mm de diamètre (surface : 0,29 cm^2) sont découpés à l'aide d'un emporte-pièce et sont préalablement pesés.

i. Le type de RGO

Les différents RGO réduits chimiquement dans le chapitre 3 ont été testés comme matière active dans le dispositif Swagelok®. Afin de pouvoir comparer les performances électrochimiques des matériaux synthétisés au cours de la thèse, un RGO industriel a été acquis chez la société espagnole Graphenea. Ses caractéristiques physico-chimiques sont présentées en annexe E. Les différents matériaux testés sont présentés dans le Tableau 5.1.

Tableau 5.1: Échantillons de RGO testés.

Échantillons testés	Agents réducteurs	Ratio C/O	Surface spécifique (m ² /g)
RGO 3	Hydrazine	4,7	294
RGO 4	Hydrazine	4,1	295
RGO 5	Hydrazine	4,5	241
RGO 6	Hydrazine	4,0	488
RGO 9	SnCl ₂	3,6	131
RGO 10	SnCl ₂	3,4	189
Graphenea	N.C	5,1	460

ii. Le ratio

La préparation des électrodes pour le supercondensateur énoncée précédemment peut également se faire avec l'ajout de noir d'acétylène comme charge conductrice pour améliorer les performances de l'électrode (conductivité). Le RGO dont la réduction a été optimisée possède normalement une bonne conduction électrique. Toutefois, la réduction chimique ne restaure pas intégralement le réseau conjugué π à l'origine des bonnes propriétés conductrices du graphène. C'est pourquoi, trois compositions d'électrode ont été testées :

- 95% RGO et 5% PTFE (% massique),
- 90% RGO, 5% noir d'acétylène et 5% PTFE (% massique),
- 75% RGO, 20% noir d'acétylène et 5% PTFE (% massique),

b) L'électrolyte

Afin d'optimiser la capacité du supercondensateur, l'électrolyte joue également un rôle important. En effet, la taille des ions en présence et leur conductivité influent sur la capacité finale du supercondensateur. Dans le cadre de cette thèse, différentes solutions d'électrolyte à 0,5M ont été testées : H₂SO₄, Na₂SO₄, KCl, Li₂SO₄, LiCl, KOH et K₂SO₄.

5.1.3 Protocole électrochimique

Le comportement électrochimique du supercondensateur est évalué en utilisant les techniques de voltamétrie cyclique, cyclage galvanostatique et spectroscopie d'impédance

électrochimique. Le dispositif Swagelok[®] une fois complété, est branché sur le potentiostat Gamry ref 600, puis les analyses suivantes ont été réalisées :

- Impédance à potentiel constant : 0 V/OCP (1MHz à 1mHz), 5 points/décade,
- Voltamétrie cyclique de -0,7 V à +0,7 V/réf (3 cycles à 2mV/s),
- Cycle de charge/décharge à 1mA entre -0,7 V à +0,7 V/réf, 5 cycles.

La voltamétrie cyclique permet de balayer une plage de potentiel située entre une limite inférieure et une limite supérieure à une vitesse de balayage constante. L'évolution de la réponse en courant obtenue dépend d'un certain nombre de facteurs, notamment : les phénomènes purement capacitifs, la nature et la vitesse des réactions de transfert d'électron (lorsqu'il y en a), la conductivité de la solution électrolytique et la vitesse de balayage de la tension qui est définie par l'utilisateur.

Le pouvoir capacitif d'un supercondensateur est la capacité du matériau constituant l'électrode à capter ou à relâcher des espèces ioniques en fonction du potentiel auquel il est polarisé. Ainsi, lorsque le supercondensateur est soumis à une tension qui évolue au cours du temps, la réponse en courant de forme caractéristique rectangulaire permet de mettre en évidence la contribution de la capacité de charge et décharge de la double couche électrique du matériau d'électrode. Plus le rectangle de la CV sera large et droit, meilleure sera la capacité du supercondensateur. La valeur de la capacité des différents échantillons a été calculée selon l'équation 5.1 [200] :

$$C_{el} = \frac{2 \times \int_{V_{min}}^{V_{max}} I(V) dV}{m \times \Delta V} \quad (5.1)$$

Avec m : Masse d'une électrode (g), ΔV : Fenêtre de potentiel choisie (V), $\int_{V_{min}}^{V_{max}} I(V) dV$: Intégrale sous la CV au dessus de l'axe des abscisses (C) et le facteur 2 : deux électrodes connectées en série.

La présence d'une résistance (résistance d'électrolyte, résistance de contact, résistance de transfert de charge) occasionnera une inclinaison du voltampérogramme. Plus la résistance sera forte, plus le voltampérogramme aura une forme étirée conformément à la loi d'Ohm.

En complément des techniques stationnaires telles que la voltamétrie cyclique qui permet d'étudier les processus électrochimiques simples, des techniques non-stationnaires sont nécessaires pour analyser les systèmes électrochimiques plus complexes. La spectroscopie d'impédance électrochimique à potentiel constant permet d'étudier le comportement électrochimique des différentes interfaces du supercondensateur et plus spécifiquement les différents processus ayant lieu lors de la mise sous tension du dispositif.

Le potentiostat connecté aux électrodes du supercondensateur mesure la réponse du système à l'application d'une perturbation sinusoïdale de plus ou moins 10 mV autour d'une polarisation à potentiel constant. Sa fréquence varie généralement entre 1MHz et

1mHz. L'étude de la réponse en impédance contient des informations sur les processus qui se déroulent à l'interface (réactions électrochimiques et chimiques, diffusion...) et sur la structure du dispositif. La représentation de l'impédance dans le plan complexe donne le diagramme de Nyquist sur lequel, à haute fréquence, la partie réelle traduit la résistance de l'électrolyte tandis qu'à faible fréquence, il s'agit de la résistance de polarisation du système.

Un suivi de la stabilité en cyclage galvanostatique est également réalisé par spectroscopie d'impédance. Ce suivi permet de mettre en relief l'évolution des caractéristiques du système après un cyclage. En effet, les performances du supercondensateur devraient rester inchangées après plusieurs cycles.

En conclusion, au cours de cette recherche, de nombreux paramètres expérimentaux ont été étudiés afin d'optimiser les performances du supercondensateur. Le Tableau 5.2 résume les différents paramètres étudiés.

Tableau 5.2: Paramètres étudiés.

Composants	Paramètres étudiés
Électrode	Type de RGO
Électrode	Ratio matière active/liant
Électrolyte	Identité du sel de fond

5.2 Résultats expérimentaux

5.2.1 Étude des différents RGO

a) Voltamétrie cyclique

Deux pastilles de RGO de masse identique ont été introduites dans le dispositif Swagelok[®], séparées par un papier filtre de diamètre légèrement supérieur (8 mm) et immergées dans une solution d'électrolyte Na₂SO₄ à 0,5 M. Plusieurs cycles de voltamétrie réalisés avec une vitesse de 2 mV/s ont été appliqués sur le dispositif en utilisant successivement chacun des différents RGO dont la synthèse chimique est présentée dans le chapitre : « Oxyde de graphène réduit ». Les voltamogrammes des différents échantillons sont représentés dans la Figure 5.2.

Chaque voltampérogramme présente des arrondis caractéristiques des phénomènes résistifs liés à la diffusion des charges et à l'adsorption/désorption des ions à l'interface électrode-électrolyte. Ces phénomènes ont pour effet de réduire la capacité des électrodes. Les voltamogrammes réalisés avec les RGO 3 et 5 présentent les formes les plus larges et rectangulaires obtenues. Cependant, ils font apparaître également la décomposition par voie électrochimique de l'électrolyte. Ces pics indiquent que la fenêtre de stabilité du solvant est légèrement dépassée. Lorsque la plage de stabilité de l'électrolyte est dépassée, il se

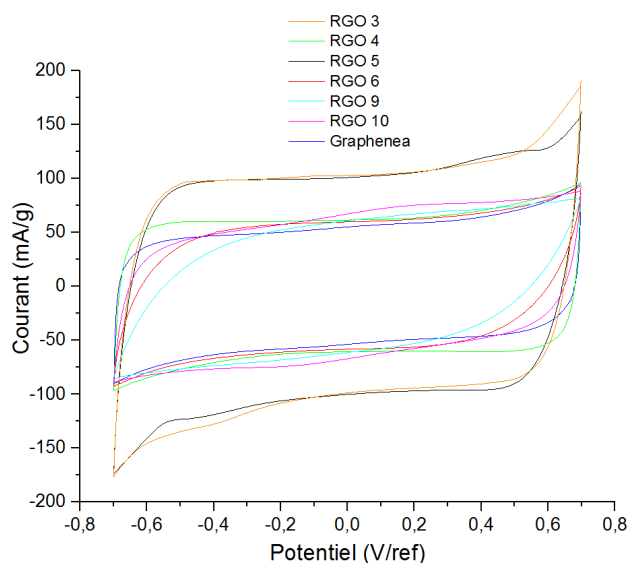


Figure 5.2: Voltamétrie cyclique des différents RGO étudiés.

produit un dégagement de dihydrogène (H_2) sur la cathode et de dioxygène (O_2) sur l'anode. Par ailleurs, celui réalisé avec le RGO 9 présente des courbures très importantes synonyme d'une résistance élevée. Toutefois, les autres voltampérogrammes sont de forme pratiquement rectangulaire indiquant que les électrodes présentent toutes un comportement capacitif intéressant. Les capacités des différents échantillons ont été calculés selon l'équation 5.1 [200] et sont résumées dans le Tableau 5.3 :

Tableau 5.3: Capacités calculées pour les différents échantillons selon l'équation 5.1.

Échantillons	Masse des électrodes (g)	Intégrales (C)	Capacités (F/g)
RGO 3	$13,0 \cdot 10^{-3}$	$908,0 \cdot 10^{-3}$	100
RGO 4	$15,0 \cdot 10^{-3}$	$668,7 \cdot 10^{-3}$	64
RGO 5	$12,0 \cdot 10^{-3}$	$846,9 \cdot 10^{-3}$	101
RGO 6	$10,7 \cdot 10^{-3}$	$417,7 \cdot 10^{-3}$	56
RGO 9	$15,0 \cdot 10^{-3}$	$545,1 \cdot 10^{-3}$	52
RGO 10	$13,0 \cdot 10^{-3}$	$558,9 \cdot 10^{-3}$	55
Graphenea	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$216,9 \cdot 10^{-3}$	55

La capacité de double couche étant une propriété de surface, il est établi que la capacité spécifique obtenue pour un supercondensateur de type EDLC est fortement dépendante de la surface spécifique développée par les échantillons de RGO. La Figure 5.3a) représente la capacité spécifique obtenue pour chaque échantillon en fonction de la surface spécifique développée par ceux-ci.

Il est difficile de définir une tendance d'après ce graphique. Néanmoins, il semblerait que les capacités maximales atteintes proviennent des échantillons développant des surfaces spécifiques comprises entre 250 et 350 m^2/g et des ratio C/O compris entre 4,5 et 5 (figure 5.3b). Il s'agit des RGO 3 et RGO 5 qui donnent des capacités spécifiques de 100 et 101 F/g respectivement, tandis que les autres échantillons testés donnent des capacités entre 52 et

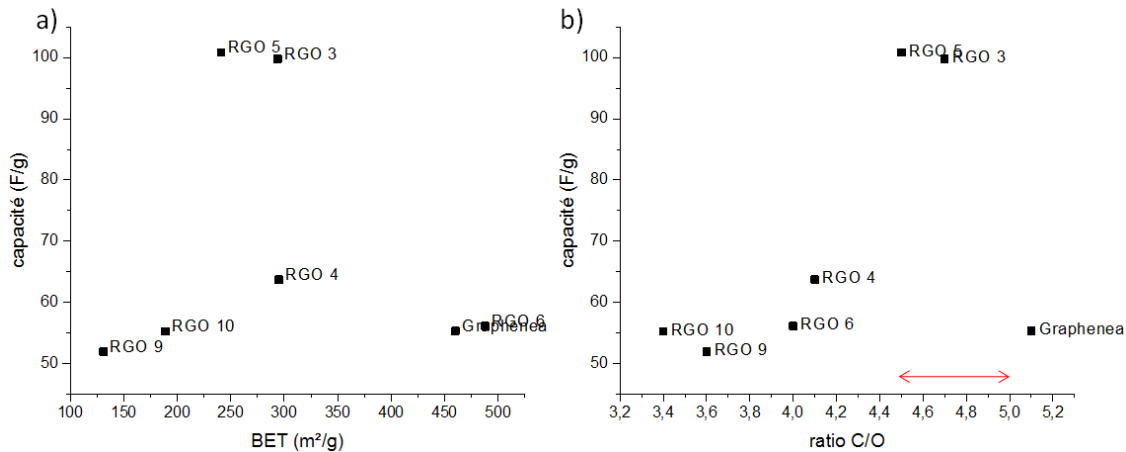


Figure 5.3: Capacité spécifique en fonction de la surface spécifique (a) et capacité spécifique en fonction du ratio C/O (b).

64 F/g. Il est intéressant de noter que les RGO 3 et 5 synthétisés dans cette thèse semblent plus performants que le RGO industriel.

b) Cyclage galvanostatique

Le cyclage galvanostatique montre l'évolution de la tension du dispositif entre deux valeurs prédéfinies sur un cycle de charge/décharge à courant constant (dans notre étude : 1mA) et à température ambiante. La durée de charge varie de plusieurs centaines de secondes en fonction de la nature des électrodes. Si les bornes de tension sont mal définies, la pente dV/dt diminue à fort potentiel en raison de la décomposition de l'électrolyte. En effet, si la tension à atteindre est trop forte, le courant d'électrolyse se superpose au courant de stockage. Le courant total étant maintenu constant, il s'ensuit une baisse de la vitesse de charge et donc une diminution de la valeur de la pente. Cette réaction prolonge la durée des cycles, surtout à faible courant. La Figure 5.4 représente une courbe de charge/décharge obtenue avec le RGO 5.

La charge commence par une augmentation verticale de très courte durée de la tension correspondant aux résistances en série du dispositif, suivie d'une augmentation quasi linéaire jusqu'à la valeur définie lors de l'expérience (ici 0,7 V/ref). Lors de la décharge, le potentiel subit une chute ohmique puis une décharge linéaire sur environ 1 000s. La capacité peut être déduite grâce à la pente de la charge ou de la décharge selon la relation 5.2 [200] :

$$C_{C/D} = \frac{|I| \times \Delta t}{\Delta U} \quad (5.2)$$

Avec I : Courant de (dé)charge (1mA), Δt : Durée de charge ou de décharge (s) et ΔU : Gamme de potentiel du supercondensateur corrigée de la chute ohmique au cours de la charge ou la décharge (V).

Ainsi, le calcul de la capacité d'une électrode seule est donné d'après la relation 5.3 [200] :

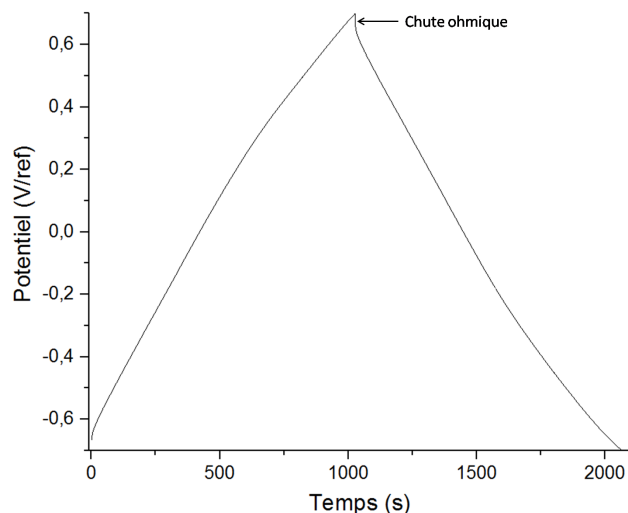


Figure 5.4: Courbe de charge/décharge obtenue avec le RGO 5.

$$C_{el} = \frac{2 \times C_{C/D}}{m_{el}} \quad (5.3)$$

Avec m_{el} : Masse d'une électrode.

