

**UNIVERSITE / MATIERE**  
**BRETAGNE / MOLECULES**  
**LOIRE / ET MATERIAUX**



UNIVERSITÉ DE  
**RENNES 1**

THESE DE DOCTORAT DE

**L'UNIVERSITE DE RENNES 1 (UR1), FRANCE, ET  
L'UNIVERSITE DE SFAX, LA FACULTE DES SCIENCES (FSS), TUNISIE**

Spécialité : *Chimie Moléculaire et Matériaux*

Par

**Amel FARHATI**

**Fonctionnalisation covalente des conducteurs solides (matériaux carbonés) pour les applications électrochimiques**

Thèse présentée et soutenue à Rennes, le 05 février 2019

Unité de recherche : UMR 6226 ISCR. équipe CORINT (UR1) et Chimie Inorganique UR11ES73 (FSS)

**Composition du Jury :**

**Rapporteurs**

Veronika ZINOVYEVA    Maître de Conférences à l'Institut de Physique Nucléaire, Orsay, France  
Mamadou DIENG        Maître de Conférences à l'Université Cheick Anta DIOP, Dakar, Sénégal

**Président**

**Examineurs**

Nabil ZOUARI            Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Sfax, Tunisie  
Mohamed MELLAH       Maître de Conférences à l'Université Paris Sud 11, Orsay, France

**Dir. de thèse 1**

Jouikov VIATCHESLAV   Professeur à l'Université Rennes 1, France

**Dir. de thèse 2**

Mohamed DAMMAK      Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université Sfax, Tunisie



# Dédicace

*A mon père, qu'Allah lui accorde son vaste paradis, Amen.*

*A ma mère,*

*A mon frère et mes sœurs et tous qui me sont chers.*

# Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du Département UMR 6226 ISCR, CORINT à l'Université de Rennes 1 en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Inorganique (UR11ES73) à la Faculté des Sciences de l'Université Sfax Tunisie.

Je tiens à remercier sincèrement Professeur Mohamed DAMMAK professeur et directeur de l'Unité de Recherche de Chimie Inorganique à la Faculté des Sciences Sfax Tunisie qui, en tant que Directeur de mémoire pour m'avoir accueilli au sein de son équipe. Je joins à ces remerciements ma profonde reconnaissance pour son encadrement durant ma thèse, pour son appui, ses conseils, le temps qu'il m'a consacré et son aide de financement.

J'exprime ma sincère gratitude à mon Directeur de thèse Viatcheslav JOUIKOV professeur à l'Université de Rennes 1 qui m'a permis de commencer et de continuer cette thèse dans son laboratoire, et qui m'a toujours encouragé et soutenu au long de ces années, ainsi pour ses conseils, sa disponibilité et également pour l'inspiration et ses critiques scientifiques. Qu'il soit assuré de toute ma reconnaissance.

Mes remerciements s'adressent aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail : Madame Veronika ZINOVYEVA, Maître de Conférences à l'Université d'Orsay France, Monsieur Mamadou DIENG, Maître de Conférences à l'Université Cheick Anta DIOP de Dakar, Sénégal, qui sont les rapporteurs de cette thèse, Monsieur Nabil ZOUARI, Professeur à la Faculté des sciences, Sfax Tunisie, Monsieur Mohamed MELLAH, Maître de Conférences à l'Université d'Orsay, France, en qualité d'examineurs.

Je voudrais exprimer mes remerciements à tous les membres du laboratoire CORINT pour leur sympathie, leur aide et leur disponibilité.

Je remercie enfin ma famille pour son soutien sans faille durant toutes ces années.

# Glossaire

ACN : Acétonitrile  
Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> : Tétrabutylammonium hexafluorophosphate  
CH<sub>3</sub>CN : Acétonitrile  
CV : Carbone vitreux  
C<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>2</sub> : Tetrachloro-p-benzoquinone  
CaH<sub>2</sub> : l'hydrure de calcium  
C<sub>dc</sub> : la capacité de double couche  
CPE : Élément à Phase Constante  
C<sub>DC</sub> : Capacitance de double couche  
C : Condensateurs  
D : la valeur du coefficient de diffusion de l'espèce diffusante  
E<sub>i</sub> : Potentiel initial  
E<sub>f</sub> : Potentiel final  
E<sub>pa</sub> : Potentiel de pic anodique  
E<sub>pc</sub> : Potentiel de pic cathodique  
E<sub>0</sub>' : Potentiel standard  
E<sub>0</sub> : Potentiel normal  
Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> : Ferrocène  
GIC : Composés d'intercalation de graphite  
I<sub>pa</sub> : Intensité du courant du pic anodique  
I<sub>pc</sub> : Intensité du courant du pic cathodique  
I<sub>Cap</sub> : Courant capacitif I<sub>Cap</sub>  
LIB : Les Batteries aux Ions de Lithium  
Ph<sub>8</sub>T<sub>8</sub> : Octaphenyl silsesquioxane  
R<sub>s</sub> : résistance de l'électrolyte  
R : La résistance  
R<sub>TC</sub> : La résistance de transfert d'électron  
R<sub>1</sub> : La résistance ionique  
TMSCH<sub>2</sub>I : Iodométhyl triméthylsilane (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>I  
TMSBr : bromotriméthylsilane C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>SiBr  
W<sub>01</sub> : impédance de Warburg semi-infinie  
Z<sub>w</sub> : L'impédance de Warburg  
Z<sub>réel</sub> : La partie réelle de l'impédance  
Z<sub>im</sub> : La partie imaginaire de l'impédance  
σ : le facteur de Warburg,  
δ : l'épaisseur de la couche de diffusion de Nernst

# Table des matières

INTRODUCTION	4
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
1. Les différentes formes allotropiques du carbone	7
1.1. Diamant	7
1.2. Graphite	8
1.3. Nanotube de carbone	9
1.4. Les fullerènes	9
1.5. Graphène	9
1.5.1. Structure électronique	10
1.5.1.1. Hybridation $sp^2$	10
1.2.5.2. Structure de bande	10
2. Fonctionnalisation de substrat	12
2.1. Fonctionnalisation du graphite	12
2.2. Fonctionnalisation de nanotubes de carbone	13
2.3. Fonctionnalisation du $C_{60}$	14
2.4. Fonctionnalisation du graphène	14
3. Insertion des métaux dans des couches de matériaux carbonés	15
4. Conclusion	16
CHAPITRE II : TECHNIQUE EXPERIMENTALE	
1. Technique expérimentale	17
1.1. Produits chimiques et réactifs	17
1.2. Montage expérimental	
2. Méthodes électrochimiques	18
2.1. Voltampérométrie cyclique	
2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	22
2.2.1. Théorie	23
2.2.2. Réaction d'oxydoréduction à l'interface métal/solution [32]	23
2.2.3. Interface métal/solution [33,34]	24
2.2.4. Définition et principe d'impédance électrochimique	24
2.2.5. Représentation des données [39]	26
2.3. Chronopotentiométrie	27
2.4. Caractérisation morphologique : Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	29
3. Conclusion	29
CHAPITRE III : ELECTROGREFFAGE SUR LE GRAPHITE	
1. Experimental	31
2. Résultats et discussion	32
2.1. Exfoliation de graphite	32
2.2. Exfoliation électrochimique du graphite	32
2.3. Electrogreffage de graphite en utilisant l'iodométhyl triméthylsilane	34
2.3.1. Electrogreffage d'iodométhyltriméthyl silane sur le graphite : greffage électrophile	34
2.3.1.1. Mécanisme de greffage électrophile	36
2.3.1.2. Calcul de la charge Q du pic d'oxydation	36
2.3.2. Assemblage radicalaire de première couche du graphite	37
2.3.2.1. Mécanisme de greffage nucléophile	38