Les capacités calculées avec les différents échantillons sont résumées dans le Tableau 5.4.

Tableau 5.4: Capacités calculées pour les différents échantillons selon les équations 5.2 et 5.3.

Échantillons	Masse des électrodes (g)	Δt (s)	ΔU (V)	$C_{C/D}$ (F)	Capacité (F/g)
RGO 3	$12,0 \cdot 10^{-3}$	628	1,2135	0,7277	121
RGO 4	$14,8 \cdot 10^{-3}$	774	1,2354	0,6265	85
RGO 5	$13,0 \cdot 10^{-3}$	673	0,8605	0,7821	120
RGO 6	$11,5 \cdot 10^{-3}$	350	0,7917	0,4421	77
RGO 9	$15,0 \cdot 10^{-3}$	340	0,7391	0,4600	61
RGO 10	$13,0 \cdot 10^{-3}$	327	0,8734	0,3744	58
Graphenea	$5,6 \cdot 10^{-3}$	315	0,9363	0,1654	59

Les valeurs obtenues par le calcul selon les cycles de charge/décharge sont supérieures en moyenne de 20% par rapport à celles obtenues par CV. Cependant, on note une corrélation entre les résultats donnés par les deux méthodes de calcul.

c) Spectroscopie d'impédance

i. Analyses qualitatives

Des spectres d'impédance ont été réalisés toujours en utilisant le dispositif Swagelok[®] assemblé avec les différents échantillons afin d'étudier plus en détail leurs comportements électrochimiques. Les spectres d'impédance des différents échantillons sont présentés Figure 5.5.

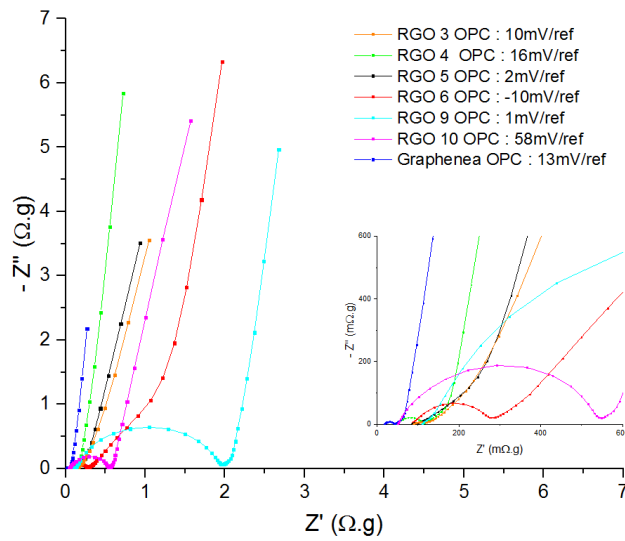


Figure 5.5: Spectres d'impédance des différents échantillons.

Les spectres obtenus mettent en évidence un comportement capacitif dans tout le domaine de fréquence. Ils ont tous une allure similaire, avec un demi-cercle observable à haute fréquence. Cependant, l'emplacement et la taille de ces cercles varient sensiblement en fonction de l'échantillon étudié. .

Pour la gamme de fréquences intermédiaires, un segment de droite avec un angle proche de 45° avec l'axe réel est observé. Comme précédemment, l'emplacement de ce segment varie également en fonction de l'échantillon. Ce comportement peut être attribué à deux origines différentes :

- diffusion des ions de l'électrolyte à l'intérieur de l'électrode (impédance de diffusion),
- distribution de potentiel à travers le matériau actif poreux (impédance de De Levie).

Ce comportement sera discuté dans le paragraphe « i.i. Analyse par ajustement de paramètres ».

Enfin, à basse fréquence, on observe une droite presque parallèle à l'axe des imaginaires qui caractérise l'adsorption/désorption d'espèces chargées par un processus réversible, il s'agit du phénomène de double couche électrique dont la caractéristique est une droite verticale (phénomène capacitif pur).

Le diamètre du demi-cercle évolue de 2 000 $m\Omega.g$ pour le RGO 9, à 40 $m\Omega.g$ pour le Graphenea.

i.i. Analyses par ajustement de paramètres

Dans le modèle d'impédance de diffusion [201], l'impédance est représentée par l'équation 5.4.

$$Z = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_t + Z_D} + C_d \times (j \cdot \omega)^{n_C}} \quad (5.4)$$

Avec : R_s : Résistance d'électrolyte (en $\Omega.g$), R_t : Résistance de transfert de charge (en $\Omega.g$), C_d : Capacité de double couche (en F/g), ω : Pulsation sinusoïdale $2\pi f$ (en Rad/s) et Z_D : Impédance de diffusion restreinte (en $\Omega.g$).

$$Z_D = \frac{R \cdot T}{n^2 \cdot F^2 \cdot A \cdot \sqrt{D} \cdot C} \frac{\coth\left(\frac{\sigma}{\sqrt{D}} \cdot \sqrt{(j \cdot \omega)^{n_D}}\right)}{\sqrt{(j \cdot \omega)^{n_D}}} \quad (5.5)$$

Avec : R : Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), T : Température (298 K), F : Constante de Faraday ($96\,500 \text{ C/mol}$), D : Coefficient de diffusion (en cm^2/s), C : Concentration des espèces actives (en mol/cm^3) et σ : Longueur de diffusion caractéristique (en cm).

La Figure 5.6 montre l'ajustement du spectre d'impédance expérimental à l'aide du modèle de l'impédance de diffusion pour l'échantillon RGO 4. On peut observer sur cette Figure 5.6 un accord très satisfaisant entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par le calcul. Ces résultats semblent valider le modèle de diffusion.

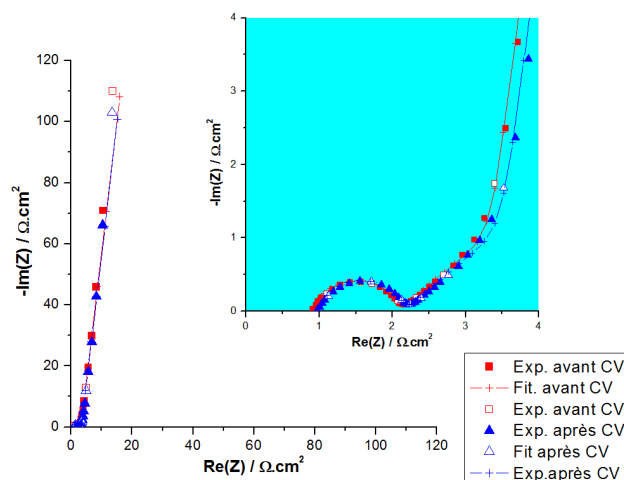


Figure 5.6: Comparaison des spectres expérimental et théorique obtenu par ajustement de paramètres à l'aide du modèle de diffusion.

Les valeurs des différents paramètres obtenus pour les différents échantillons étudiés sont présentées dans le Tableau 5.5. La sélection des spectres d'impédance étudiés a été faite selon l'allure des CV. Les spectres d'impédance des échantillons présentant les CV les plus larges et rectangulaires ont donc été étudiés.

La valeur obtenue pour la capacité de double couche d'après le calcul de paramètres varie de $21,9$ pour le RGO Graphenea à $111,4 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ pour le RGO 4 jusqu'à $22,8 \text{ mF}/\text{cm}^2$ pour le RGO 3. Les résistances de transfert de charge sont équivalentes pour le RGO 4 et Graphenea et sont sensiblement plus faibles pour le RGO 3 et 5. Enfin, le coefficient de diffusion ainsi

Tableau 5.5: Valeurs obtenues par ajustement de paramètres pour le modèle de diffusion.

Échantillons	R_t $\Omega \cdot \text{cm}^2$	C_d $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	R_s $\Omega \cdot \text{cm}^2$	n_C	D $10^9 \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	d μm	n_D	Erreur %
RGO 3	0,5	22 817,0	1,8	0,4390	470,5	24,4	0,9209	1,48
RGO 4	1,2	111,4	0,9	0,7631	1 018,6	18,9	0,9257	1,65
RGO 5	0,6	3 175,8	2,1	0,5763	661,3	15,1	0,7763	1,84
RGO 6	4,7	123,1	2,3	0,7556	176,3	2,7	0,5947	1,48
Graphenea	1,2	21,9	2,4	0,8767	236,1	6,1	0,9214	1,50

que l'épaisseur de la couche de diffusion sont plus importants pour les RGO 4,6 et 3 ce qui indique une meilleure pénétration de l'électrolyte dans les électrodes. Les valeurs obtenus pour l'ensemble de ces échantillons sont dans le même ordre de grandeurs que ceux obtenus dans la bibliographie ??.

Les spectres d'impédance expérimentaux présentés Figure 5.5 peuvent également être ajustés à l'aide du modèle de l'électrode poreuse [201]. Le segment de droite observé dont la pente est proche de 45° peut être affecté à la distribution de potentiel et de courant perpendiculaire à la surface du disque. Pour les fréquences supérieures à 100 Hz, la présence d'une boucle capacitive est présentée par la connexion en parallèle d'une résistance R et d'un condensateur C ou d'un élément de phase constant Q (Figure 5.7). La même explication est valable à propos du couple C_d / R_t pour le modèle de diffusion. Le modèle de De Levie, lui, est basé sur un cylindre creux où :

- la paroi interne des pores est l'interface électrochimique,
- le potentiel local au niveau de la paroi des pores est déterminé par la chute ohmique à travers le cylindre.

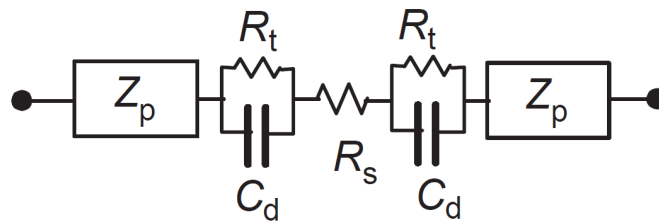


Figure 5.7: Circuit équivalent décrivant le comportement électrochimique de l'électrode poreuse.

L'impédance globale peut être exprimée selon les équations 5.6 et 5.7 :

$$Z = R_s + 2 \cdot Z_{rt} + 2 \cdot Z_p \quad (5.6)$$

Avec Z_p : Impédance de l'électrode poreuse.

$$Z_p = \sqrt{R_0 \cdot Z_0} \cdot \coth \frac{L}{\lambda} \quad (5.7)$$

Avec λ : Profondeur de pénétration accessible par la formule $\sqrt{\frac{Z_0}{R_0}}$, Z_0 : Impédance correspondant à la réaction de stockage de charge pour unité de profondeur (en $\Omega \cdot \text{cm}$), R_0 : Résistance ionique à travers le matériau actif par unité de profondeur (en Ω/cm) et L : Épaisseur du disque d'électrode (en cm).

L'impédance Z_0 est représentée par un élément de phase constante (CPE).

$$Z_0 = \frac{1}{Q_0 \cdot (j \cdot \omega)^a} \quad (5.8)$$

À l'interface électrode / papier filtre, apparaît l'impédance d'une électrode plane Z_{rt} .

$$Z_{rt} = \frac{R_t}{1 + (j \cdot \omega \cdot R_t \cdot C_D)^{at}} \quad (5.9)$$

L'ajustement des spectres d'impédance expérimentaux à l'aide du modèle de l'électrode poreuse est présenté Figure 5.8. Pour cette figure, les spectres d'impédance ont été présentés par rapport à la masse d'un disque.

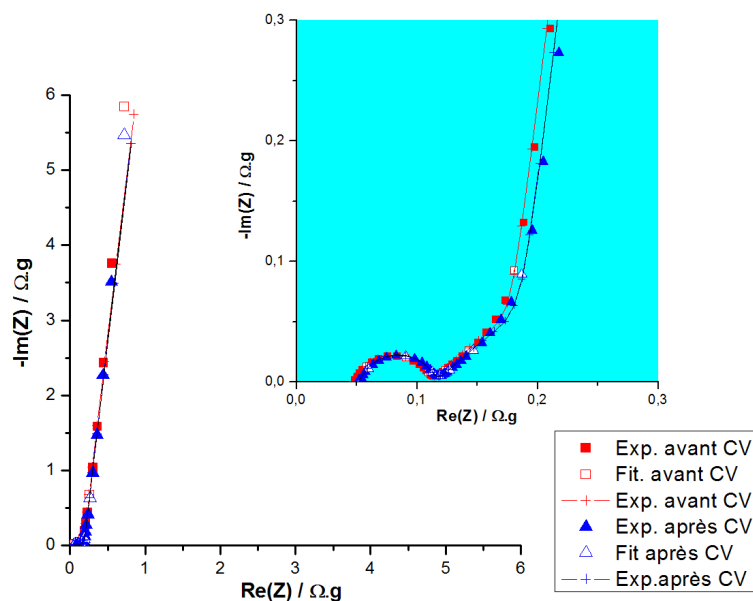


Figure 5.8: Comparaison des spectres expérimental et théorique obtenu par ajustement de paramètres à l'aide du modèle de De Levie.

Les opérations utilisées pour évaluer les variables sont présentées 5.10 et 5.11.

$$Q = Q_0 \cdot L \quad (5.10)$$

$$R_L = \frac{L \cdot R_0}{3} \quad (5.11)$$

Les valeurs des divers paramètres évalués sont présentées dans le Tableau 5.6.

Tableau 5.6: Valeurs obtenues par ajustement de paramètres pour le modèle de De Levie.

Échantillons	Q F/g.s ^{a-1}	a	R _t mΩ.g	C _D μF/g	a _t	R mΩ.g	L μm	R _s mΩ.g	Erreur %
RGO 3	25,7	0,8756	7,5	2 415,0	0,5627	94,7	2 045,6	84,2	1,59
RGO 4	14,9	0,9400	342,0	600,6	0,8100	66,6	1 070,7	68,0	1,67
RGO 5	21,4	0,7751	12,5	1 800,4	0,5640	51,7	1 774,8	88,9	1,85
RGO 6	6,4	0,6000	86,0	654,4	0,7673	58,5	1 234,9	85,3	1,37
Graphenea	7,2	0,9214	11,5	513,5	0,8701	10,7	4 495,1	48,0	1,51

Les valeurs de la capacité de double couche C_D pour les RGO 3, 5 et 6 sont largement supérieures à celles obtenues pour les RGO 4 et Graphenea. Les résistances de transfert R_t sont également plus faibles pour ces deux échantillons. Ces données corroborent le constat fait lors des analyses par CV. Les performances de ces deux échantillons de RGO sont plus élevés par rapport aux autres échantillons.

Les valeurs de Q° obtenues par ajustement à l'aide du modèle de De Levie confirment que les RGO 3 et 5 permettent d'obtenir une meilleure capacité que les autres échantillons synthétisés et que l'échantillon Graphenea. Les analyses BET associées aux échantillons permettent d'établir que la surface spécifique du matériau joue un rôle dans le phénomène capacitif obtenu au niveau des électrodes. D'après le graphique 5.3, il semblerait qu'un maximum de capacité puisse être obtenu lorsque la surface spécifique développée par le RGO est comprise entre 250 et 350 m²/g. Par ailleurs, l'analyse par ajustement de paramètres des spectres d'impédance révèle que le RGO Graphenea présentent des performances sensiblement inférieures à celles des autres échantillons et est assez proches de celles du RGO 6 qui présente les moins bonnes performances parmi tous les RGO synthétisés dans ce travail.

5.2.2 Étude du ratio : matière active/liant

a) Voltamétrie cyclique

La réduction chimique ne restaurant pas intégralement le réseau conjugué π à l'origine des bonnes propriétés conductrices du graphène, l'ajout d'une petite quantité de noir d'acétylène dans la préparation des électrodes peut s'avérer nécessaire afin d'optimiser les performances

des électrodes. Trois essais ont donc été réalisés en incorporant du noir d'acétylène à différentes proportions afin de comparer les performances des électrodes ainsi préparées :

- RGO 4 (95/5) (95% RGO et 5% de PTFE),
- RGO 4 (90/5/5) (90%RGO, 5% noir d'acétylène et 5% de PTFE),
- RGO 4 (75/20/5) (75%RGO, 20% noir d'acétylène et 5% de PTFE).

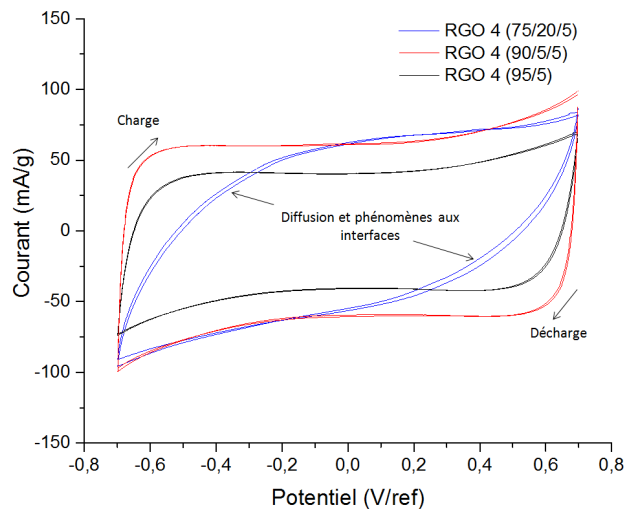


Figure 5.9: Voltamétrie cyclique du RGO 4 (95/5) et (90/5/5) et (75/20/5).

Les voltampérogrammes des trois essais sont présentés Figure 5.9, seul l'essai avec 20% de noir d'acétylène ne présente pas une forme rectangulaire contrairement aux deux autres. Dans le cas du RGO 4 (95/5), les arrondis dus aux phénomènes résistifs sont nettement plus prononcés que pour le RGO 4 (90/5/5). De ce fait, les densités de courant atteintes au cours du balayage sont plus faibles. Lors de l'intégration des CV, les valeurs suivantes ont été obtenues :

- RGO 4 (95/5) : 429,4mC pour 14,6mg,
- RGO 4 (90/5/5) : 668,7mC pour 15,0mg,
- RGO 4 (75/20/5) : 380,8mC pour 11,5mg.

Lorsque la capacité spécifique des électrodes est calculée d'après l'équation 5.1 [200], les valeurs de 42 ; 64 et 47 F/g ont été obtenues respectivement. L'ajout de noir d'acétylène dans la composition d'électrode à hauteur de 5%, améliore d'environ 50% la capacité spécifique de l'électrode. Par contre, la forme en fuseau du voltampérogramme réalisé avec l'échantillon comprenant 20% de noir d'acétylène évoque une dégradation importante du comportement capacitif des électrodes.

b) Spectroscopie d'impédance

i. Analyses qualitatives

Des spectres d'impédance ont également été réalisés sur le dispositif Swagelok[®] assemblé avec les trois échantillons (Figure 5.10).

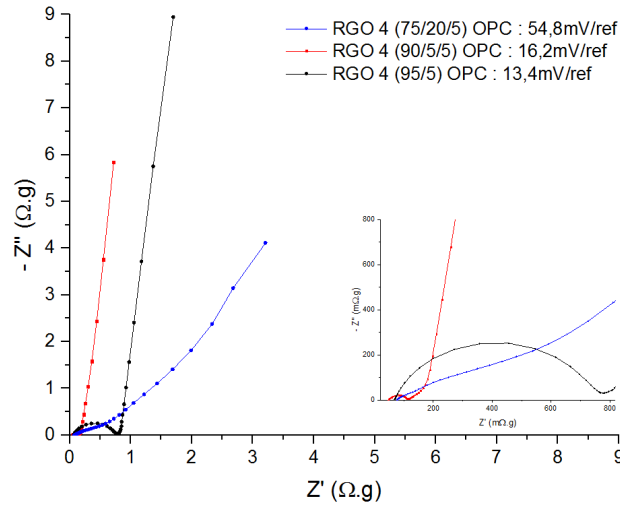


Figure 5.10: Spectres d'impédance avant et après CV des RGO 4 (95/5), (90/5/5) et (75/20/5).

À haute fréquence, le diamètre du demi-cercle est d'environ 70 $m\Omega.g$ pour le RGO 4 (90/5/5) alors qu'il est d'environ 900 $m\Omega.g$ pour le RGO 4 (95/5). De plus, à moyenne fréquence, un segment de droite avec un angle proche de 45° avec l'axe des réels est observé pour le RGO 4 (90/5/5) alors que celui-ci n'est pas visible sur le RGO 4 (95/5). Enfin, on observe une droite presque parallèle à l'axe des imaginaires de taille différente pour les deux échantillons. Le RGO 4 (90/5/5) est donc moins résistif et plus capacitif que le RGO 4 (95/5). Le RGO (75/20/5) ne présente pas une allure capacitive sur la gamme de fréquence étudiée.

ii. Analyses par ajustement de paramètres

Les deux modèles cités précédemment [201] ont également été utilisés afin d'étudier les différents paramètres des spectres d'impédance des deux échantillons ayant un comportement capacitif intéressant. Les paramètres obtenus sont résumés dans les Tableaux 5.7 et 5.8.

Tableau 5.7: Valeurs obtenues sur les échantillons RGO 4 (95/5) et RGO 4 (90/5/5) par ajustement de paramètres pour le modèle de diffusion.

Échantillons	R_t $\Omega.cm^2$	C_d $\mu F/cm^2$	R_s $\Omega.cm^2$	n_C	D $10^9.cm^2.s^{-1}$	d μm	n_D	Erreur %
RGO 4 (90/5/5)	1,2	111,4	0,9	0,7631	1018,6	18,9	0,9257	1,65
RGO 4 (95/5)	13,3	77,4	1,3	0,8100	541,0	12,9	0,9405	2,97

On observe sur les deux modèles, une diminution des paramètres R_t et R_s avec l'ajout de noir d'acétylène dans la composition de l'électrode. Le paramètre R_t diminue d'un facteur 10, tandis que R_s diminue d'un facteur 1,5. De plus, une augmentation considérable de

Tableau 5.8: Valeurs obtenues sur les échantillons RGO 4 (95/5) et RGO 4 (90/5/5) par ajustement de paramètres pour le modèle de De Levie.

Échantillons	$\frac{Q}{F/g.s^{a-1}}$	a	R_t m Ω .g	C_D $\mu F/g$	a_t	R Ω .g	L mm	R_s m Ω .g	Erreur %
RGO 4 (90/5/5)	10,1	0,9257	40,0	268,8	0,7601	0,03	3 737,7	47,9	1,67
RGO 4 (95/5)	14,9	0,9406	342,5	602,6	0,8103	0,07	1 770,3	68,0	0,70

la capacité de double couche C_D est observée sur les deux modèles. Elle passe de 77,44 à 111,38 $\mu F/g$ pour le modèle de diffusion et de 268,76 à 602,6 $\mu F/g$ pour le modèle de De levie. L'ajout de noir d'acétylène à hauteur de 5% a donc une influence positive sur les performances du supercondensateur.

Les courbes de CV et d'impédance indiquent clairement une amélioration des performances des électrodes avec l'ajout de 5% de noir d'acétylène. La valeur de capacité obtenue par calcul de l'intégrale de la CV et la diminution considérable du demi-cercle visible à haute fréquence indiquent une diminution importante de la résistance de l'électrode. L'analyse approfondie des spectres d'impédance indique une augmentation de la capacité d'un facteur 1,5 avec l'ajout de 5% massique de noir d'acétylène dans la composition de l'électrode.

5.2.3 Étude des différents électrolytes

a) Voltamétrie cyclique

Afin d'optimiser les performances du supercondensateur, le choix de l'électrolyte est crucial. En effet, il contient les ions qui vont venir compenser la différence de potentiel appliquée aux électrodes et créer l'effet de double couche électrique. Les voltamétries cycliques ont donc été réalisées avec les différentes natures d'électrolyte citées précédemment (Li_2SO_4 , H_2SO_4 , K_2SO_4 , $LiCl$, KCl , KOH et Na_2SO_4). Les voltampérogrammes obtenus sont rassemblés Figure 5.11.

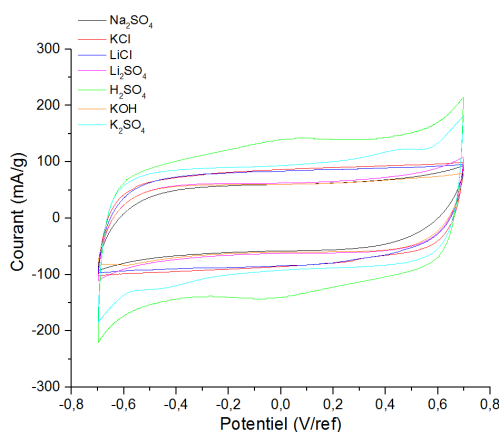


Figure 5.11: Voltamétries cycliques obtenues avec les différents électrolytes.

Les voltampérogrammes obtenus sont tous différents. On remarque que les solutions d'électrolyte H_2SO_4 et K_2SO_4 présentent des CV ayant une densité de courant maximale atteinte plus élevée que les autres, mais elles font également apparaître la décomposition par voie électrochimique de l'électrolyte. Les cycles avec ces deux solutions d'électrolyte ne sont pas parfaitement rectangulaires, il y a donc des phénomènes parasites au cours du balayage. Ensuite, les électrolytes LiCl et KCl présentent les CV les plus larges et les plus rectangulaires, synonyme d'un effet capacitif important. Enfin, les CV les plus petites sont obtenues avec les électrolytes Li_2SO_4 , KOH et Na_2SO_4 . Les capacités calculées selon l'équation 5.1 sur les différentes CV sont compilées dans le Tableau 5.9

Tableau 5.9: Capacités calculées pour les différents types d'électrolyte par CV.

Échantillons	Masse des électrodes (g)	Intégrale (C)	Capacité (F/g)
Na_2SO_4	$11,5 \cdot 10^{-3}$	$462,7 \cdot 10^{-3}$	58
KCl	$11,7 \cdot 10^{-3}$	$531,2 \cdot 10^{-3}$	65
LiCl	$7,7 \cdot 10^{-3}$	$420,0 \cdot 10^{-3}$	78
Li_2SO_4	$7,3 \cdot 10^{-3}$	$308,8 \cdot 10^{-3}$	60
H_2SO_4	$8,1 \cdot 10^{-3}$	$700,2 \cdot 10^{-3}$	124
KOH	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$352,2 \cdot 10^{-3}$	56
K_2SO_4	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$449,6 \cdot 10^{-3}$	94

b) Cyclage galvanostatique

Des cyclages galvanostatiques avec plusieurs cycles de charge/décharge à courant constant (0,2 A/g) et à température ambiante ont également été réalisés. La durée de charge varie de plusieurs centaines de secondes en fonction de la nature de l'électrolyte. L'ensemble des capacités calculées avec les différents électrolytes est résumé dans le Tableau 5.10.

Tableau 5.10: Capacités calculées pour les différents électrolytes par cyclage galvanostatique.

Électrolytes	Masse des électrodes (g)	Δt (s)	ΔU (V)	$C_{C/D}$ (F)	Capacité (F/g)
Na_2SO_4	$11,5 \cdot 10^{-3}$	489	1,2135	0,4030	70
KCl	$11,7 \cdot 10^{-3}$	547	1,2232	0,4472	92
LiCl	$7,7 \cdot 10^{-3}$	416	1,2284	0,3387	88
Li_2SO_4	$7,3 \cdot 10^{-3}$	333	1,2100	0,2752	75
H_2SO_4	$8,1 \cdot 10^{-3}$	743	1,2790	0,5809	143
KOH	$9,0 \cdot 10^{-3}$	304	1,0788	0,2818	63
K_2SO_4	$6,8 \cdot 10^{-3}$	315	0,9363	0,3685	108

Comme précédemment, les valeurs de capacité obtenues par le calcul via les cycles de charge/décharge sont toujours supérieures d'environ 20% mais suivent la même tendance observée sur les valeurs obtenues par calcul via la CV. La capacité la plus importante est obtenue avec l'électrolyte H_2SO_4 avec 143 F/g et la plus faible avec KOH . L'utilisation d'un électrolyte acide comme H_2SO_4 est donc intéressant pour obtenir la meilleure capacité possible. Cependant, son caractère corrosif risque d'entraîner une détérioration des contacts

métalliques. L'utilisation de K_2SO_4 est donc le meilleur compromis dans le cadre de cette étude.

5.2.4 Étude de tenue en cyclage galvanostatique

En dernier lieu, la tenue en cyclage des RGO est aussi étudiée. En effet, un des atouts majeur du supercondensateur par rapport à la batterie est sa forte cyclabilité. Cette haute performance est due au caractère surfacique des phénomènes de stockage des charges dans un supercondensateur de type EDLC. Ceux-ci ne provoquent pas de déformation lors des charges/décharges et ainsi permet une très longue durée de vie. Le RGO 3 et le RGO 6 ont donc été soumis à plusieurs centaines de cycles de charge/décharge galvanostatique à 0,2 A/g. Des spectres d'impédances ont été réalisés à 100 cycles puis 500 cycles afin d'observer l'évolution des performance au cours des cycles. La Figure 5.12 présente les spectres d'impédance obtenus au cours du temps pour le RGO 3 et RGO 6.

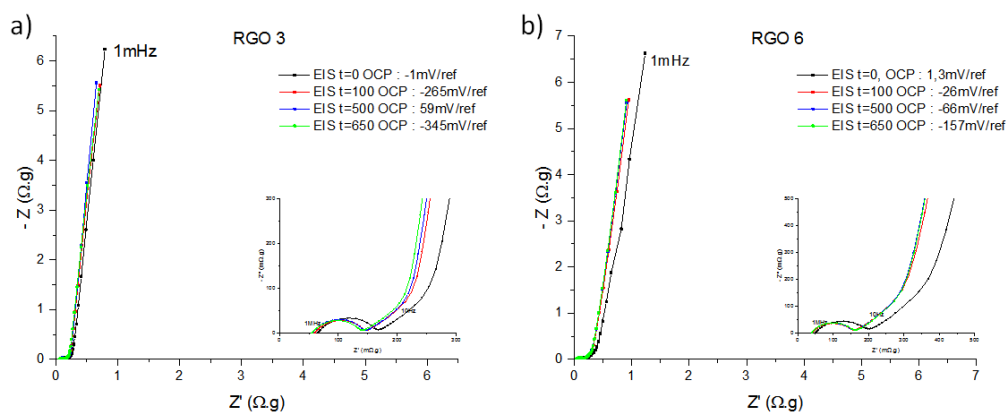


Figure 5.12: Spectres d'impédance au cours du temps obtenus pour le RGO 3 (a) et RGO 6 (b).