3.3.2.2. Calcul de charge Q du pic de réduction	40
2.4. Caractérisation électrochimique des surfaces modifiées à iodométhyl triméthylsilane	40
2.4.1. Voltamétrie cyclique après l'électrogreffage d'iodométhyl	40
2.4.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	41
2.4.2.1. L'impédance à interface complexe	43
2.4.2.2. Circuit électrique équivalent	46
2.4.3. Détermination du taux de couverture de surface par CH <sub>2</sub> I	53
2.4. Etude de la morphologie de l'interface de l'électrode avant et après sa modification par l'électrogreffage	54
3. Conclusion	55
<b>CHAPITRE IV : ELECTROGREFFAGE SUR LE GRAPHENE</b>	
1. Experimental	56
2. Resultats et discussion	56
2.1. Electrogreffage de graphène par l'intermédiaire d'iodométhyl triméthylsilane	56
2.1.1. Electrogreffage d'iodométhyl sur le graphène immobilisé : greffage électrophile	56
2.1.1.1. Mécanisme de greffage électrophile	57
2.1.1.2. Calcul le charge Q du pic d'oxydation	58
2.1.2. Greffage radicalaire de graphène	59
2.1.2.1. Mécanisme de greffage nucléophile	59
2.1.2.2. Calcul de charge Q du pic de réduction	60
2.1.3. Caractérisation électrochimique des surfaces au cours d'assemblage d'une structure aux multicouches de graphène en utilisant iodométhyl triméthylsilane	61
2.1.3.1. Voltamétrie cyclique	61
2.1.3.2. Etude des propriétés électriques par spectroscopie d'impédance électrochimique après le greffage radicalaire des couches de graphène en utilisant TMSCH <sub>2</sub> I	63
2.1.3.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique après le greffage radicalaire de graphène	68
2.1.3.4. Etude de la morphologie de l'interface modifiée par électrogreffage de graphène	69
2.2. Electrogreffage de graphène par 3-bromopropynétriméthyl silane	70
2.2.1. Greffage électrophile	70
2.2.1.1. Mécanisme de greffage électrophile	71
2.2.1.2. Calcul de charge Q de premier pic d'oxydation	71
2.2.2. Greffage Radicalaire	72
2.2.2.1. Mécanisme de greffage nucléophile	73
2.2.2.2. Calcul le charge Q de premier pic de réduction	74
2.2.3. Caractérisation électrochimique des surfaces modifiées par le graphène	74
2.2.3.1. Voltamétrie cyclique	74
2.2.3.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique des surfaces modifiées par le greffage électrophile de 3-bromopropyne	76
2.2.3.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique après les greffages électrophiles successifs de plusieurs couches de graphène	80
2.2.3.4. Etude de la morphologie de l'interface modifiée par électrogreffage de graphène	81
3. Conclusion	82
<b>CHAPITRE V : GREFFAGE COVALENT DU SILSESQUIOXANE F<sup>-</sup>@Ph<sub>8</sub>T<sub>8</sub> ENCAPSULANT L'ION FLUORURE SUR LE CARBONE VITREUX</b>	
1. Experimental	83
2. Resultats et discussion	84
3. Conclusion	87

CHAPITRE VI : ASSEMBLAGE DES COUCHES GRAPHITIQUES	
1. Expérimental	89
2. Resultats et discussion	89
2.1. Assemblage radicalaire d'une couche du graphite, du graphène, de nanotubes ou du fullerène sur une électrode de carbone vitreux	89
2.2. Caractérisation électrochimique de surfaces modifiées à 1,5-dibromopentane	92
2.2.1. Voltamétrie cyclique : voltamétrie cyclique de l'électrode recouverte d'un seul traitement fullerène/1,5-dibromopentane	92
2.2.2. Spectroscopie d'impédance electrochimique (fullerène/1,5-dibromopentane)	93
2.2.3. Etude de la morphologie de l'interface de l'électrode avant et après leur modification par électrogreffage	94
3. Conclusion	98
CHAPITRE VII : INTERCALATIONS DES METAUX	
1. Le protocole experimental	101
2. Resultat et discussion	101
2.1. Insertion de perchlorat de magnésium $Mg(ClO_4)_2$	101
2.2. Caractérisation électrochimique du carbone vitreux	103
2.2.3. Simulation de spectre d'impédance par le circuit équivalent	106
2.2.4. Le cyclage galvanostatique	107
2.2. Etude de la morphologie de l'interface de l'électrode avant et après leur modification par l'insertion des ions $Mg^{2+}$	108
3. Conclusion	109
CONCLUSION GENERALE	110
REFERENCES	112

## *Introduction*

## **INTRODUCTION**

Au cours de ces dernières années, la recherche sur la modification de surface de carbone dans le domaine de la science des matériaux et l'électrochimie a connu une croissance importante. Les raisons pour cet intérêt considérable pour la modification de cette surface sont liées aux propriétés des matériaux carbonés, comme étant inerte, ayant une bonne conductivité et une bonne résistance aux attaques de l'environnement chimique (Oztekin et al. 2010, 2011).

Il existe de nombreuses techniques de fonctionnalisation de surface qui dépendent généralement de la nature du matériau à modifier et de la substance à déposer.

Pendant longtemps, le dépôt des composés carbonés ou des métaux a été l'axe de recherche privilégié.

Le but principal de cette thèse de recherche est d'approcher de former un modèle d'une batterie par l'intercalation des métaux dans un système stratifié de formes allotropiques du carbone (graphite, graphène, nanotube et fullerène). Afin d'atteindre ce but, on a pensé en premier lieu à fonctionnaliser une électrode de carbone vitreux par des couches de graphite séparées par différents types de liants tels que l'iodométhyltriméthylsilane.

À cet effet, la surface de carbone vitreux, a été modifiée tout d'abord par un électrogreffage électrophile lors de l'oxydation électrochimique des anions d'un composé de silicium (l'iodométhyltriméthylsilane), les premiers essais ont été faits avec l'iodométhyl correspondant. La présence de la couche greffée a été confirmée et caractérisée par voltampérométrie cyclique, et par spectroscopie d'impédance électrochimique. Ainsi les groupements greffés sont liés de manière covalente à la surface de l'électrode et la quantité des ponts greffés est déterminée par l'intégration de l'aire sous le pic d'oxydation ou de réduction d'un voltammogramme cyclique.

La capacité à fonctionnaliser une surface afin d'apporter à un matériau de nouvelles propriétés physico-chimiques est un domaine de recherche qui a connu un important essor depuis le siècle dernier. L'attribution en 1932 du prix Nobel de chimie à Irving Langmuir pour ses travaux sur la chimie de surface, ainsi que plus récemment à Gerhard Ertl en 2007, témoignent de cet intérêt.

En effet, via la fonctionnalisation de surface, les interactions entre le matériau et son environnement peuvent être modifiées et contrôlées, lui conférant ainsi de nouvelles propriétés et une forte valeur ajoutée.

### **PRESENTATION DU DOCUMENT :**

- **Le chapitre 1** est un chapitre de bibliographie consacré à une présentation générale de différents types de la fonctionnalisation des allotropies de carbone utilisées dans cette thèse ainsi nous verrons les principales structures d'intercalations des métaux dans un système carbonés stratifiés.

- **Le chapitre 2** porte sur la conception expérimentale. La miniaturisation des cellules nous a permis de réaliser des essais sur des solutions relativement concentrées sans trop consommer de produit.

Dans cette partie on utilise les méthodes électrochimiques (Voltamétrie Cyclique, Spectroscopie d'Impédance Electrochimique) et les caractérisations morphologique et chimique (MEB).

- **Le chapitre 3** présente l'exfoliation de graphite ; la fonctionnalisation covalente du graphite par voie électrochimique est décrite également. On a un groupement fonctionnelles utilisés : l'iodométhyl de la composée l'iodométhyltriméthylsilane ce groupement est le pont entre les couches crayonnées. Les mécanismes des greffages électrophile et nucléophile ont été décrite.