Une légère évolution entre les spectres obtenus à temps $t=0$ et $t=100$ cycles est observée pour les 2 RGO. Après 500 cycles, le spectre n'évolue plus pour le RGO 6 et il évolue très légèrement pour le RGO 3. L'évolution des caractéristiques des échantillons est évalué selon les deux méthodes de calcul présentées dans ce chapitre. Les Tableaux 5.11 et 5.12 résument les valeurs obtenues pour les deux échantillons.

Dans les deux modèles utilisés, le R_t diminue légèrement après les 100 premiers cycles puis reste constant après 500 cycles. Par contre, la capacité de double couche augmente légèrement après les 100 premiers cycles et reste également constant après 500 cycles dans le modèle de De levie. Le paramètre Q , dans le modèle de diffusion varie de la même manière. D'une manière générale, les performances de ces deux matériaux d'électrodes sont très peu altérées par les 650 cycles effectué lors de ce test. Les deux RGO testés ici ont une bonne tenue en terme de performances électrochimiques lors du cyclage sur 650 cycles. Ce résultat est encourageant concernant les performances dans le temps.

Tableau 5.11: Valeurs obtenues par ajustement de paramètres pour le modèle de diffusion des cyclage des RGO 3 et 6.

Échantillons	R_t $\Omega.cm^2$	C_d $\mu F/cm^2$	R_s $\Omega.cm^2$	n_C	D $10^9.cm^2.s^{-1}$	d μm	n_D	Erreur %
RGO 3 0c	2,6	166,8	1,7	0,7548	338,0	13,3	0,9403	0,88
RGO 3 100c	2,3	170,8	1,6	0,7617	433,6	15,1	0,9413	0,82
RGO 3 500c	2,3	159,6	1,5	0,7695	471,4	15,4	0,9457	0,88
RGO 3 650c	2,2	166,0	1,5	0,7669	477,0	15,4	0,9419	0,79
RGO 6 0c	4,9	240,5	1,7	0,7100	85,7	7,5	0,8909	1,40
RGO 6 100c	3,9	197,1	1,4	0,7443	132,7	9,7	0,9061	1,34
RGO 6 500c	4,0	189,3	1,4	0,7477	143,0	10,0	0,9101	1,32
RGO 6 650c	4,1	182,7	1,4	0,7501	142,5	10,0	0,9110	1,34

Tableau 5.12: Valeurs obtenues par ajustement de paramètres pour le modèle de De Levie des cyclage des RGO 3 et 6.

Échantillon	Q $F/g.s^{a-1}$	a	R_t $m\Omega.g$	C_D $\mu F/g$	a_t	R $\Omega.g$	L μm	R_s $m\Omega.g$	Erreur %
RGO 3 0c	43,9	0,9401	49,1	751,2	0,7517	0,16	864,7	65,0	0,85
RGO 3 100c	48,3	0,9412	41,8	808,0	0,7586	0,14	891,9	59,8	0,81
RGO 3 500C	50,6	0,9456	43,5	828,7	0,7673	0,13	872,0	55,7	0,87
RGO 3 650c	51,0	0,9518	40,8	827,5	0,7673	0,13	861,1	55,5	0,77
RGO 6 0c	32,9	0,8905	70,2	1 132,8	0,7673	0,28	850,8	48,8	1,37
RGO 6 100c	47,5	0,9001	55,6	1 227,8	0,7673	0,26	746,9	40,0	1,33
RGO 6 500c	48,5	0,9099	57,1	1 222,0	0,7673	0,25	770,1	38,7	1,32
RGO 6 650c	49,0	0,9108	58,1	1 207,7	0,7673	0,25	758,6	38,7	1,34

5.3 Conclusion

Les différentes études ont montré l'importance de la qualité du RGO synthétisé ainsi que l'importance du choix de l'électrolyte dans l'optimisation des performances du supercondensateur. En effet, la qualité du RGO avec notamment la surface spécifique qu'il développe a un impact considérable sur la capacité totale obtenue, passant de 52 ou 61 F/g au double (101 ou 121 F/g) selon la méthode de calcul utilisée. De plus, la mise en perspective de la capacité en fonction de la surface spécifique du matériau d'électrode tend à montrer qu'un maximum de capacité peut être obtenu lorsque la surface spécifique du matériau est située entre 250 et 300 m²/g. Parallèlement, l'addition d'une petite quantité de noir d'acétylène lors de la préparation des électrodes, permet également d'améliorer légèrement les performances avec une diminution d'un facteur 10 de la résistance de transfert de charge. Pour terminer, il s'avère que le choix de l'électrolyte a également un impact significatif sur la capacité du supercondensateur. En effet, pour un même type de RGO, la capacité du supercondensateur passe de 56 ou 63 F/g à 94 ou 108 F/g en fonction du type d'électrolyte choisi.

Conclusion générale et perspectives

Le graphène présente de nombreuses caractéristiques intéressantes pour des applications toutes aussi nombreuses que variées telles que l'électronique, les revêtements, les matériaux composites, l'aéronautique, les capteurs, les semi-conducteurs, l'énergie... Aujourd'hui, de nombreuses recherches sont faites pour approfondir les connaissances sur ce matériau prometteur. Depuis sa découverte, le graphène fait l'objet d'une compétition mondiale entre les pays et les industries pour lesquels ce matériau présente un potentiel d'innovation assez important de par ses nombreuses propriétés physico-chimiques remarquables. L'Europe participe également à cette course technologique avec un projet de recherche autour du graphène adopté en 2013 : Le Graphène Flagship, qu'elle a doté d'un budget d'un milliard d'euros sur dix ans. C'est dans ce contexte très concurrentiel que s'est inscrit ce travail de thèse.

Pour la réalisation d'un supercondensateur à base de graphène, il est nécessaire d'optimiser et de maîtriser la synthèse du graphène. C'est pourquoi, parmi les nombreuses techniques et méthodes de synthèse pour fabriquer du graphène, c'est la synthèse chimique de l'oxyde de graphène réduit (matériau proche du graphène) est la technique de fabrication qui a été retenue. Celle-ci est la plus attrayante dans le contexte d'une industrialisation future du procédé de fabrication. En effet, cette technique de synthèse ne nécessite pas de technologies onéreuses ni matières premières rares et permet donc une synthèse de matériau avec des coûts maîtrisés.

Cette méthode consiste à oxyder dans un premier temps du graphite pour obtenir de l'oxyde de graphite, puis à exfolier l'oxyde de graphite en solution aqueuse pour après le réduire à nouveau afin qu'il récupère sa structure carbonée lui conférant des propriétés de conceptions électroniques intéressantes dans le cadre d'une application pour le stockage de l'énergie. Dans cette première étape, deux graphites de natures différentes ainsi que deux méthodes d'oxydation ont été étudiés. D'un point de vue structure chimique, l'utilisation d'un graphite plutôt qu'un autre produit des GO dont le degré d'oxydation diffère peu. Par contre, d'un point de vue morphologique, l'utilisation du graphite Graftech d'origine minière, produit un GO dont la surface spécifique développée est très faible. Par ailleurs, l'utilisation de la méthode Marcano permet d'obtenir un GO dont l'oxydation est plus importante et plus uniforme. Pour conclure, l'oxydation du graphite Sigma avec la méthode Marcano permet

d'obtenir un GO de meilleure qualité. En outre, le suivi des méthodes d'oxydation du graphite par suivi potentiométrique a permis d'optimiser le temps de réaction et la reproductibilité des synthèses en programmant l'arrêt du chauffage au moment du saut de potentiel observé. Pour finir, dans un souci de réduire l'impact écologique et le coût de cette étape de synthèse, un essai de réduction des quantités d'acides ajoutés lors de la synthèse a permis de réduire d'un tiers les volumes utilisés sans impact sur les caractéristiques du GO synthétisé.

La seconde étape de cette méthode de synthèse consiste à exfolier puis réduire le GO afin d'obtenir le RGO. Pour cela, la voie chimique et la voie électrochimique ont été étudiées. Dans la première, deux agents réducteurs ont été utilisés et différents paramètres de synthèse étudiés. La caractérisation des échantillons issus de ces tests ont montré que l'hydrazine était un meilleur agent réducteur que le chlorure d'étain. Les paramètres de réduction (température, concentration, pH...) ont une influence sur les caractéristiques des RGO synthétisés. Concernant la voie électrochimique, l'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique n'a pas révélé de différences tangibles de comportement électrochimique entre les différentes méthodes de synthèse et graphites utilisés. Cependant, la réduction par voie électrochimique a montré des performances intéressantes avec une capacité de double couche 50 fois supérieure à celle obtenue avec le CRGO. Des capacités sensiblement constantes ont été obtenues après seulement 15 minutes de réduction à -1 V/ENH. Néanmoins, les quantités de matières synthétisées par cette méthode sont très faibles et ne permettent pas une comparaison approfondie des caractéristiques physico-chimiques du ERGO par rapport au CRGO.

Enfin, la réalisation du supercondensateur à partir des échantillons de CRGO synthétisés dans cette thèse a permis d'obtenir un supercondensateur dont la capacité atteint 120 F/g en choisissant le bon couple électrode-électrolyte. De plus, l'incorporation de 5% en masse de noir d'acétylène dans la composition de l'électrode permet une légère amélioration des performances. Ce travail de thèse a montré le potentiel d'industrialisation du concept d'un supercondensateur à base de graphène à faible coût.

Pour aller plus loin, Une autre manière d'éviter les déchets minéraux à base de manganèse serait d'utiliser le MnO_2 résiduel de l'oxydation comme co-réactif et ainsi créé un matériaux composite RGO- MnO_2 . En effet, l'oxyde de manganèse est connu comme matériau avec propriété pseudo-capacitive intéressante pour les supercondensateurs. Ce processus permettrait de réduire l'impact environnemental de la synthèse de RGO et d'augmenter les performances du supercondensateur.

Bibliographie

- [1] P. Marteau and J.F. Labbé. Fiches détaillées : Graphite, 2014.
- [2] A. Raskin. Structure cristalline du diamant et du graphite, 2009.
- [3] N.L. Rosi, M. Eddaoudi, J. Kim, M. O’Keeffe, et al. Advances in the chemistry of metal-organic frameworks. *CrystEngComm*, 4 :401–404, 2002.
- [4] N.F. Atta, A. Galal, and E.H. El-Ads. *Graphene - A Platform for Sensor and Biosensor Applications*, pages 38–84. InTech, 2015.
- [5] P. Debye and P. Scherrer. Interference on inordinate orientated particles in roentgen light. *Physikalische Zeitschrift*, 17 :277–283, 1916.
- [6] J.D. Bernal. The structure of graphite. *Proceedings of the Royal Society of London A*, 106 :749–773, 1924.
- [7] R. Peierls. Quelques propriétés typiques des corps solides. *Annales de l’Institut Henri Poincaré*, 5 :177–222, 1935.
- [8] L. Landau. On the theory of phase transitions. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 53 :19–32, 1937.
- [9] P.R. Wallace. The band theory of graphite. *Physical Review*, 71 :622–634, 1947.
- [10] G. Ruess and F. Vogt. Hochstlamellarer kohlenstoff aus graphitoxhydroxyd. *Monatshefte fur Chemie*, 78 :222–242, 1948.
- [11] H.P. Boehm, A. Clauss, G. Fischer, and U. Hofmann. Surface properties of extremely thin graphite lamellae. *American Carbon Society*, 12 :1–8, 1958.
- [12] S. Mouras, A. Hamwi, D. Djurado, and J.C. Cousseins. Synthesis of first stage graphite intercalation compounds with fluorides. *ChemInform*, 19, 1988.
- [13] C. Oshima and A. Nagashima. Ultra-thin epitaxial films of graphite and hexagonal boron nitride on solid surfaces. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 9 :1–20, 1997.
- [14] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306 :666–9, 2004.
- [15] J. Hass, W.A. de Heer, and E. Conrad. The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 20 :323202, 2008.

- [16] M.D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, et al. Graphene-based ultracapacitors. *Nano Letters*, 8 :3498–3502, 2008.
- [17] E.J. Yoo, J. Kim, E. Hosono, H.S. Zhou, et al. Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries. *Nano Letters*, 8 :2277–2282, 2008.
- [18] X. Wang, L. Zhi, N. Tsao, Ž. Tomović, et al. Transparent carbon films as electrodes in organic solar cells. *Angewandte Chemie - International Edition*, 47 :2990–2992, 2008.
- [19] P.K. Ang, W. Chen, A.T.S. Wee, and P.L. Kian. Solution-gated epitaxial graphene as pH sensor. *Journal of the American Chemical Society*, 130 :14392–14393, 2008.
- [20] C.H. Lu, H.H. Yang, C.L. Zhu, X. Chen, et al. A graphene platform for sensing biomolecules. *Angewandte Chemie International Edition*, 48 :4785–4787, 2009.
- [21] A.C. Ferrari, F. Bonaccorso, V. Falco, and K.S. Novoselov. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale*, 7 :4598–4810, 2014.
- [22] N. Papageorgiou. Le graphène révèle le pouvoir de la lumière, 2015.
- [23] A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut, R.R. Bacsa, et al. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon*, 39 :507–514, 2001.
- [24] H.C. Schniepp, J.L. Li, M.J. Mcallister, H. Sai, et al. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 :8535–8539, 2006.
- [25] D. Krishnan, F. Kim, J. Luo, R. Cruz-Silva, et al. Energetic graphene oxide : Challenges and opportunities. *Nano Today*, 7 :137–152, 2012.
- [26] K.E. Whitener and P.E. Sheehan. Graphene synthesis. *Diamond and Related Materials*, 46 :25–34, 2014.
- [27] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, et al. Graphene and graphene oxide : Synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials*, 22 :3906–24, 2010.
- [28] X. Wang, L. Zhi, and K. Müllen. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Letters*, 8 :323–327, 2008.
- [29] X. Du, I. Skachko, A. Barker, and E.Y. Andrei. Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nature Nanotechnology*, 3 :491–5, 2008.
- [30] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, and J. Hone. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321 :385–8, 2008.
- [31] E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, et al. Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature. *Nano Letters*, 6 :96–100, 2006.
- [32] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letters*, 8 :902–7, 2008.

-
- [33] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, et al. Graphene based materials : Past, present and future. *Progress in Materials Science*, 56 :1178–1271, 2011.
- [34] S.J. Chae, F. Güneş, K.K. Kim, E.S. Kim, et al. Synthesis of large area graphene layers on polynickel substrate by chemical vapor deposition : Wrinkle formation. *Advanced Materials*, 21 :2328–2333, 2009.
- [35] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, et al. Large area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 324 :1312–1314, 2009.
- [36] Nabond technologies. CVD coating device with heating metal wire, 2011.
- [37] A. Malesevici, R. Vitchev, K. Schouteden, A. Volodin, et al. Synthesis of few-layer graphene via microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition. *Nanotechnology*, 19 :305604, 2008.
- [38] Z. Bo, Y. Yang, J. Chen, K. Yu, et al. Plasma-enhanced chemical vapor deposition synthesis of vertically oriented graphene nanosheets. *Nanoscale*, 5 :5180, 2013.
- [39] A. Nilsen. Graphene on silicon carbide, 2015.
- [40] www.supercondensateur.com. Supercondensateur en graphène stockant autant qu’une batterie plomb-acide bientôt commercialisé, 2013.
- [41] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F.M. Blighe, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature Nanotechnology*, 3 :563–568, 2008.
- [42] J. Li, G. Wang, H. Geng, H. Zhu, et al. CVD growth of graphene on NiTi alloy for enhanced biological activity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7 :19876–81, 2015.
- [43] M. Beshkova, L. Hultman, and R. Yakimova. Device applications of epitaxial graphene on silicon carbide. *Vacuum*, 128 :186–197, 2016.
- [44] W.S. Hummers and R.E. Offeman. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80 :1339–1339, 1958.
- [45] C.K. Chua and M. Pumera. Chemical reduction of graphene oxide : A synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society Reviews*, 43 :291–312, 2014.
- [46] B.C. Brodie. On the atomic weight of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 149 :249–259, 1859.
- [47] L. Staudenmaier. Verfahren zur darstellung der graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 31 :1481–1487, 1898.
- [48] D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, et al. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4 :4806–4814, 2010.
- [49] J. Chen, B. Yao, C. Li, and G. Shi. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*, 64 :225–229, 2013.

- [50] N.E. Sorokina, M.A. Khaskov, V.V. Avdeev, and I.V. Nikol'skaya. Reaction of graphite with sulfuric acid in the presence of KMnO_4 . *Russian Journal of General Chemistry*, 75 :162–168, 2005.
- [51] V.V. Avdeev, L.A. Monyakina, I.V. Nikol'skaya, N.E. Sorokina, et al. The choice of oxidizers for graphite hydrogenosulfate chemical synthesis. *Carbon*, 30 :819–823, 1992.
- [52] A. Abdala, D.H. Adamson, M.J. McAllister, D.L. Milius, et al. Thermally exfoliated graphite oxide : An alternative to CNTs, 2006.
- [53] A.M. Dimiev and J.M. Tour. Mechanism of graphene oxide formation. *ACS Nano*, 8 :3060–3068, 2014.
- [54] J. Chen, Y. Li, L. Huang, C. Li, et al. High-yield preparation of graphene oxide from small graphite flakes via an improved Hummers method with a simple purification process. *Carbon*, 81 :826–834, 2015.
- [55] W. Gao, L.B.L. Alemany, L. Ci, and P.P.M. Ajayan. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nature Chemistry*, 1 :403–408, 2009.
- [56] C. Petit, M. Seredych, and T.J. Bandosz. Revisiting the chemistry of graphite oxides and its effect on ammonia adsorption. *Journal of Materials Chemistry*, 19 :9176, 2009.
- [57] A. Dimiev, D.V. Kosynkin, L.B. Alemany, P. Chaguine, et al. Pristine graphite oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 134 :2815–2822, 2012.
- [58] K.C. Schreiber. Infrared spectra of sulfones and related compounds. *Analytical Chemistry*, 21 :1168–1172, 1949.
- [59] S. Eigler, C. Dotzer, F. Hof, W. Bauer, et al. Sulfur species in graphene oxide. *Chemistry - A European Journal*, 19 :9490–9496, 2013.
- [60] F.J. Tölle, K. Gamp, and R. Mülhaupt. Scale-up and purification of graphite oxide as intermediate for functionalized graphene. *Carbon*, 75 :432–442, 2014.
- [61] A. Lerf, A. Buchsteiner, J. Pieper, S. Schöttl, et al. Hydration behavior and dynamics of water molecules in graphite oxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67 :1106–1110, 2006.
- [62] F. Kim, J. Luo, R. Cruz-Silva, L.J. Cote, et al. Self-propagating domino-like reactions in oxidized graphite. *Advanced Functional Materials*, 20 :2867–2873, 2010.
- [63] G.I. Titelman, V. Gelman, S. Bron, R.L. Khalfin, et al. Characteristics and microstructure of aqueous colloidal dispersions of graphite oxide. *Carbon*, 43 :641–649, 2005.
- [64] T. Szabó, E. Tombácz, E. Illés, and I. Dékány. Enhanced acidity and pH-dependent surface charge characterization of successively oxidized graphite oxides. *Carbon*, 44 :537–545, 2006.

- [65] Y. Wang, Z. Shi, Y. Huang, Y. Ma, et al. Supercapacitor devices based on graphene materials. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 :13103–13107, 2009.
- [66] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45 :1558–1565, 2007.
- [67] H.A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R.M. Stoltenberg, et al. Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. *ACS Nano*, 2 :463–470, 2008.
- [68] C. Vallés, J.D. Núñez, A.M. Benito, and W.K. Maser. Flexible conductive graphene paper obtained by direct and gentle annealing of graphene oxide paper. *Carbon*, 50 :835–844, 2012.
- [69] D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, et al. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy. *Carbon*, 47 :145–152, 2009.
- [70] D. Li, M.B. Müller, S. Gilje, R.B. Kaner, et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature Nanotechnology*, 3 :101–105, 2008.
- [71] A. Lerf, H. He, M. Forster, and J. Klinowski. Structure of graphite oxide revisited. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102 :4477–4482, 1998.
- [72] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, and R.S. Ruoff. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39 :228–240, 2010.
- [73] P. Wharton and D. Bohlen. Hydrazine reduction of α , β -epoxy ketones to allylic alcohols. *The Journal of Organic Chemistry*, 26 :3615–3616, 1961.
- [74] Z. Zalan, L. Lazar, and F. Fulop. Chemistry of hydrazinoalcohols and their heterocyclic derivatives. Part 1. Synthesis of hydrazinoalcohols. *Current Organic Chemistry*, 9 :357–376, 2005.
- [75] L. Wolff. Methode zum ersatz des sauerstoffatoms der ketone und aldehyde durch wasserstoff. *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, 394 :86–108, 1912.
- [76] K. Erickson, R. Erni, Z. Lee, N. Alem, et al. Determination of the local chemical structure of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Advanced Materials*, 22 :4467–4472, 2010.
- [77] A. Ambrosi, C.K. Chua, A. Bonanni, and M. Pumera. Lithium aluminum hydride as reducing agent for chemically reduced graphene oxides. *Chemistry of Materials*, 24 :2292–2298, 2012.
- [78] H.J. Shin, K.K. Kim, A. Benayad, S.M. Yoon, et al. Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. *Advanced Functional Materials*, 19 :1987–1992, 2009.

- [79] Y.Q. Cao, Z. Dai, B.H. Chen, and R. Liu. Sodium borohydride reduction of ketones, aldehydes and imines using PEG400 as catalyst without solvent. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 80 :834–836, 2005.
- [80] H.W. Tien, Y.L. Huang, S.Y. Yang, S.T. Hsiao, et al. Preparation of transparent, conductive films by graphenenanosheet deposition on hydrophilic or hydrophobic surfaces through control of the pH value. *Journal of Materials Chemistry*, 22 :2545–2552, 2012.
- [81] A.B. Bourlinos, D. Gournis, D. Petridis, T. Szabó, et al. Graphite oxide : Chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids. *Langmuir*, 19 :6050–6055, 2003.
- [82] J.M. Chem, V.H. Pham, H.D. Pham, T.T. Dang, et al. Chemical reduction of an aqueous suspension of graphene oxide by nascent hydrogen. *Journal of Materials Chemistry*, 22 :10530, 2012.
- [83] N.A. Kumar, S. Gambarelli, F. Duclairoir, G. Bidan, et al. Synthesis of high quality reduced graphene oxide nanosheets free of paramagnetic metallic impurities. *Journal of Materials Chemistry A*, 1 :2789–2794, 2013.
- [84] Z.J. Fan, W. Kai, J. Yan, T. Wei, et al. Facile synthesis of graphene nanosheets via Fe reduction of exfoliated graphite oxide. *ACS Nano*, 5 :191–198, 2011.
- [85] X. Mei and J. Ouyang. Ultrasonication-assisted ultrafast reduction of graphene oxide by zinc powder at room temperature. *Carbon*, 49 :5389–5397, 2011.
- [86] Z. Fan, K. Wang, T. Wei, J. Yan, et al. An environmentally friendly and efficient route for the reduction of graphene oxide by aluminum powder. *Carbon*, 48 :1686–1689, 2010.
- [87] C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, M.D. Gutiérrez, et al. Tailored graphene materials by chemical reduction of graphene oxides of different atomic structure. *RSC Advances*, 2 :9643, 2012.
- [88] S. Pei, J. Zhao, J. Du, W. Ren, et al. Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids. *Carbon*, 48 :4466–4474, 2010.
- [89] O.O. Van der Biest and L.J. Vandeperre. Electrophoretic deposition of materials. *Annual Review of Materials Science*, 29 :327–352, 1999.
- [90] S. Hong, S. Jung, S. Kang, Y. Kim, et al. Dielectrophoretic deposition of graphite oxide soot particles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8 :424–7, 2008.
- [91] C. Liu, K. Wang, S. Luo, Y. Tang, et al. Direct electrodeposition of graphene enabling the one-step synthesis of graphene-metal nanocomposite films. *Small*, 7 :1203–1206, 2011.

- [92] Y. Jiang, Y. Lu, F. Li, T. Wu, et al. Facile electrochemical codeposition of “clean” graphene–Pd nanocomposite as an anode catalyst for formic acid electrooxidation. *Electrochemistry Communications*, 19 :21–24, 2012.
- [93] J. Ping, Y. Wang, K. Fan, J. Wu, et al. Direct electrochemical reduction of graphene oxide on ionic liquid doped screen-printed electrode and its electrochemical biosensing application. *Biosensors and Bioelectronics*, 28 :204–209, 2011.
- [94] H.H. Chang, C.K. Chang, Y.C. Tsai, and C.S. Liao. Electrochemically synthesized graphene/polypyrrole composites and their use in supercapacitor. *Carbon*, 50 :2331–2336, 2012.
- [95] L. Chen, Y. Tang, K. Wang, C. Liu, et al. Direct electrodeposition of reduced graphene oxide on glassy carbon electrode and its electrochemical application. *Electrochemistry Communications*, 13 :133–137, 2011.
- [96] S.J. An, Y. Zhu, S.H. Lee, M.D. Stoller, et al. Thin film fabrication and simultaneous anodic reduction of deposited graphene oxide platelets by electrophoretic deposition. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1 :1259–1263, 2010.
- [97] A.K. Vijh and B.E. Conway. Electrode kinetic aspects of the Kolbe reaction. *Chemical Reviews*, 67 :623–664, 1967.
- [98] F. Gao, X. Qi, X. Cai, Q. Wang, et al. Electrochemically reduced graphene modified carbon ionic liquid electrode for the sensitive sensing of rutin. *Thin Solid Films*, 520 :5064–5069, 2012.
- [99] M. Hilder, B. Winther-Jensen, D. Li, M. Forsyth, et al. Direct electro-deposition of graphene from aqueous suspensions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 :9187, 2011.
- [100] Y. Shao, J. Wang, M. Engelhard, C. Wang, et al. Facile and controllable electrochemical reduction of graphene oxide and its applications. *Journal of Materials Chemistry*, 20 :743–748, 2010.
- [101] H.L. Guo, X.F. Wang, Q.Y. Qian, F.B. Wang, et al. A green approach to the synthesis of graphene nanosheets. *ACS Nano*, 3 :2653–2659, 2009.
- [102] H.Ö. Doğan, D. Ekinçi, and Ü. Demir. Atomic scale imaging and spectroscopic characterization of electrochemically reduced graphene oxide. *Surface Science*, 611 :54–59, 2013.
- [103] X. Zhang, D. Zhang, Y. Chen, X. Sun, et al. Electrochemical reduction of graphene oxide films : Preparation, characterization and their electrochemical properties. *Chinese Science Bulletin*, 57 :3045–3050, 2012.
- [104] W. Li, J. Liu, and C. Yan. Reduced graphene oxide with tunable C/O ratio and its activity towards vanadium redox pairs for an all vanadium redox flow battery. *Carbon*, 55 :313–320, 2013.

- [105] G.K. Ramesha and S. Sampath. Electrochemical reduction of oriented graphene oxide films : An in situ Raman spectroelectrochemical study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 :7985–7989, 2009.
- [106] M. Zhou, Y. Wang, Y. Zhai, J. Zhai, et al. Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films. *Chemistry - A European Journal*, 15 :6116–6120, 2009.
- [107] Z. Wang, X. Zhou, J. Zhang, F. Boey, et al. Direct electrochemical reduction of single-layer graphene oxide and subsequent functionalization with glucose oxidase. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 :14071–14075, 2009.
- [108] Sigma-Aldrich. Nafion[®], 2016.
- [109] S. Liu, J. Ou, J. Wang, X. Liu, et al. A simple two-step electrochemical synthesis of graphene sheets film on the ITO electrode as supercapacitors. *Journal of Applied Electrochemistry*, 41 :881–884, 2011.
- [110] Y. Harima, S. Setodoi, I. Imae, K. Komaguchi, et al. Electrochemical reduction of graphene oxide in organic solvents. *Electrochimica Acta*, 56 :5363–5368, 2011.
- [111] J. Yang, S. Deng, J. Lei, H. Ju, et al. Electrochemical synthesis of reduced graphene sheet–AuPd alloy nanoparticle composites for enzymatic biosensing. *Biosensors and Bioelectronics*, 29 :159–166, 2011.
- [112] E.L.K. Chng and M. Pumera. Solid-state electrochemistry of graphene oxides : Absolute quantification of reducible groups using voltammetry. *Chemistry - An Asian Journal*, 6 :2899–2901, 2011.
- [113] J. Shen, T. Li, W. Huang, Y. Long, et al. One-pot polyelectrolyte assisted hydrothermal synthesis of RuO₂-reduced graphene oxide nanocomposite. *Electrochimica Acta*, 95 :155–161, 2013.
- [114] X.Y. Peng, X.X. Liu, D. Diamond, and K.T. Lau. Synthesis of electrochemically-reduced graphene oxide film with controllable size and thickness and its use in supercapacitor. *Carbon*, 49 :3488–3496, 2011.
- [115] K.Q. Deng, J.H. Zhou, and X.F. Li. Direct electrochemical reduction of graphene oxide and its application to determination of l-tryptophan and l-tyrosine. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, 101 :183–188, 2013.
- [116] D. Wang, W. Yan, S.H. Vijapur, and G.G. Botte. Electrochemically reduced graphene oxide–nickel nanocomposites for urea electrolysis. *Electrochimica Acta*, 89 :732–736, 2013.
- [117] L.G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, et al. General equation for the determination of the crystallite size l_a of nanographite by Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 88 :163106, 2006.