Nous avons calculé, la charge Q correspondant aux pics d'oxydation et de réduction et ainsi les nombre des molécules greffés à chaque étape.

Les résultats obtenus sont supportés par la voltammétrie cyclique ainsi que la spectroscopie d'impédance et on a étudié la morphologie de l'interface modifiée par électro greffage avec le MEB. La modélisation des courbes d'impédance et les circuits électriques choisis sont expliqués au détailles dans cette chapitre.

- **Le chapitre 4** présente l'exfoliation de graphène ; la fonctionnalisation covalente du graphène par voie électrochimique est décrite également. Deux groupements fonctionnels ont été utilisés :

La premier l'iodométhyl de la composée l'iodométhyltriméthylsilane et la deuxième bromopropyl de la composé 3-bromopropynetréthyl silane, ces deux groupement sont les lieux entre les couches graphitiques.

Les mécanismes des greffages électrophile et nucléophile de chaque groupement ont été décrite.

Le calcul de charge Q correspondant aux pics d'oxydation et de réduction et ainsi les nombre des molécules greffés à chaque étape.

Les résultats obtenus sont supportés par la voltammétrie cyclique ainsi que la spectroscopie d'impédance et enfin on utilise le MEB pour vérifier le changement de notre surface graphitique.

- **Le chapitre 5** a pour objet l'immobilisation de  $F^-@Ph_8T_8$  sur une électrode de carbone vitreux (GC) ce qui a été réalisée dans un processus anodique / cathodique en deux étapes ; ensuite on change l'immobilisation de  $F^-@Ph_8T_8$  par  $Ph_8T_8$ .

Dans le deuxième lieu, l'interface ionique obtenue est stable dans l'air et dans le temps, mais lors de l'exposition aux solutions contenant des ions  $Li^+$  ou  $H^+$  provenant de solutions de  $LiClO_4$  et du  $HCl$ , les mesures de potentiel en circuit ouvert montrent son évolution rapide provoquée par extraction de  $F^-$  encapsulé de l'intérieur de la cage  $Ph_8T_8$ .

On contrôle la surface de notre électrode par les caractéristiques électrochimiques usuelles la voltamétrie cyclique et la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.

On termine ce chapitre par les images SEM de la surface modifiée.

- **Le chapitre 6** Parmi les multiples possibilités d'assemblage, assemblage radicalaire d'une couche du (graphite, graphène, nanotube ou fullerène) sur électrode de carbone vitreux, l'assemblage couche par couche, à chaque couche passe par le greffage nucléophile avec un groupement fonctionnels. Cette technique connaît un intérêt considérable.

Les ponts greffés entre les couches sont  $(CH_2)_5$  l'assemblage des couches est suivie par caractérisation électrochimiques déjà étudiées dans les autres chapitres.

Le chapitre se termine par les images de MEB.

- **Le chapitre 7** est consacré à l'insertion de perchlorate de magnésium  $Mg(ClO_4)_2$  dans 10 couches de graphite et 10 couches de graphène par la potentiométrie et la caractérisation électrochimique de ces couches par voltampérométrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Enfin, nous présenterons l'étude de la morphologie de l'interface de l'électrode avant et après leur modification par l'insertion des ions  $Mg^{2+}$ .

Enfin, nous tirerons les conclusions générales de ce travail.

## *Chapitre I : Etude Bibliographique*

Le carbone existe sous différentes formes allotropiques (graphite, diamant, graphène, fullerènes, nanotubes, carbone amorphe, etc.) caractérisées par des degrés de graphitisation très différents auxquels correspondent des objets de dimensions variées et qui peuvent être structurés sous différentes formes (poudres, fibres, feutres, tissus et composites) [1]. Le carbone amorphe peut lui-même être divisé en deux catégories: le carbone doux (carbone qui peut être facilement graphitisé) et le carbone dur, représentés respectivement par le carbone graphitique et le diamant [2]. Leur principale différence étant que le carbone graphitique a une hybridation  $sp^2$ , tandis que le carbone type diamant à une hybridation  $sp^3$  [3]. Le premier est un excellent conducteur électrique, tandis que le second est caractérisé par une grande stabilité chimique [2]. Bien que le graphène, les nanotubes de carbone et les fullerènes soient tous des dérivés du graphite, ces différentes structures carbonées ont chacune une réactivité chimique particulière, à l'origine de l'engouement des chimistes pour les objets carbonés [2].

## 1. Les différentes formes allotropiques du carbone

### 1.1. Diamant

Le Diamant est un minéral transparent qui possède une structure de carbones  $Sp^3$  dans un réseau cubique faces centrées typique avec un motif répétitif de 8 atomes. Cela conduit à un cristal présentant la plus grande dureté et la meilleure conductivité thermique pour un matériau naturel. Ces propriétés, déterminent l'application majeure des diamants dans la production d'outils de coupe et de polissage. Le diamant est naturellement produit sous des fortes pressions et températures dans le manteau terrestre. Des diamants peuvent aussi être synthétisés en reproduisant des conditions similaires ou par déposition en phase vapeur [4]. Le diamant est métastable et il est en équilibre thermodynamique avec les autres formes allotropiques du carbone. Il se transforme en graphite avec une cinétique très lente de quelques milliard d'années.

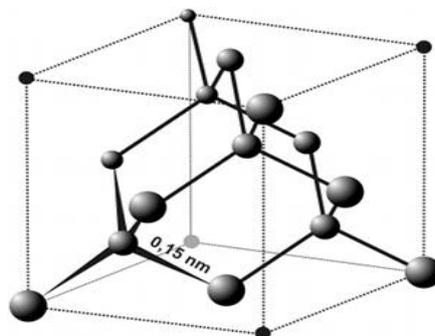
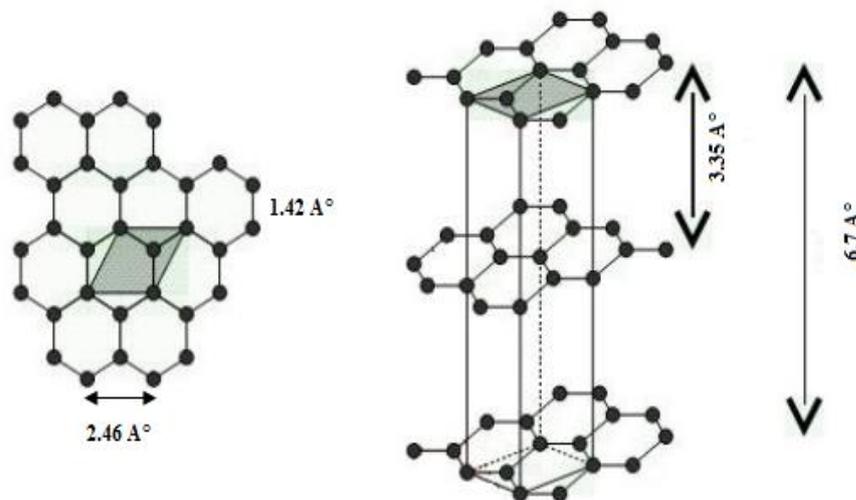


Figure 1.1 : Structure cubique du diamant.

## 1.2. Graphite

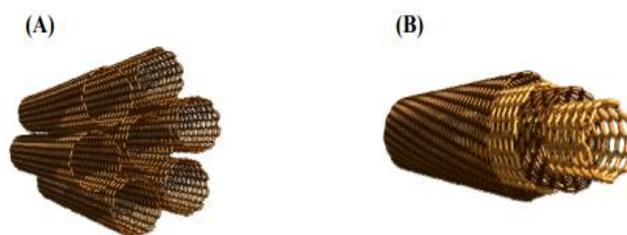
Le graphite est composé d'une succession de plans atomiques de carbone assemblés par des interactions de Van Der Waals (Figure 1.2). Suivant l'arrangement de ces plans de carbone appelés graphène, différentes configurations peuvent être obtenues : AAA pour un empilement hexagonal simple, ABA pour un empilement hexagonal dit de Bernal et ABCA pour un empilement rhomboédrique métastable [5]. Tout comme le diamant, le graphite peut être synthétisé avec différents degrés de pureté. Le plus pur appelé graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG en anglais) est obtenu par la pyrolyse d'hydrocarbures au dessus de 2000 °C puis retraité à plus haute température. La plus petite distance carbone-carbone mesure 1.42 Å, dans les plans, soit 10 % de moins que dans le diamant et la distance inter-plans mesure 3.35 Å (Figure 1.2). Les propriétés du graphite ont été largement étudiées [6,7]. La délocalisation des électrons sur l'ensemble du plan lui confère de bonnes propriétés électroniques avec une bande interdite quasi nulle de 0.04 eV pour une résistivité de  $50 \cdot 10^{-6}$  W.cm contre  $10^{20}$  W.cm pour le diamant. La mobilité des électrons est largement supérieure dans le graphite,  $20\,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [8], comparativement au diamant,  $1800 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [8]. Les propriétés électroniques du graphite ont été étudiées par Wallace dans les années 1940-1950 qui travaillait à cette époque sur l'utilisation du graphite pour le nucléaire civil. Les plans de graphène sont clivables facilement. C'est ce clivage qui permet d'utiliser le graphite pour écrire. Grace à sa structure en feuillet, le graphite est également utilisé industriellement comme lubrifiant et matériau réfractaire [8]. L'existence de ces plans empilés permet d'intercaler différents ions ou molécules.



**Figure 1.2** : Structure atomique d'un empilement de trois couches de graphène. La distance entre les plans (distance inter plan), fixée par les forces de Van der Waals, est expérimentalement de 3,35 Å. Dû à cette faible force inter plan, il est possible de séparer les feuillets de graphène et d'isoler une couche de graphène.

### 1.3. Nanotube de carbone

Les nanotubes de carbone sont l'un des quatre états allotropiques connus du carbone. Ce sont des tubes jusqu'à mille fois plus longs que larges, d'un diamètre de l'ordre du nanomètre. Ils ont de quelques microns à quelques dizaines de microns de longueur. Ces matériaux sont les premiers produits industriels issus de la nanotechnologie et ils sont souvent présentés comme le matériau miracle du XXI<sup>ème</sup> siècle. En 2004, plus de deux milles articles scientifiques ont été publiés à leur propos [9], et aujourd'hui encore, il ne se passe guère de semaine sans que les revues scientifiques les plus prestigieuses n'ajoutent à cette liste une floraison remarquable pour un domaine aussi jeune. Il existe deux types de nanotubes de carbone comme montré au (Figure 1.3):



**Figure 1.3 :** Représentation schématique des **deux** classes de nanotube de carbone mono-feuillet (SWCNT) (A) et multi-feuillets (MWCNT) (B).

### 1.4. Les fullerènes

Les fullerènes sont des structures carbonées ayant généralement la forme de sphères ou d'ellipsoïdes creux. Ils possèdent une structure similaire à celle du graphite, soit un enchainement hexagonal d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$ , mais aussi de pentagones ou heptagones. Le premier fullerène découvert, le buckminsterfullerène ( $C_{60}$ ), a été découvert en 1985 par Robert Curl, Harold Kroto et Richard Smalley [10], lauréats du prix Nobel de chimie en 1996, alors qu'ils essayaient de reproduire la formation de molécules organiques observées lors de l'analyse de la composition de milieu interstellaire.

### 1.5. Graphène

Le graphène est l'entité de base de graphite. Il se définit comme une monocouche plane d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$  liés entre eux de façon covalente dans un réseau bidimensionnel de type « nid d'abeille ». C'est la composante de base des différentes nanostructures carbonées d'autre dimension telles que les fullerènes (0 D), les nanotubes de carbone (1 D) et le graphite (3 D) (Figure 1.4).

### 1.5.1. Structure électronique

#### 1.5.1.1. Hybridation $sp^2$

Chaque atome de carbone possède six électrons autour du noyau. Ces électrons occupent les orbitales  $1s^2$ ,  $2s^2$ ,  $2p^2$ . Les deux électrons  $1s^2$  sont fortement liés au noyau, les quatre autres moins. Un électron d'orbitale  $2s$  et deux électrons d'orbitale  $2p$  forment l'hybridation  $sp^2$  responsable des liaisons dans le plan. En effet, une combinaison linéaire des trois orbitales de valence  $2s$ ,  $2p_x$  et  $2p_y$  va donner trois orbitales hybrides notées  $sp^2$  pointant dans les trois directions du triangle équilatéral. Ces trois orbitales hybrides vont ensuite former les trois liaisons par recouvrement axial avec les orbitales atomiques des trois atomes voisins. Ces liaisons sont dites fortes ce qui assure une bonne stabilité mécanique du graphène dans le plan.

L'orbitale  $2p_z$  non utilisée pour former les orbitales  $sp^2$  assure la formation de la liaison  $\pi$  supplémentaire. Cet orbital  $\pi$  est perpendiculaire au plan des trois orbitales  $sp^2$  et est responsable de la conduction électrique dans le plan et des liaisons faibles entre plans. Pour chaque atome de carbone présent dans la feuille de graphène, il y a un électron libre impliqué dans la conduction.

#### 1.5.1.2. Structure de bande

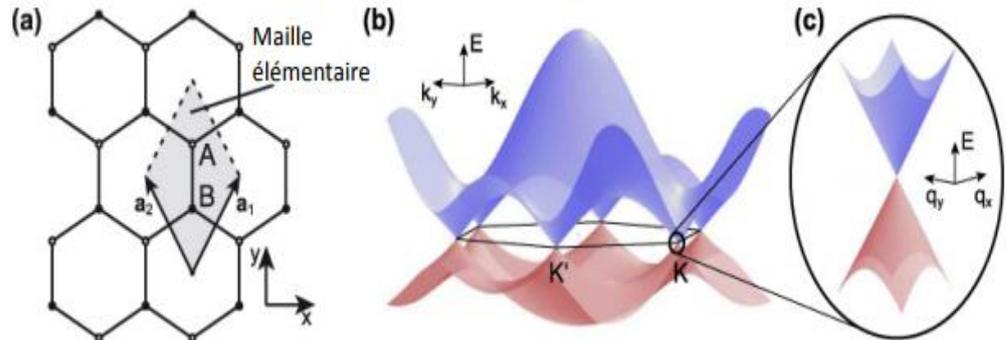
La spécificité du graphène vient de son diagramme d'énergie. La structure de bande calculée par Wallace en 1947 [12] montre qu'il existe une bande de valence à énergie négative et une bande conduction à énergie positive. Le graphène a des bandes de conduction et de valence qui se touchent à des points bien particuliers de la première zone de Brillouin. Ces points sont les points K et K'. Autrement dit la bande interdite entre bande de valence et bande de conduction est nulle. De plus, le niveau de Fermi tombe juste aux points de contact entre ces deux bandes à énergie nulle. Le graphène peut donc être pris pour un semi-conducteur (densité électronique nulle au niveau de Fermi) ou comme un semi métal (point de contact entre la bande de valence et la bande de conduction). En fait, le graphène est souvent nommé semi-conducteur à bande interdite nulle. De plus, au voisinage du point K (et K'), la relation de dispersion n'est pas quadratique comme pour le silicium mais linéaire : l'énergie  $\epsilon$  est proportionnelle au vecteur d'onde  $k$ ,  $\epsilon = \alpha/k$ . La relation de dispersion dans le graphène ressemble donc à celle des particules relativistes comme les photons ou les neutrinos. C'est pourquoi on parle d'électrons relativistes dans le graphène.

La relation de dispersion s'écrit de la façon suivante:

$$\epsilon = \pm \sqrt{(p^2 c^{*2} + m^{*2} c^{*4})} = \pm c^* p$$

Avec une masse effective nulle  $m^* = 0$  et une vitesse  $c^* = \sqrt{(3ta)/2h}$  reliée au pas du réseau  $a$  et à l'intégrale de saut  $t = 3eV$ .