-
- [118] A. Ambrosi, A. Bonanni, Z. Sofer, J.S. Cross, et al. Electrochemistry at chemically modified graphenes. *Chemistry - A European Journal*, 17 :10763–10770, 2011.
- [119] G. Wang, J. Yang, J. Park, X. Gou, et al. Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 :8192–8195, 2008.
- [120] F. Tuinstra and J.L. Koenig. Raman spectrum of graphite. *The Journal of Chemical Physics*, 53 :1126–1130, 1970.
- [121] R.P. Vidano, D.B. Fischbach, L.J. Willis, and T.M. Loehr. Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites. *Solid State Communications*, 39 :341–344, 1981.
- [122] R.J. Nemanich and S.A. Solin. First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite. *Physical Review B*, 20 :392–401, 1979.
- [123] A.C. Ferrari. Raman spectroscopy of graphene and graphite : Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 143 :47–57, 2007.
- [124] C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, et al. The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide. *Carbon*, 50 :275–282, 2012.
- [125] A. Esmaeili and M.H. Entezari. Facile and fast synthesis of graphene oxide nanosheets via bath ultrasonic irradiation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 432 :19–25, 2014.
- [126] L. Huang, Y. Liu, L.C. Ji, Y.Q. Xie, et al. Pulsed laser assisted reduction of graphene oxide. *Carbon*, 49 :2431–2436, 2011.
- [127] W. Scholz and H.P. Boehm. Betrachtungen zur struktur des graphitoxids. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 369 :327–340, 1969.
- [128] D.R. Dreyer, A.D. Todd, and C.W. Bielawski. Harnessing the chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 43 :5288, 2014.
- [129] H.P. Boehm, A. Clauss, and U. Hoffmann. Graphite oxide and its membrane properties. *Journal de chimie physique et de physico-chimie biologique*, 58 :141–147, 1961.
- [130] C. Botas, P. Álvarez, P. Blanco, M. Granda, et al. Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods. *Carbon*, 65 :156–164, 2013.
- [131] S.R.C. Vivekchand, C.S. Rout, K.S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, et al. Graphene-based electrochemical supercapacitors. *Journal of Chemical Sciences*, 120 :9–13, 2008.
- [132] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letters*, 97 :187401, 2006.
- [133] A.C. Ferrari and D.M. Basko. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, 8 :235–246, 2013.

- [134] C. Mattevi, G. Eda, S. Agnoli, S. Miller, et al. Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films. *Advanced Functional Materials*, 19 :2577–2583, 2009.
- [135] F. Béguin and E. Frackowiak. *Supercapacitors*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2013.
- [136] L.L. Zhang and X.S. Zhao. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews*, 38 :2520, 2009.
- [137] F. Zhang, F. Xiao, Z.H. Dong, and W. Shi. Synthesis of polypyrrole wrapped graphene hydrogels composites as supercapacitor electrodes. *Electrochimica Acta*, 114 :125–132, 2013.
- [138] Z. Gao, F. Wang, J. Chang, D. Wu, et al. Chemically grafted graphene-polyaniline composite for application in supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 133 :325–334, 2014.
- [139] G.A. Ferrero, A.B. Fuertes, and M. Sevilla. N-doped porous carbon capsules with tunable porosity for high-performance supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 3 :2914–2923, 2015.
- [140] A.G. Pandolfo and A.F. Hollenkamp. Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 157 :11–27, 2006.
- [141] H. Marsh and F. Rodriguez-Reinoso. *Activated carbon*. Elsevier Science, 2006.
- [142] D. Qu. Studies of the activated carbons used in double-layer supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 109 :403–411, 2002.
- [143] T. Lé, D. Aradilla, G. Bidan, F. Billon, M. Delaunay, J. M. Gérard, H. Perrot, and O. Sel. Unveiling the ionic exchange mechanisms in vertically-oriented graphene nanosheet supercapacitor electrodes with electrochemical quartz crystal microbalance and ac-electrogravimetry. *Electrochemistry Communications*, 93 :5–9, 2018.
- [144] Hamza Goubaa, Freddy Escobar-Teran, Ibtissam Ressam, Wanli Gao, Abdelkrim El Kadib, Ivan T. Lucas, Mustapha Raihane, Mohammed Lahcini, Hubert Perrot, and Ozlem Sel. Dynamic Resolution of Ion Transfer in Electrochemically Reduced Graphene Oxides Revealed by Electrogravimetric Impedance. *Journal of Physical Chemistry C*, 121 :9370–9380, 2017.
- [145] V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero, E. Frackowiak, and F. Béguin. High-voltage asymmetric supercapacitors operating in aqueous electrolyte. *Applied Physics A*, 82 :567–573, 2006.
- [146] F. Béguin, V. Presser, A. Balducci, and E. Frackowiak. Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors. *Advanced Materials*, 26 :2219–2251, 2014.
- [147] O. Barbieri, M. Hahn, A. Herzog, and R. Kötz. Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors. *Carbon*, 43 :1303–1310, 2005.

-
- [148] M.D. Stoller, C.W. Magnuson, Y. Zhu, S. Murali, et al. Interfacial capacitance of single layer graphene. *Energy & Environmental Science*, 4 :4685, 2011.
- [149] M. Noked, E. Avraham, Y. Bohadana, A. Soffer, et al. Development of anion stereoselective, activated carbon molecular sieve electrodes prepared by chemical vapor deposition. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 :7316–7321, 2009.
- [150] J.J. Yoo, K. Balakrishnan, J. Huang, V. Meunier, et al. Ultrathin planar graphene supercapacitors. *Nano Letters*, 11 :1423–1427, 2011.
- [151] D. Usachov, O. Vilkov, A. Grüneis, D. Haberer, et al. Nitrogen-doped graphene : Efficient growth, structure, and electronic properties. *Nano Letters*, 11 :5401–5407, 2011.
- [152] L. Qu, Y. Liu, J.-B. Baek, and L. Dai. Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells. *ACS Nano*, 4 :1321–1326, 2010.
- [153] H. Wang, T. Maiyalagan, and X. Wang. Review on recent progress in nitrogen-doped graphene : Synthesis, characterization, and its potential applications. *ACS Catalysis*, 2 :781–794, 2012.
- [154] L. Sun, L. Wang, C. Tian, T. Tan, et al. Nitrogen-doped graphene with high nitrogen level via a one-step hydrothermal reaction of graphene oxide with urea for superior capacitive energy storage. *RSC Advances*, 2 :4498, 2012.
- [155] N.A. Kumar and J.B. Baek. Doped graphene supercapacitors. *Nanotechnology*, 26 :492001, 2015.
- [156] J. Han, L.L. Zhang, S. Lee, J. Oh, et al. Generation of B-doped graphene nanoplatelets using a solution process and their supercapacitor applications. *ACS Nano*, 7 :19–26, 2013.
- [157] A. Ambrosi, H.L. Poh, L. Wang, Z. Sofer, et al. Capacitance of p- and n-doped graphenes is dominated by structural defects regardless of the dopant type. *ChemSusChem*, 7 :1102–1106, 2014.
- [158] J. Liang, Y. Jiao, M. Jaroniec, and S.Z. Qiao. Sulfur and nitrogen dual-doped mesoporous graphene electrocatalyst for oxygen reduction with synergistically enhanced performance. *Angewandte Chemie International Edition*, 51 :11496–11500, 2012.
- [159] N.C. Nanocrystalline ruthenium supercapacitor material. *Platinum Metals Review*, 46 :105, 2002.
- [160] J.P. Zheng. Hydrous ruthenium oxide as an electrode material for electrochemical capacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, 142 :2699, 1995.
- [161] D. Noël. *Les nanomatériaux et leurs applications pour l'énergie électrique*. Lavoisier, Paris, 2013.

- [162] V. Subramanian, S.C. Hall, P.H. Smith, and B. Rambabu. Mesoporous anhydrous RuO₂ as a supercapacitor electrode material. *Solid State Ionics*, 175 :511–515, 2004.
- [163] V.D. Patake and C.D. Lokhande. Chemical synthesis of nano-porous ruthenium oxide (RuO₂) thin films for supercapacitor application. *Applied Surface Science*, 254 :2820–2824, 2008.
- [164] C.C. Hu, C.W. Wang, K.H. Chang, and M.G. Chen. Anodic composite deposition of RuO₂ /reduced graphene oxide/carbon nanotube for advanced supercapacitors. *Nanotechnology*, 26 :274004, 2015.
- [165] M. Wu, J.Y. Jo, S.J. Kim, Y. Kang, et al. Hydrous amorphous RuO₂ nanoparticles supported on reduced graphene oxide for non-aqueous Li–O₂ batteries. *RSC Advances*, 6 :23467–23470, 2016.
- [166] M. Skunik-Nuckowska, K. Grzejszczyk, P.J. Kulesza, L. Yang, et al. Integration of solid-state dye-sensitized solar cell with metal oxide charge storage material into photoelectrochemical capacitor. *Journal of Power Sources*, 234 :91–99, 2013.
- [167] Y. Zhang, G.Y. Li, Y. Lv, L.Z. Wang, et al. Electrochemical investigation of MnO₂ electrode material for supercapacitors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 :11760–11766, 2011.
- [168] A. Malak, K. Fic, G. Lota, C. Vix-Guterl, et al. Hybrid materials for supercapacitor application. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14 :811–816, 2010.
- [169] G. Zhao, J. Li, L. Jiang, H. Dong, et al. Synthesizing MnO₂ nanosheets from graphene oxide templates for high performance pseudosupercapacitors. *Chemical Science*, 3 :433–437, 2012.
- [170] M.W. Xu, D.D. Zhao, S.J. Bao, and H.L. Li. Mesoporous amorphous MnO₂ as electrode material for supercapacitor. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11 :1101–1107, 2007.
- [171] Q. Jiangying, G. Feng, Z. Quan, W. Zhiyu, et al. Highly atom-economic synthesis of graphene/Mn₃O₄ hybrid composites for electrochemical supercapacitors. *Nanoscale*, 5 :2999, 2013.
- [172] H. Huang and X. Wang. Graphene nanoplate-MnO₂ composites for supercapacitors : a controllable oxidation approach. *Nanoscale*, 3 :3185, 2011.
- [173] Y. Qian, S. Lu, and F. Gao. Preparation of MnO₂/graphene composite as electrode material for supercapacitors. *Journal of Materials Science*, 46 :3517–3522, 2011.
- [174] K.H. Ye, Z.Q. Liu, C.W. Xu, N. Li, et al. MnO₂/reduced graphene oxide composite as high-performance electrode for flexible supercapacitors. *Inorganic Chemistry Communications*, 30 :1–4, 2013.

- [175] J. Qu, L. Shi, C. He, F. Gao, et al. Highly efficient synthesis of graphene/MnO₂ hybrids and their application for ultrafast oxidative decomposition of methylene blue. *Carbon*, 66 :485–492, 2014.
- [176] P.H. Klose. Electrical properties of manganese dioxide and manganese sesquioxide. *Journal of The Electrochemical Society*, 117 :854, 1970.
- [177] Y. Xiao, Y. Cao, Y. Gong, A. Zhang, et al. Electrolyte and composition effects on the performances of asymmetric supercapacitors constructed with Mn₃O₄ nanoparticles–graphene nanocomposites. *Journal of Power Sources*, 246 :926–933, 2014.
- [178] T. Brousse, D. Belanger, and J.W. Long. To be or not to be pseudocapacitive? *Journal of the Electrochemical Society*, 162 :A5185–A5189, 2015.
- [179] S. Faraji and F.N. Ani. Microwave-assisted synthesis of metal oxide/hydroxide composite electrodes for high power supercapacitors – A review. *Journal of Power Sources*, 263 :338–360, 2014.
- [180] H. Liu, J. Zhang, B. Zhang, L. Shi, et al. Nitrogen-doped reduced graphene oxide-Ni(OH)₂-built 3D flower composite with easy hydrothermal process and excellent electrochemical performance. *Electrochimica Acta*, 138 :69–78, 2014.
- [181] H. Liu, J. Zhang, D. Xu, B. Zhang, et al. In situ formation of Ni(OH)₂ nanoparticle on nitrogen-doped reduced graphene oxide nanosheet for high-performance supercapacitor electrode material. *Applied Surface Science*, 317 :370–377, 2014.
- [182] P. Novák, K. Müller, K.S.V. Santhanam, and O. Haas. Electrochemically active polymers for rechargeable batteries. *Chemical Reviews*, 97 :207–282, 1997.
- [183] V. Branzoi, F. Branzoi, and L. Pilan. Electrochemical fabrication and capacitance of composite films of carbon nanotubes and polyaniline. *Surface and Interface Analysis*, 42 :1266–1270, 2010.
- [184] A. Rudge, J. Davey, I. Raistrick, S. Gottesfeld, et al. Conducting polymers as active materials in electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources*, 47 :89–107, 1994.
- [185] G.A. Snook, C. Peng, D.J. Fray, and G.Z. Chen. Achieving high electrode specific capacitance with materials of low mass specific capacitance : Potentiostatically grown thick micro-nanoporous PEDOT films. *Electrochemistry Communications*, 9 :83–88, 2007.
- [186] K.S. Ryu, Y.G. Lee, Y.S. Hong, Y.J. Park, et al. Poly(ethylenedioxythiophene) (PEDOT) as polymer electrode in redox supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 50 :843–847, 2004.
- [187] D.K. Bhat and M. Selva Kumar. N and p doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) electrode materials for symmetric redox supercapacitors. *Journal of Materials Science*, 42 :8158–8162, 2007.

- [188] L. Eliad, G. Salitra, A. Soffer, and D. Aurbach. Ion sieving effects in the electrical double layer of porous carbon electrodes : Estimating effective ion size in electrolytic solutions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105 :6880–6887, 2001.
- [189] W. Wang, Q. Hao, W. Lei, X. Xia, et al. Ternary nitrogen-doped graphene/nickel ferrite/polyaniline nanocomposites for high-performance supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 269 :250–259, 2014.
- [190] J.H. Kim, K.H. Lee, L.J. Overzet, and G.S. Lee. Synthesis and electrochemical properties of spin-capable carbon nanotube sheet/MnO_x composites for high-performance energy storage devices. *Nano Letters*, 11 :2611–2617, 2011.
- [191] J.O.M. Bockris and A.K.M. Reddy. *Modern Electrochemistry 1*. Kluwer Academic Publishers, Boston, 2002.
- [192] M.P. Bichat, E. Raymundo-Piñero, and F. Béguin. High voltage supercapacitor built with seaweed carbons in neutral aqueous electrolyte. *Carbon*, 48 :4351–4361, 2010.
- [193] Q. Gao, L. Demarconnay, E. Raymundo-Piñero, and F. Béguin. Exploring the large voltage range of carbon/carbon supercapacitors in aqueous lithium sulfate electrolyte. *Energy & Environmental Science*, 5 :9611, 2012.
- [194] M.F. Rose, C. Johnson, T. Owens, and B. Stephens. Limiting factors for carbon-based capacitors chemical double-layer. *Journal of Power Sources*, 47 :303–312, 1994.
- [195] M. Galiński, A. Lewandowski, and I. Stepniak. Ionic liquids as electrolytes. *Electrochimica Acta*, 51 :5567–5580, 2006.
- [196] A.B. McEwen. Electrochemical properties of imidazolium salt electrolytes for electrochemical capacitor applications. *Journal of The Electrochemical Society*, 146 :1687, 1999.
- [197] A. Bello, F. Barzegar, D. Momodu, J. Dangbegnon, et al. Asymmetric supercapacitor based on nanostructured graphene foam/polyvinyl alcohol/formaldehyde and activated carbon electrodes. *Journal of Power Sources*, 273 :305–311, 2015.
- [198] Adrien Mery, Fouad Ghamouss, Cécile Autret, Douaa Farhat, and François Tran-Van. Aqueous ultracapacitors using amorphous MnO₂ and reduced graphene oxide. *Journal of Power Sources*, 305 :37–45, 2016.
- [199] N. Bagheri, A. Aghaei, M.Y. Ghotbi, E. Marzbanrad, et al. Combination of asymmetric supercapacitor utilizing activated carbon and nickel oxide with cobalt polypyridyl-based dye-sensitized solar cell. *Electrochimica Acta*, 143 :390–397, 2014.
- [200] A. Laheäär, P. Przygocki, Q. Abbas, and F. Béguin. Appropriate methods for evaluating the efficiency and capacitive behavior of different types of supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 60 :21–25, 2015.