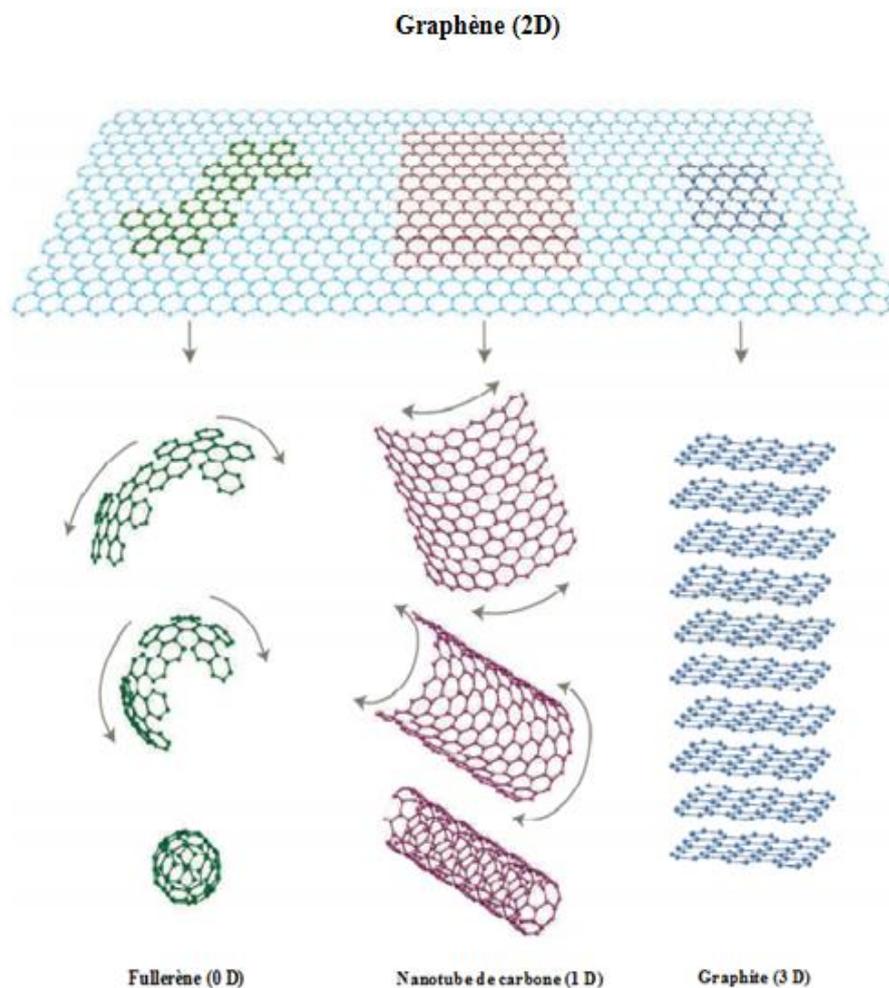
Cette vitesse  $c^*$  n'est pas la vitesse de la lumière dans le vide  $c = 300\,000\text{ km/s}$  mais une vitesse de la lumière effective  $c^*$  ou vitesse de Fermi.



**Figure 1.5 :** Représentation de la structure cristalline en « nid d'abeilles » (a), et de la structure de bande du graphène (b), Schématisation de la structure de bande à basse énergie avec deux cônes se rencontrant au point de Dirac K (c) [13]

Les électrons ne sont pas vraiment relativistes au sens où leurs vitesses  $c^* = 1\,000\text{ km/s}$  est 300 plus petite que celle de la lumière. La présence d'un signe  $\pm$  dans la relation de dispersion a une signification très importante. Comme les bandes de valence et de conduction se touchent à énergie nulle, les électrons appartiennent simultanément aux deux bandes. Pour les électrons de conduction proches du niveau de Fermi, l'équation de Schrödinger se développe sous la forme d'une équation dite de Dirac pour des particules de masse nulle et se déplaçant dans un espace bidimensionnel.

Le graphène n'a pas de bande interdite, de ce fait la modulation de courant par la tension de grille est très faible. Le rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$  (rapport entre le courant à l'état ON et courant à l'état OFF d'un transistor) est généralement autour de 10. Le maximum reporté est 12 [14]. Seul le graphène monoplan présente une dispersion linéaire et une bande interdite nulle. Nous verrons plus tard qu'il est possible d'ouvrir une bande interdite dans le graphène.



**Figure 1.4 :** Le graphène structure de base des nanocarbone (graphite, fullerène, nanotube de carbone) [11].

## 2. Fonctionnalisation de substrats

### 2.1. Fonctionnalisation du graphite

Le graphite est une des formes allotropiques du carbone [15]. Sa structure se compose d'un empilement de plans de graphène très fortement liés entre eux par des interactions électrostatiques (forces de Van der Waals et empilement  $\pi$ ). Un plan de graphène est quant à lui composé de cycles aromatiques liés les uns les autres et qui constituent un réseau de carbones  $sp^2$ . Le graphite et le graphène ont attiré l'attention des chimistes des matériaux [16] car ils possèdent d'exceptionnelles propriétés de conductivité thermique et électrique et aussi de résistance mécanique (par exemple, le graphène est 100 fois plus résistant que l'acier). Dans une moindre mesure, les chimistes médicaux se sont aussi intéressés aux matériaux dérivés du graphène (graphite, oxyde de graphène, graphène fonctionnalisé) notamment pour l'évaluation biologique de tels composés [17]. En effet, ces composés pouvant être utilisés dans des applications grand public (matériau composite, outil

électronique biomédicale, etc.), ils ont été testés sur différentes lignées cellulaires. L'oxyde de graphène et certains graphènes fonctionnalisés apparaissent comme étant les plus toxiques car ils possèdent des groupes hydrophiles à la surface des plans pouvant s'internaliser dans la cellule.

## 2.2. Fonctionnalisation de nanotubes de carbone

La fonctionnalisation des nanotubes de carbone est devenue un domaine de recherche important et spécialement attractif au cours de la dernière décennie afin, d'une part d'améliorer leur solubilité en milieux aqueux et dans les solvants organiques [16,17], d'autre part de les doter de fonctions chimiques qui élargissent leurs domaines d'utilisation [18]. Les nombreux défauts présents aux extrémités des tubes et sur leurs parois facilitent la fonctionnalisation des nanotubes. Ces défauts peuvent se présenter sous forme de :

- Vides atomiques : atomes manquants dans la structure du graphène.
- Défauts de Stone Wales : au lieu de former des hexagones, les atomes de carbone se réarrangent en pentagones ou en heptagones.

On peut, néanmoins, classer la fonctionnalisation des nanotubes de carbone en trois grandes catégories comme montré à la Figure 1.6.

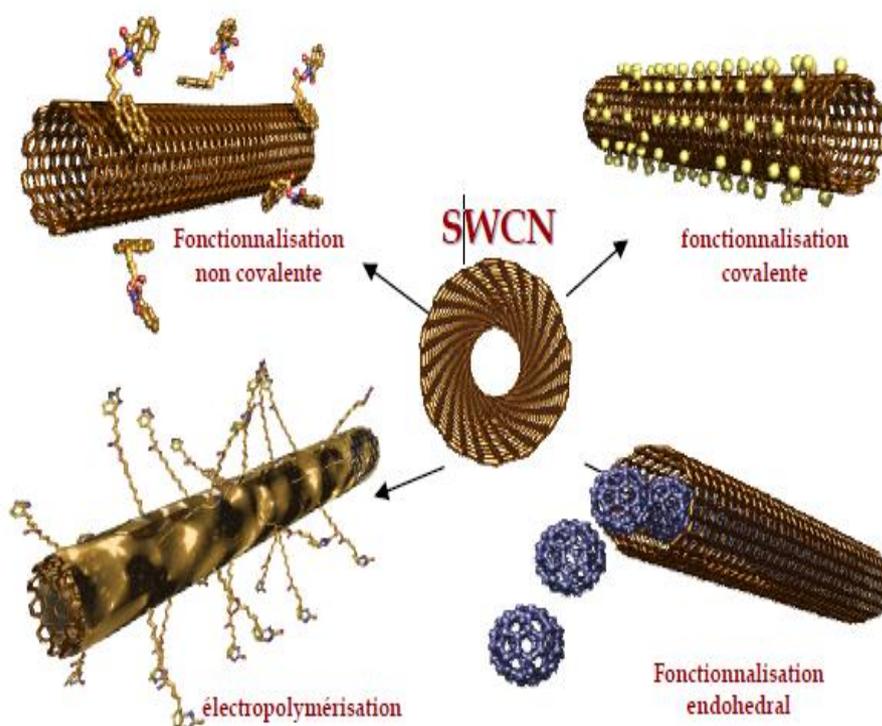


Figure 1.6 : Différents modes de fonctionnalisation des nanotubes de carbone.

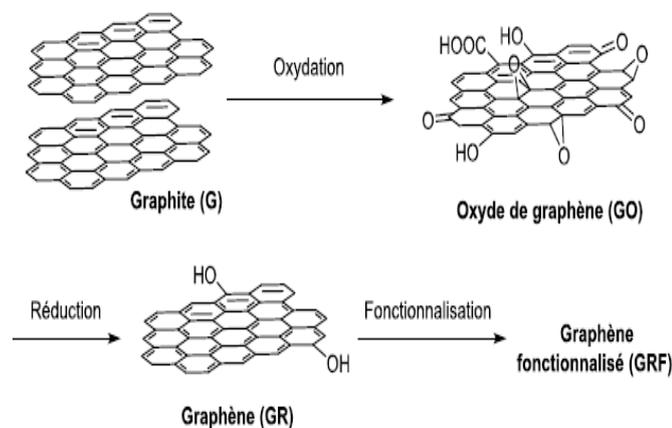
### 2.3. Fonctionnalisation du C<sub>60</sub>

Depuis la disponibilité du C<sub>60</sub> en grandes quantités, la réactivité des fullerènes fait l'objet de nombreuses recherches afin d'améliorer sa solubilité et d'étendre ses propriétés et ses applications. Le C<sub>60</sub> étant électrophile avec les jonctions [6,6] se comportant comme des alcènes déficients en électrons, il peut être mis en jeu dans de nombreuses réactions parmi lesquelles des réactions d'addition nucléophile, d'addition radicalaire et de cyclo addition [19]. Dans la figure ci-dessous, on peut voir que toutes les réactions développées pour la fonctionnalisation covalente du graphène existent aussi dans le cas des fullerènes. En effet, la modification chimique des C<sub>60</sub> est connue depuis longtemps et son développement a permis de synthétiser de nouvelles molécules d'intérêt dans de nombreux domaines. Parmi ces composés d'intérêt, [6,6]-phényl-C<sub>61</sub>-butanoate de méthyle (PCBM) est le plus important des matériaux semi-conducteurs de type *n* (accepteur d'électrons) utilisés dans les cellules photovoltaïques organiques [20,21]. Son utilisation s'est grandement développée depuis sa première synthèse en 1995 par Wudl grâce à sa bonne solubilité dans les solvants organiques (chloroforme, *o*-dichlorobenzène, etc.), et une haute affinité électronique [22]. Il est préparé par une addition de diazonium, le 5-diazo-5-phényl pentanoate de méthyle, dans l'*ortho*-dichlorobenzène. La réaction produit en réalité un isomère de type fulléroïde qui est converti en méthanofullerène (PCBM) par chauffage. Des oligomères conjugués, conducteurs de trous, peuvent aussi être introduits par voie covalente sur le C<sub>60</sub> pour éviter les problèmes de contacts entre les couches actives dans une cellule photovoltaïque organique.

### 2.4. Fonctionnalisation du graphène

Le graphène possède des propriétés très prometteuses et potentiellement applicables dans diverses technologies pour une grande variété de domaines. Il reste maintenant à pouvoir transformer ces prémisses en réels matériaux fonctionnels. L'excellente conductivité électrique du graphène lui est conférée par l'absence de gap dans sa structure électronique. Cette particularité l'empêche pourtant d'être utilisé dans des transistors. En effet, en raison de son gap nul, il est impossible d'éteindre et allumer un système électronique à base de graphène. De plus, le graphène est insoluble dans une majorité de solvants organiques communs en raison des interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les feuillets qui conduit à la réaggrégation sous forme de graphite. Cela rend difficile la transposition des techniques de déposition (assemblage couche par couche, spin-coating, filtration) à l'échelle industrielle. L'utilisation de molécules organiques ou inorganiques adéquates permettant la fonctionnalisation chimique du graphène est une solution alternative à ces problèmes. En effet, la modification chimique du graphène peut entraîner l'altération des propriétés chimiques, structurales, électroniques du matériau, comme par exemple l'ouverture de la bande interdite ou rendre sa surface hydrophile. La fonctionnalisation chimique du graphène se présente selon deux approches : covalente et non-covalente. Ces

deux approches seront décrites par la suite pour la fonctionnalisation du graphène à l'état quasi-pur.



**Figure 1.7 :** Stratégie classique pour la fonctionnalisation de plans de graphène.

### 3. Insertion des métaux dans des couches de matériaux carbonés

Selon le caractère de leur liaison (covalente et ionique), les composés d'intercalation de graphite (GIC) peuvent généralement être classés en deux catégories: les GIC covalents et les GIC ioniques [23].

Les GIC covalents comprennent l'oxyde de graphite (GO), le monofluorure de carbone et le monofluorure de tétracarbon.

Au contraire, les GIC ioniques comprennent les sels de graphite (par exemple, le nitrate de graphite, le bisulfate de graphite), les composés de graphite-alcali-métal, les composés de graphite-halogène et les composés de chlorure de graphite-métal.

Les GIC ioniques ont reçu plus d'attention que les GIC covalents en raison de la modification des propriétés électroniques du graphite, qui est attribuée aux liaisons  $\pi$  dans le graphite qui peuvent respectivement accepter / donner des électrons de / à l'intercalation. Selon les modèles de Rüdorff et Daumas-Hérold, les GIC ioniques sont classés en termes de «staging» [24, 25]. L'étape (n) des GIC est déterminée par le nombre de couches de graphène entre deux couches intercalaires.

Par exemple, dans un GIC de niveau 1, chaque feuille de graphène est séparée des autres par des galeries intercalaires, tandis que la GIC de niveau 2 est composée de couches de deux feuilles de graphène adjacentes entre des galeries intercalaires.

L'expansion détaillée de la galerie de GIC ionique le long de la direction perpendiculaire (axe c) au plan hexagonal du graphite (par exemple (002),  $\Delta d$ ) peut être décrite comme suit:

$$\begin{aligned} \Delta d &= I_c - 3.35 \text{ \AA} \cdot n = d_i + 3.35 \text{ \AA} (n - 2) \\ &= l \cdot d_{\text{obs}} - 3.35 \text{ \AA} \cdot n \end{aligned}$$

où  $I_c$ ,  $d_i$ ,  $d_{obs}$ , et  $l$  sont la distance de répétition périodique, la hauteur de la galerie intercalaire, la valeur observée de l'espacement entre deux plans adjacents et l'indice des plans (001) orientés dans la direction d'empilement, respectivement [25, 26].

#### **4. Conclusion**

L'assemblage est une étape indispensable pour intégrer des couches de matériaux carbonée (graphite, graphène, nanotubes, fullerene) à morphologie contrôlée dans des dispositifs.

Dans ce chapitre, on a montré les différents types de Fonctionnalisation avec les différentes formes allotropiques de carbone. On intresse aux autres chapitres à la modification de grraphène.