- [201] L. Benhaddad, J. Gamby, L. Makhloufi, A. Pailleret, F. Pillier, and H. Takenouti. Improvement of capacitive performances of symmetric carbon/carbon supercapacitors by addition of nanostructured polypyrrole powder. *Journal of Power Sources*, 307 :297–307, 2016.

L'AN NEXE

ANNEXE A : MÉTHODES DE CARACTÉRISATION

A.1. Microscopie

Parmi toutes les techniques d'analyse qui existent, la microscopie est la technique la plus simple pour une analyse rapide d'un matériau. En effet, cette technique qui repose sur l'interaction électron-matière est non invasive, non destructrice et facile à mettre en œuvre. Une combinaison de ces différentes techniques d'imageries microscopiques permet d'obtenir de précieuses informations sur la structure et la morphologie des matériaux.

A.1.1. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET ou en anglais TEM pour Transmission Electron Microscopy) est une technique permettant d'obtenir une image d'une résolution supérieure au dixième de nanomètre d'un objet mince. En effet, l'utilisation d'électron comme source de rayonnement permet d'obtenir des grossissements plus importants grâce à la longueur d'ondes des électrons plus petites que celles des photons utilisés par les appareils de microscopie optiques. Dans le cas du MET, un faisceau d'électron émis par chauffage d'un filament de tungstène ou LaB_6 et accélérés par une forte tension (10 à 100kV), traversent l'échantillon mince qui le déforme et frappent un écran fluorescent permettant d'obtenir une image. Il est également possible de définir la structure cristalline du matériau analysé par l'étude de la figure de diffraction des électrons (loi de Bragg) et d'étudier la composition chimique de l'échantillon en étudiant le rayonnement X provoqué par le faisceau électronique. L'échantillon est déposé sur une grille de cuivre et doit être très fin, afin de laisser passer le faisceau d'électron. Il doit également être conducteur pour ne pas créer de charges localisées dans le cas contraire, il peut être recouvert d'une fine couche de carbone conductrice. L'appareil utilisé en laboratoire est un microscope électronique en transmission JEOL 200CX.

A.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB utilise également l'interaction des électrons avec la matière pour obtenir une image. Cependant, le faisceau d'électron est focalisé sur l'échantillon (qui peut être préalablement métallisé pour favoriser la conduction des électrons) pour provoquer l'émission

de différentes particules, qui, selon leurs mécanismes de formation, donnent des informations différentes et complémentaires sur la matière. On peut distinguer ces particules en différentes catégories :

- Les électrons secondaires,
- Les électrons rétrodiffusés,
- Les électrons Auger,
- Le rayonnement X.

Lors d'un choc entre les électrons du faisceau (primaires) et les atomes de l'échantillon, un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome. On appelle électron secondaire cet électron éjecté. Ces électrons possèdent généralement une faible énergie (environ 50eV). Étant donné qu'ils proviennent des couches superficielles, ces électrons permettent d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon. En revanche, ils donnent peu d'information sur le contraste de phase.

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons résultant de l'interaction des électrons du faisceau primaire avec les noyaux des atomes de l'échantillon. Ces électrons récupérés ont donc une énergie relativement élevée (jusqu'à 30keV). Ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Cette particularité permet d'obtenir un contraste de phase et de mesurer l'homogénéité chimique d'un échantillon.

Les électrons Auger possèdent une très faible énergie et sont caractéristiques de l'atome qui les a émis. Ils permettent ainsi d'obtenir des informations sur la composition de l'échantillon et plus particulièrement de la surface de l'échantillon ainsi que sur le type de liaison chimique, dans la mesure évidemment où le MEB est équipé d'un détecteur d'électrons réalisant une discrimination en énergie.

Enfin, le rayonnement X, peut lui aussi être analysé et donne une information sur la nature chimique de la matière.

A.2. Spectroscopie

La spectroscopie représente l'ensemble des techniques qui permet l'étude du spectre issu d'un phénomène physique. Ces techniques permettent d'analyser, non seulement la lumière visible, mais aussi le rayonnement électromagnétique dans toutes les gammes de fréquence. Dans le cadre d'une analyse de matériau, le spectre analysé peut provenir de 3 différents phénomènes :

- l'émission ou la diffusion de radiations par un échantillon après excitation par une source optique, thermique ou électrique,
- l'absorption de radiations quand il est illuminé par une source optique,
- et l'absorption puis réémission de radiation (fluorescence).

La longueur d'onde de la source d'excitation utilisée dépend de l'information recherchée.

A.2.1. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode non destructrice permettant de caractériser la composition moléculaire ainsi que la structure interne d'un matériau. L'analyse se fait par excitation du matériau à l'aide d'un laser monochromatique dans la gamme de longueur d'onde visible et infrarouge. Les photons d'un faisceau incident sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés par la matière. Une faible fraction d'entre eux est réémise par diffusion. Cette diffusion comporte deux types de signaux :

- Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh, la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie (et donc de longueur d'onde).
- La seconde minoritaire interagit avec la matière. C'est la diffusion Raman. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents, produisant ainsi des radiations Stokes (ou anti-Stokes).

La variation d'énergie observée sur les photons diffusés par ce processus inélastique nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée, la nature de la structure cristalline. Les échantillons peuvent être liquide, solide ou gazeux, ils ne nécessitent pas de préparation particulière.

A.2.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

Lorsque la longueur d'onde générée par le faisceau est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise est enregistrée. Le domaine de l'infrarouge (entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1}) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Cette spectroscopie permet d'identifier les fonctions chimiques présentes sur une molécule. En FT-IR, la position des bandes de vibration dépend en particulier de la différence d'électronégativité et de la masse des atomes. Ainsi, un matériau de composition chimique et de structure données, va générer un spectre d'absorption caractéristique de la nature des liaisons chimiques, de leur proportion et de leur orientation. Les échantillons liquide, solide et gazeux peuvent être analysés par cette technique. Les échantillons liquide et gazeux ne nécessitent que peu de préparation alors que les échantillons solides eux, doivent être broyés finement pour éliminer les effets de diffusion des gros cristaux.

Les spectres d'absorption infrarouge de diffusion Raman pour une molécule donnée présentent de grandes analogies : il y a cependant suffisamment de différences entre les types de vibrations actives en infrarouge et en Raman pour rendre ces techniques complémentaires.

A.2.3. Spectroscopie photoélectronique X (XPS)

Cette méthode d'analyse est basée sur la photoémission. Lors de l'irradiation d'un solide par des rayons X, les atomes le constituant sont ionisés et émettent des électrons appelés photoélectrons. Ainsi, tous les électrons (de cœur ou de valence) ayant une énergie de liaison inférieure à l'énergie des rayons X peuvent être extraits. La mesure de l'énergie cinétique de ces photoélectrons permet de déterminer l'énergie de liaison grâce à la Relation (12) de conversion de l'énergie :

$$E_B = h\nu - E_C \quad (12)$$

Avec E_B : Énergie de liaison caractérisant un électron d'un niveau électronique donné (eV), $h\nu$: l'énergie des rayons X incidents (eV), E_C : Énergie cinétique mesurée (eV). Cette technique d'analyse donne des informations sur les liaisons chimiques présentes à la surface d'un matériau (10nm de profondeur environ) et permet notamment de quantifier les éléments présents dans le matériau. En effet, le spectre des énergies de liaison des électrons de cœur est spécifique d'un atome, ce dernier peut être identifié et dosé dans un composé donné.

A.3. Autres techniques d'analyse

A.3.1. Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X est utilisée pour déterminer la phase cristalline d'un matériau synthétisé. Cette technique est basée sur le principe de diffraction d'un faisceau monochromatique de rayons X par les plans réticulaires d'un solide cristallisé. Ce phénomène est décrit par la loi de Bragg (13) qui établit la relation entre la distance interréticulaire et l'angle d'incidence du faisceau.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (13)$$

Avec d_{hkl} : Distance entre deux plans réticulaires indexés dans le système de Miller (hkl), θ : Angle d'incidence du faisceau ($^\circ$), n : Ordre de diffraction et λ : Longueur d'onde du faisceau (1,54184 Å). Les échantillons sous forme de poudre sont déposés en fine couche sur des supports métalliques à bas bruit de fond.

A.3.2. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire consiste à mesurer la teneur d'un ou plusieurs éléments dans un matériau. Les éléments qui peuvent être analysés sont les constituants de la famille : carbone hydrogène, oxygène azote et soufre communément appelé CHONS, qui forment les molécules

organiques. Pour pouvoir quantifier ces éléments, l'échantillon solide est chauffé à haute température pour que celui-ci se décompose en gaz qui peut être analysé et quantifié à l'aide d'un système informatisé. La proportion de carbone est mesurée par rapport à la quantité de CO₂ qui est dégagée. Pour l'oxygène, l'échantillon subit une pyrolyse sous un flux de gaz inerte, la quantité de CO et CO₂ qui est dégagée est analysée pour obtenir la proportion en oxygène de l'échantillon. Le principe de fonctionnement est similaire pour les autres éléments de la famille.

A.3.3. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique est une analyse qui mesure les variations de masse que subit un échantillon lorsqu'une évolution de la température lui est imposée (échelons, rampes, sinusoïdes) sous atmosphère contrôlée. Cette analyse permet donc de mesurer les effets de la température sur l'échantillon. Elle peut être combinée avec un spectromètre de masse qui analysera les produits de la dégradation dus à l'élévation de la température. Pour réaliser cette analyse, un échantillon est introduit dans un four étanche dans lequel se trouve une microbalance. L'atmosphère, l'évolution de la température ainsi que la masse de l'échantillon introduit sont mesurés au cours du temps.

ANNEXE B : MÉTHODE BET

Les solides (adsorbants) ont la capacité de fixer sur leur surface certains gaz (adsorbables). Dans ces conditions, les interactions entre adsorbant et adsorbable sont de type électrostatique, c'est à dire faibles et réversibles : on parle alors de physisorption. Il a été montré que la capacité d'adsorption (quantité de composé adsorbé par unité de masse d'adsorbant) augmente avec la concentration de gaz. De la même manière, lorsque ce gaz est libéré de la surface, on parle de désorption. La capacité d'un solide à adsorber/désorber un gaz est directement lié à ses propriétés de surface. Par conséquent, l'étude de l'isotherme d'adsorption/désorption d'un gaz permet d'estimer la surface spécifique (méthode Brunauer, Emmett et Teller), la surface microporeuse ainsi que les volumes poreux moyens et la distribution de taille des pores d'un matériau. On peut classer les pores selon trois grandes familles :

- Les Macropores (largeur des pores supérieure à 50nm),
- Les Mésopores (largeur des pores comprise entre 2 et 50nm),
- Les Micropores (largeur des pores inférieure à 2nm).

L'isotherme d'adsorption-désorption d'un échantillon étant fonction de la porosité qui le constitue, il est possible, par le tracé de celle-ci (selon l'Équation (14) de caractériser la porosité du matériau. Le volume de gaz adsorbé et la pression relative sont obtenus expérimentalement.

$$E_{S,T,P} = f(P/P_0) \quad (14)$$

Avec $E_{S,T,P}$: Volume de gaz adsorbé dans les conditions standards de température et de pression ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), P/P_0 : Pression relative d'équilibre.

Selon l'IUPAC, les isothermes obtenues peuvent être classées en 6 grands types¹ (Figure 1a)

- Type I : Saturation de l'adsorbant caractéristique des micropores,
- Type II : Adsorbant non poreux ou microporeux, caractéristiques d'une adsorption multimoléculaire,

1. sing et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. Pure and Applied Chemistry.57 :603-619,1985

- Type III : Isotherme assez rare caractéristique d’adsorption d’eau par des adsorbants hydrophobes,
- Type IV : Adsorbant macroporeux avec condensation capillaire, caractérisé par la présence d’une boucle d’hystérésis (même allure que le type II aux faibles pressions)
- Type V : Isotherme assez rare, lié à l’isotherme de type III car l’interaction adsorbant/adsorbat est faible, mais peut être obtenue avec certains adsorbants poreux,
- Type VI : Adsorbant de surface homogène, formation de couches multiples par étapes successives.

On dénombre également 4 types de boucles d’hystérésis H1 et H2 caractéristiques des mésopores qui sont observables sur les isothermes d’adsorption/désorption de type IV, tandis que H3 et H4 apparaissent sur les isothermes de type II (Figure 1b).

- H1 : adsorbants présentant une distribution très étroite de mésopores,
- H2 : adsorbants présentant des mésopores en intercommunication,
- H3 : formation d’agrégats par l’adsorbant,
- H4 : adsorbants microporeux présentant des feuillets liés entre eux.

À partir de ces isothermes, la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET) permet d’obtenir les différentes données recherchées (surface spécifique, porosité).

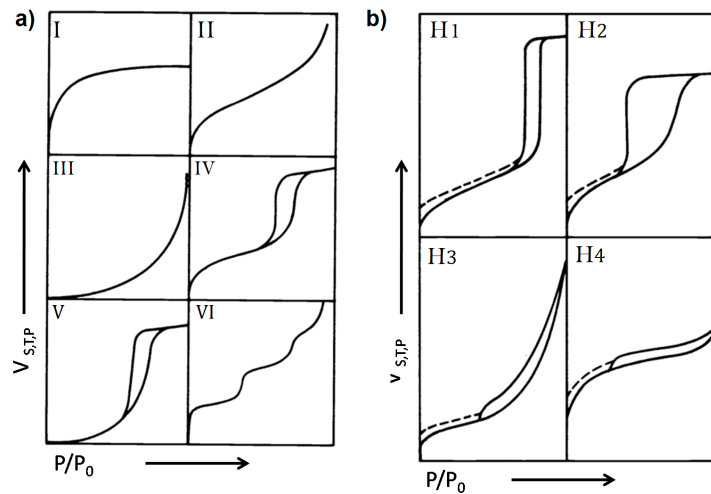


Figure 1: Classification IUPAC des différents types d’isothermes d’adsorption/désorption (a) et de boucle d’hystérésis (b)¹.

La surface BET, (S_{BET}) correspond à l’aire accessible totale d’un matériau, soit la combinaison de la surface externe (surface comprenant toutes les irrégularités et fissures, surface mésoporeuse) et de la surface microporeuse. La méthode de détermination de la surface BET repose sur l’hypothèse de base de Langmuir, selon laquelle l’adsorption du gaz à la surface se fait selon un seul type d’adsorption, et qu’il n’y a pas d’interaction entre les molécules adsorbées. Dans ces conditions, il est possible de déduire la quantité de moles d’azote adsorbées n_a/m_s (cm^3) à l’aide de la Formule (15).

$$\frac{n_a}{m_s} = \frac{V_{S,T,P}}{22,4} \quad (15)$$

L'équation de la droite ($y=ax+b$) pour les valeurs de P/P_0 inférieures à 0,3 permet de calculer les paramètres BET.

$$\frac{P/P_0}{n_a/m_s(1 - P/P_0)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (16)$$

$$C_{BET} = \frac{a}{b} + 1 \quad (17)$$

$$\frac{n_a}{m_s} = \frac{1}{ab} \quad (18)$$

$$S_{BET} = \frac{n_a}{m_s} N_A \sigma_m = 97 \frac{n_a}{m_s} = 4,35 V_{S,T,P} \quad (19)$$

Avec n_a/m_s : Nombre de molécules d'azote adsorbées dans la monocouche par gramme de matériaux (mmol.g^{-1}), N_A : Nombre d'Avogadro ($6,022.10^{23} \text{mol}^{-1}$), σ_m : Aire occupée par une molécule d'azote ($\sigma_m = 0,16257 \text{ nm}^2$ à 77,4K) et C_{BET} : Paramètre permettant de vérifier la validité de la mesure. En effet, $1/(C_{BET})^{1/2}+1$ doit être du même ordre que les valeurs de P/P_0 .