La modification de surface est liée à la réhybridation d'atomes de carbone  $sp^2$  en carbones  $sp^3$  ce qui conduit à la diminution de la conjugaison électronique et par conséquent de la conductivité.

La délocalisation des électrons  $\pi$  dans tout le réseau bidimensionnel rend le graphène plutôt inerte chimiquement et on a fini ce chapitre par l'insertion des métaux dans des couches de matériaux carbonées.

## ***Chapitre II : Techniques expérimentales***

Dans ce chapitre, le protocole et les techniques expérimentales utilisées sont présentées. Ce chapitre est composé en trois sections :

- **Section 1** : Dans cette section sont décrits les produits chimiques et réactifs et le montage expérimental.
- **Section 2** : Les techniques électrochimiques utilisées sont la voltammétrie cyclique, la spectroscopie d'impédance électrochimique (résistance et résistance de transfert de charge), cyclage galvanostatique (capacité réversible et irréversible, cyclabilité) et la polarisation potentiostatique (chronoampérométrie)
- **Section 3** : En complétant les techniques électrochimiques, Les techniques appropriées à l'étude de surface sont la spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

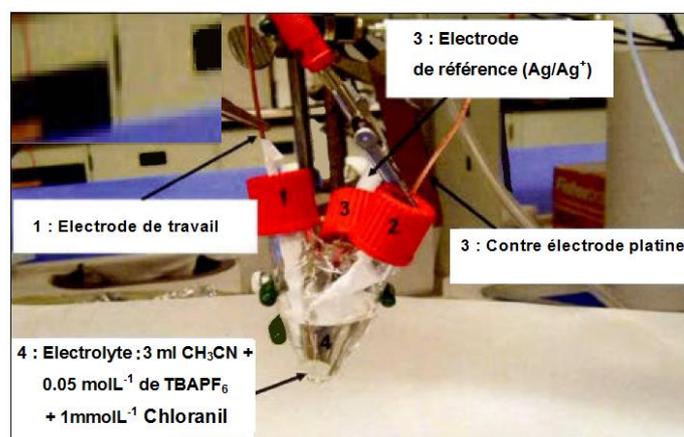
## 1. Techniques expérimentales

### 1.1. Produits chimiques et réactifs

L'acétonitrile (sds) a été distillé sous atmosphère inerte (argon) sur l'hydrure de calcium ( $\text{CaH}_2$ ) et séché d'avantage avec du tamis moléculaire activés dans un four micro-ondes.

L'électrolyte support tétrabutylammonium hexafluorophosphate ( $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ ) (Aldrich) a été séché sous vide à  $80^\circ\text{C}$  pendant 10 h, gradé dans un dessiccateur contenant du  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Il a été utilisé dans la solution avec une concentration de  $0.05 \text{ mol.L}^{-1}$ . Les produits suivants ont été utilisés comme reçus: Aldrich sans aucune purification supplémentaire iodométhyl triméthylsilane:  $\text{TMSCH}_2\text{I}$  ( $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{I}$ ), p-chloranil: tetrachloro-p-benzoquinone ( $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$ ), bromotriméthylsilane:  $\text{TMSBr}$  ( $\text{C}_3\text{H}_9\text{SiBr}$ ), ferrocène  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ .

### 1.2. Montage expérimental



**Figure 2.1 :** Cellule électrochimique en verre employée dans ce travail, contenant trois électrodes.

Les mesures électrochimiques ont été réalisées à température ambiante au moyen d'un potentiostat de type PAR 2273 (Oak Ridge, TN, USA) interfacé et piloté par les logiciels Power Suite.

Une cellule à trois électrodes, a été utilisée ; l'électrode de travail était un disque ou une plaque de carbone vitreux (CG) de diamètre de taille 2 ou 3 mm. Une tige de platine, placée dans un compartiment séparé de la solution avec une membrane de verre fritté, est utilisée comme une contre électrode.

Une électrode de référence Ag/AgNO<sub>3</sub> en milieu non aqueux (0,37 V vs. E.N.H.). Le potentiel de l'électrode de référence dans l'acétonitrile a été ramené par rapport à l'électrode de saturée au calomel ESC en utilisant le ferrocène (Figure 2.1).

## 2. Méthodes électrochimiques

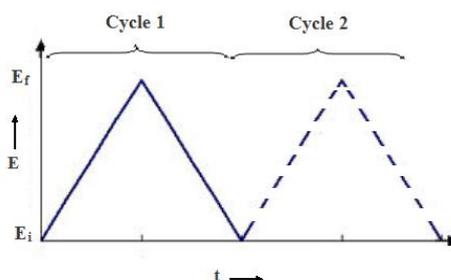
### 2.1. Voltampérométrie cyclique (VC)

La voltampérométrie cyclique (VC) est une technique qui permet, entre autres, d'étudier le comportement électrochimique de système redox divers sur les diverses électrodes conductrices, semi-conductrices ou composites (platine, carbone vitreux, TiO<sub>2</sub> etc.).

Il est aussi possible de déterminer, à travers cette méthode, les paramètres électrochimiques comme le potentiel d'oxydoréduction d'un couple redox à l'équilibre, les potentiels et les courants associés aux pics d'oxydation et de réduction, la différence de potentiel associé au couple redox et la surface électro-chimiquement active de l'électrode de travail.

Le principe de la technique consiste en un balayage linéaire du potentiel en fonction du temps (à une vitesse constante), d'un potentiel initial  $E_i$  à un potentiel final  $E_f$ , suivi d'une inversion de la réaction du balayage en potentiel pour retourner à la valeur initiale, ce qui donne un cycle. La variation du potentiel en fonction du temps correspond à une coupe triangulaire (Figure 2.2).

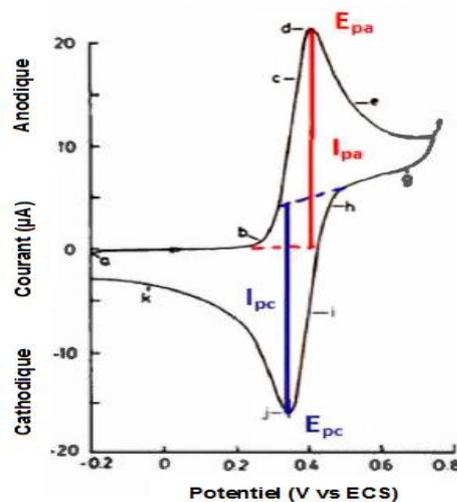
Le potentiel imposé à l'électrode de travail est pris par rapport à une électrode de référence, alors que le courant est mesuré entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire (la contre-électrode).



**Figure 2.2 :** Variation du potentiel (E) en fonction du temps (t) dans la voltampérométrie cyclique [27].

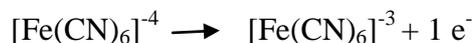
La Figure 2.3 montre un voltampérogramme cyclique typique pour un couple redox réversible, tel que le couple ferricyanure/ferrocyanure,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , dans une solution aqueuse à une électrode de platine. Le potentiel initial, situé au point a, indique qu'il n'y a pas de courant et donc aucune réaction d'oxydation ou de réduction n'est observée.

Toutefois, le courant n'est pas nul, il correspond à une certaine valeur attribuée au courant capacitif. Ce courant capacitif caractérise la double couche électrique, appelée aussi double couche de Helmholtz, qui constitue l'interface électrode/électrolyte, et dont la valeur dépend du facteur de rugosité de l'électrode. Quand l'électrode est polarisée anodiquement, un balayage vers un potentiel plus positif est enregistré (le point b).



**Figure 2.3 :** Voltampérogramme cyclique typique pour un couple redox réversible, tel que  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  dans une solution aqueuse à une électrode de platine [27].