Dans le cas d'un matériau non microporeux, la surface externe est égale à la surface BET. Dans le cas contraire, l'utilisation de la méthode t permet d'évaluer les surfaces externe microporeuse. On appelle surface externe, la surface sur laquelle peut se former une couche multimoléculaire dont l'épaisseur t augmente avec la pression relative et peut être calculée par la Formule (20).

$$t = \left(\frac{0,1399}{0,034 - \text{Log}(P/P_0)} \right)^{0,5} \quad (20)$$

En représentant la courbe $V_{S,T,P} = f(t)$ ($V_{S,T,P}$ exprimé en $\mu\text{mol.g}^{-1}$), pour des valeurs de P/P_0 comprises entre 0,15 et 0,8, il est possible d'évaluer l'apport de chaque porosité à la surface totale de matériau :

- Échantillons non poreux : $V_{S,T,P} = f(t)$ est une droite pour toutes les valeurs de t, dont la pente est égale à la surface externe, la surface externe est proche ou égale à la S_{BET} (Figure 2a),
- Échantillons mésoporeux : $V_{S,T,P} = f(t)$ est une droite de pente S_t tant qu'il n'y a pas eu de condensation capillaire. Par la suite, la quantité adsorbée est plus importante que la quantité nécessaire pour former une couche multimoléculaire (Figure 2b),

- Échantillons microporeux : $V_{S,T,P} = f(t)$ n'est pas une droite tant que les micropores se remplissent. Lorsqu'ils sont saturés, il n'y a plus d'adsorption et la courbe devient une droite de pente S_t (Figure 2c),
- Échantillons mixtes mésoporeux-microporeux : pour ce type de matériaux, la courbe est divisée en deux parties. Tant que les mésopores se remplissent $V_{S,T,P} = f(t)$ est une droite croissante, une fois que les mésopores sont pleins, ce sont les micropores qui se remplissent. Ce phénomène se traduit par l'apparition d'un palier dont la pente est notée S_t (Figure 2d).

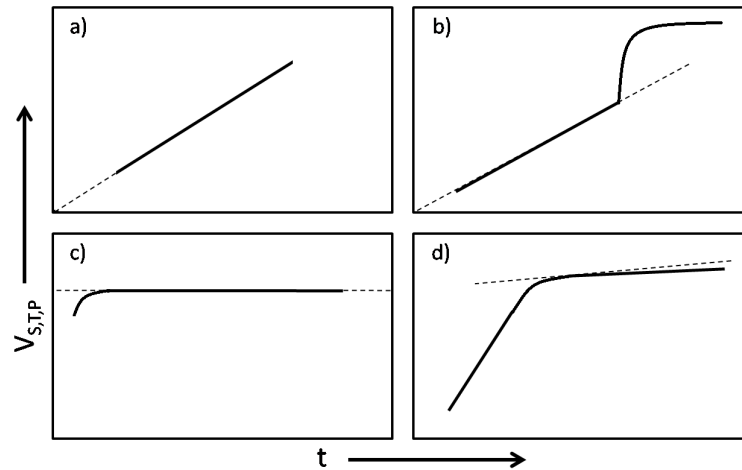


Figure 2: Représentation de $V_{S,T,P} = f(t)$ pour les échantillons non poreux (a), mésoporeux (b), microporeux (c) et mixte mésoporeux-microporeux (d).

La surface externe de l'échantillon est calculée à l'aide de la Formule (21).

$$S_{externe} = 0,0346S_t \quad (21)$$

Il est ensuite possible d'en déduire la surface microporeuse d'après la Formule (22).

$$S_{BET} = S_{microporeuse} + S_{externe} \quad (22)$$

ANNEXE C : SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet d'étudier un système électrochimique grâce au principe de la loi d'Ohm. Cette technique repose sur l'analyse de la réponse en courant face à une perturbation sinusoïdale de faible intensité. La spectroscopie d'impédance électrochimique mesure le décalage entre le signal d'entrée et le signal de sortie en fonction de la fréquence de tension appliquée (grâce à un potentiostat/galvanostat). L'amplitude du signal sinusoïdal imposé est suffisamment faible pour que les équations courant-tension soient linéarisables. Il est de la forme décrite par la Formule (23).

$$E = E_c + |\Delta E| \cdot \sin(\omega t) \quad (23)$$

La réponse en courant du système électrochimique étudié sera de la même forme, mais avec un déphasage ϕ comme l'illustre l'Équation (24).

$$I = I_c + |\Delta I| \cdot \sin(\omega t \pm \phi) \quad (24)$$

Avec ω : Vitesse angulaire ou pulsation $\omega = 2\pi f$ (rad/s).

Le rapport entre la perturbation d'entrée et le signal obtenu à la sortie représente l'impédance électrochimique du système étudié (25) :

$$Z_{(\omega)} = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{|\Delta E| \cdot \sin(\omega t)}{|\Delta I| \cdot \sin(\omega t \pm \phi)} = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (25)$$

Appliqués à l'étude des systèmes de stockage de l'énergie électrique, les résultats obtenus permettent de dresser une cartographie du comportement électrochimique d'une cellule (en fonction de la large gamme de fréquence balayée). On peut ainsi discerner les différents processus qui ont lieu en fonction de leur constante de temps : aux basses fréquences, la réponse prend en compte les paramètres cinétiques, aux hautes fréquences, la réponse correspond à la résistance de l'électrolyte et des différentes résistances des matériaux (ESR). Grâce à cette méthode, il est possible de déterminer la capacité d'un dispositif de stockage. Expérimentalement, on aura recours à un diagramme de Nyquist pour les déterminer. Ce diagramme représente l'opposé de la partie imaginaire de Z (notée Z'') en fonction de la partie réelle de Z (notée Z'). La Figure 3a donne un exemple de diagramme de Nyquist pour

un supercondensateur EDLC idéal dont le circuit électrique équivalent est présenté en Figure 3b.

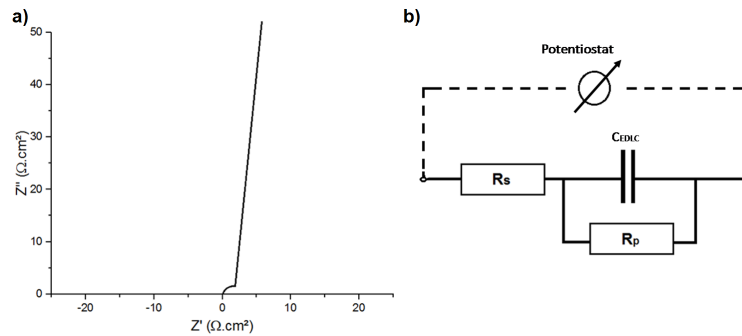


Figure 3: Diagramme de Nyquist obtenu par spectroscopie d'impédance d'un supercondensateur EDLC idéal (a) et son circuit électrique équivalent (b).

La résistance R_S modélise les résistances placées en série du dispositif, la résistance R_P placée en parallèle de la capacité représente les fuites de courant parasites (fuites ohmique, faradique, redistribution de charges) et gouverne le temps de décharge de la cellule. Rappelons que idéalement, R_S doit être minimale pour éviter la dissipation d'énergie et R_P doit être maximale pour obtenir des temps de décharge les plus courts possibles. Enfin C_{EDLC} représente la capacité du supercondensateur.

L'impédance Z de ce dispositif est exprimée par la relation (26) :

$$Z = R_S + \frac{1}{j2\pi fC + \frac{1}{R_P}} \quad (26)$$

Avec f : Fréquence de sollicitation et j tel que $j^2 = -1$. Lorsque la fréquence est très grande, la capacité se comporte comme un conducteur et l'impédance devient :

$$\lim_{f \rightarrow \infty} Z = R_S \quad (27)$$

Il est alors possible de déterminer la résistance série de la cellule. Aux faibles fréquences, l'expression de Z devient :

$$\lim_{f \rightarrow 0} Z = R_S + R_P \quad (28)$$

La capacité se comporte alors comme un isolant et il est possible de mesurer la résistance parallèle et la résistance série.

ANNEXE D : MODE OPÉRATOIRE DES DIFFÉRENTES MÉTHODES D'OXYDATION DU GRAPHITE

D.1. Méthode Hummers

100g de graphite sont mélangés avec 50g de NaNO_3 dans 2,3L de H_2SO_4 concentré. Le mélange est ensuite refroidi vers 0°C par mesure de précaution. En maintenant une agitation vigoureuse, 300g de KMnO_4 sont ajoutés doucement pour que la température n'excède pas 20°C . Le mélange est ensuite chauffé à 35°C pendant 30 minutes. À la fin de cette étape, la couleur du mélange est gris brunâtre. Puis, 4,6L d'eau déminéralisée sont ajoutés, causant une forte effervescence et une augmentation de la température vers 98°C environ. Cette température est maintenue pendant 15 minutes. Lors de cette étape, la couleur du mélange devient marron. Enfin, 14L d'eau contenant 3% d'eau oxygénée sont ajoutés au mélange. Cette étape a pour but de réduire les ions MnO_4^- résiduels et le MnO_2 en Mn^{2+} . La solution, après traitement à l'eau oxygénée est jaune.

Pour finir, le mélange est filtré et lavé sur Büchner avec 14L d'eau chaude au total. Le solide est récupéré et séché à 40°C .

D.2. Méthode Hummers modifiée

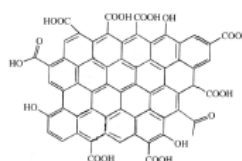
3g de graphite sont introduits dans 70mL de H_2SO_4 concentré. Une fois le mélange placé dans un bain de glace pour garder une température proche de 0°C , 9g de KMnO_4 sont ajoutés doucement pour garder une température inférieure à 20°C . Une fois l'ajout terminé, le mélange est chauffé à 40°C pendant 30 minutes. Puis, 150mL d'eau distillée sont ajoutés, provoquant une forte exothermie, la température monte et est maintenue à 95°C pendant 15 minutes. Enfin, 500mL d'eau sont ajoutés, suivis de 15mL d'eau oxygénée. Le mélange passe d'une couleur marron foncé à jaune. Pour finir, le mélange est filtré et lavé sur Büchner avec 250mL d'acide chlorhydrique dilué 10 fois puis purifié par dialyse et enfin centrifugé pour éliminer les particules non oxydées.

D.3. Méthode Marcano

3g de graphite sont ajoutés dans 400mL d'un mélange contenant en volume 9/1 de H₂SO₄ et H₃PO₄. Puis, 18g de KMnO₄ sont ajoutés, produisant une légère exothermie qui élève la température à environ 35°C. Le mélange est ensuite chauffé à 50°C pendant 12 heures sous agitation. Enfin, la réaction est stoppée par l'addition de 400mL d'eau glacée contenant 3mL de H₂O₂. Le mélange passe de la couleur marron-violet à jaune. Enfin, le mélange est filtré et lavé sur Büchner avec 200mL de HCl dilué 10 fois, 200mL d'eau et 200mL d'éthanol puis centrifugé et enfin séché sous vide à température ambiante.

ANNEXE E : CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DU RGO GRAPHENEA

Graphenea



Product Datasheet

Graphenea Reduced Graphene Oxide (rGO)

Properties

Form	Powder
Particle size (laser diffraction)	D90 1-3µm
	D50 4-6 µm
	D10 10-15 µm
Reduction method	Chemically reduced
Color	Black
Odor	Odorless
Solubility	Insoluble
Dispersability	low concentrations (<0.1mg/mL) in NMP, DMSO, DMF
Humidity (Karl Fisher, TGA)	3.7-4.2%
Electrical conductivity	≈ 667 S/m (*)
BET surface area	423-498 m ² /g
Density	1,91 g/cm ³

(*) Measured in a 20nm thickness film

Elemental Analysis

Carbon	77-87%
Hydrogen	0-1%
Nitrogen	0-1%
Sulfur	0%
Oxygen	13-19%

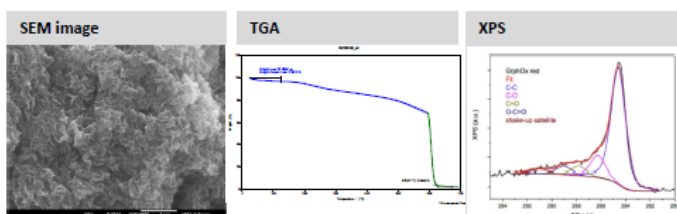


Figure 4: Caractéristiques physico-chimiques du RGO Graphenea.

Résumé

L'utilisation de l'énergie des microsources de production d'électricité est un concept prometteur qui consiste à récolter des sources d'énergie faible et diffuse présentes dans notre environnement pour l'alimentation de systèmes autonomes. Le nombre en croissance de nouveaux appareils miniaturisés et communicants dans les domaines civils et militaires devrait accentuer le phénomène de dépendance énergétique et ouvre de nouveaux marchés. Parmi les éventuelles sources d'énergies renouvelables, l'énergie solaire est la source la plus prometteuse car elle est potentiellement la plus puissante et la mieux répartie. Le développement de ces systèmes de récupération des micro-sources d'énergie passe par de faibles coûts avec l'utilisation de substrat souple (papier, polymère) et de matériaux facilement exploitables. Après la récupération de l'énergie, il est nécessaire pour les systèmes autonomes de stocker cette électricité.

Dans cet objectif, les supercondensateurs sont les candidats idéaux. En effet, le principal avantage des supercondensateurs par rapport aux batteries est leur haute densité de puissance (la collecte rapide de l'énergie) ainsi qu'une longue durée de vie. La thèse concerne donc la fabrication d'un supercondensateur. Les travaux concernent spécifiquement l'étude de l'oxyde de graphène (GO) synthétisé par les méthodes Hummers et Marcano, de sa réduction en oxyde de graphène réduit (RGO) par les voies chimique et électrochimique et de réalisation du supercondensateur. Dans ce projet, les propriétés de l'oxyde de graphène réduit (RGO) seront optimisées lors de l'étape de réduction et le matériau sera mis en forme dans une structure dite « sandwich » (RGO/ électrolyte /RGO) ou interdigitée.

Mots clés : Graphène, supercondensateur, oxyde de graphène, microsource d'énergie

Abstract

The use of micropower generation energy is a promising concept that consists in harvesting low and diffuse energy sources present in our environment for the supply of autonomous systems. The growing number of new miniaturized and communicating devices in civil and military fields should accentuate the phenomenon of energy dependence and open up new markets. Among possible sources of renewable energy, solar energy is the most promising source because it is potentially the most powerful and best distributed. The development of these micro-energy recovery systems involves low costs with flexible substrate (paper, polymer) and easily exploitable materials. After energy recovery, it is necessary for the autonomous systems to store electricity.

For this purpose, supercapacitors are ideal candidates. Indeed, the main advantage of supercapacitors over batteries is their high power density (fast energy collection) as well as a long cycle life. The thesis concerns the manufacture of a supercapacitor and ultimately coupling with a solar cell. The work specifically concerns the study of graphene oxide (GO) synthesized by the Hummers and Marcano methods, its reduction in reduced graphene oxide (RGO) by chemical and electrochemical routes and the realization of supercapacitor. In this project, the properties of reduced graphene oxide (RGO) will be optimized during the reduction step and the material will be shaped into a sandwich structure (RGO / electrolyte / RGO) or interdigitated.

Keywords : Graphene, supercapacitor, graphene oxide, energy microsource