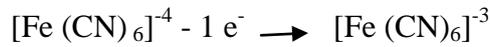
Comme le potentiel est rendu plus positif, au point b, l'électrode est suffisamment polarisée pour que l'oxydation des ions  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  débute selon l'équation suivante :



La concentration de l'ion complexe  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  diminue rapidement à la surface de l'électrode et une augmentation du courant anodique est enregistré jusqu'au point d, où la concentration en ferrocyanure est sensiblement diminuée entraînant un maximum du courant : c'est le courant de pic anodique,  $I_{pa}$ .

À ce point correspond le potentiel du pic anodique,  $E_{pa}$ . Lorsque le potentiel dépasse  $E_{pa}$ , le courant commence à diminuer (d à f) car la concentration des espèces  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  diminue suffisamment à la surface de l'électrode pour que la vitesse de la réaction ne soit plus régie par le transport d'électrons, mais plutôt par la vitesse de diffusion des espèces vers l'électrode. Au point f, le courant quasi constant est associé

au courant capacitif. Lorsque le potentiel revient vers des potentiels plus négatifs, le processus inverse se déroule, c'est-à-dire qu'une réaction de réduction se produit, selon l'Équation:



Un pic associé à la réduction des ions  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  est alors observé, correspondant à un maximum du courant,  $I_{pc}$ , et à un potentiel de réduction,  $E_{pc}$ . La vitesse de balayage influe énormément sur le profil des voltampérogrammes enregistrés.

D'après l'équation de Randles-Sevcik, les courants sont proportionnels à la racine carrée de la vitesse de balayage. Par exemple, dans le cas d'une réaction de réduction:  $I_p = (2.69 * 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0^* v^\pi$  où  $I_p$  est le courant du pic anodique ou cathodique (A),  $n$  est le nombre d'électrons échangés,  $A$  est la surface de l'électrode ( $\text{cm}^2$ ),  $D_0$  est le coefficient de diffusion de la forme oxydée ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $C_0^*$  est la concentration de volume de la forme oxydée ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ) et  $v$  est la vitesse de balayage en potentiel (V/s). L'équation de Nernst permet de relier le potentiel au potentiel standard apparent et aux variations de concentration des différentes espèces, oxydées et réduites, près de la surface de l'électrode de travail:

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_0(0,t)}{C_R(0,t)}$$

où  $E_0'$  est le potentiel standard apparent (V),  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J K mol}^{-1}$ ),  $T$  est la température (K),  $F$  est la constante de Faraday ( $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $n$  est le nombre d'électrons impliqués dans la réaction, et  $C_0(0, t)$  et  $C_R(0, t)$  sont, respectivement, les concentrations à la surface de l'électrode de la forme oxydée et de la forme réduite au temps  $t$ .

La Figure 2.4.A montre l'effet de la vitesse de balayage sur le profil des voltampérogrammes enregistrés pour une électrode de platine dans une solution électrolytique en milieu aqueux contenant 4 mM  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  et 1 M  $\text{KNO}_3$  comme électrolyte support.

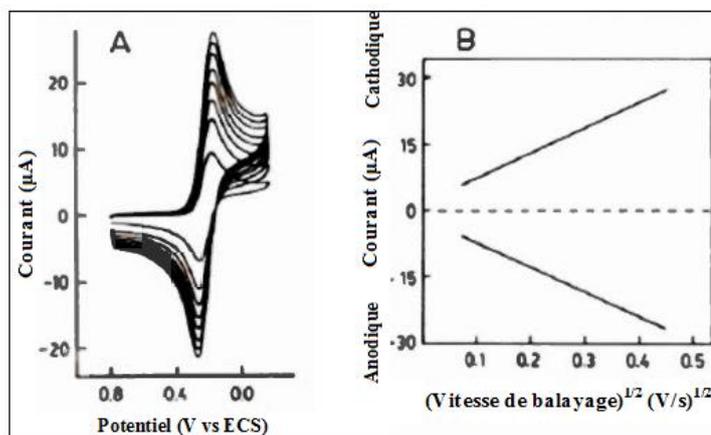
Les courants de pics anodiques,  $I_a$ , et cathodique,  $I_c$ , augmentent linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage (Figure 2.4.B), tel que prédit par l'équation de Randles-Sevcik.

À partir du graphique de la Figure 2.4.B et de l'équation de Randles-Sevcik, le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive peut être déterminé selon l'équation suivante :

$$D = \left[ \frac{\text{pente}}{(2.69 \times 10^5) n^{3/2} AC} \right]^2$$

où  $n$  est le nombre d'électrons échangés dans la réaction,  $A$  est la surface de l'électrode, et  $C$  est la concentration de l'espèce électroactive.

La plupart des systèmes ne sont pas réversibles; ces processus vont avoir une allure des voltampérogrammes cycliques différente de celle des systèmes réversibles. Un système réversible présentera un  $\Delta E_p$  (différence entre les potentiels de pics anodique et cathodique, respectivement,  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$ ) indépendant de la vitesse de balayage, mais qui sera inversement proportionnel au nombre d'électrons échangés.



**Figure 2.4 :** (A) Voltampérogramme cyclique sur une électrode de platine immergée dans une solution aqueuse contenant 4 mM  $K_3Fe(CN)_6$  et 1 M  $KNO_3$ , à diverses vitesses de balayage (20, 50, 75, 100, 125, 150, 175 et 200 m V /s); (B) variation des courants de pics anodique et cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage [27].

Dans un processus réversible, les deux espèces redox échangent rapidement des électrons avec l'électrode de travail. Dans ce cas, le rapport des courants anodique et cathodique est égal à 1. Pour un système quasi-réversible, le  $\Delta E_p$  se situe entre 60 mV et environ 300 mV, et cette valeur dépend de la vitesse de balayage en potentiel. Ces valeurs ne sont pas applicables pour un système irréversible.

Dans le cas d'un système réversible, le potentiel d'équilibre du couple redox, appelé potentiel standard apparent ( $E^{0'}$ ) ou potentiel formel, est exprimé par l'équation suivante:

$$E^{0'} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$$

Dans ce travail, la voltampérométrie cyclique a été aussi employée pour déterminer le facteur de rugosité et évaluer la surface réelle des électrodes semi-conductrices et électrodes composites. Pour ce faire, des voltampérogrammes ont été enregistrés à différentes vitesses de balayage dans la zone de potentiel où le courant est idéalement capacitif, c'est-à-dire dans la zone où le courant faradique est plutôt faible. La méthode consiste à caractériser la double couche électrique (Helmholtz). Le courant capacitif est déterminé pour un potentiel donné, généralement au milieu de la fenêtre utilisée (d'environ 50 à 100 m V), pour chacune des vitesses de balayage employées.

La variation du courant capacitif ( $I_{\text{Cap.}}$ ) avec la vitesse de balayage ( $v$ ) est linéaire, selon l'équation suivante :

$$I_{\text{Cap}} = C_H \times v$$

où  $C_H$  représente la capacité de la double couche de Helmholtz (F). À partir de la pente de la droite  $I_{\text{cap}} = f(v)$ , il est possible de déterminer la valeur de  $C_H$ . Selon la littérature, cette valeur se situe, pour une surface de matériau semi-conducteur lisse, entre 20 et 40  $\mu\text{F cm}^{-2}$  [28]. Le facteur de rugosité ( $F_R$ ) est alors donné par l'Équation:

$$F_R = \frac{C_H [\mu\text{F}]}{40[\mu\text{Fcm}^{-2}] \times A[\text{cm}^2]}$$

où  $A$  est la surface géométrique de l'électrode. La surface réelle de l'électrode ( $A_{\text{réelle}}$ ) est alors déterminée à l'aide de l'Équation:

$$A_{\text{réelle}} = A \times F_R$$

Les mesures de voltampérométrie cyclique ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat de Type PAR 2273 (Oak Ridge, TN, USA) contrôlé par les logiciels d'acquisition et de traitement de données Power Suite. Le potentiel électrochimique  $E(t)$  d'une électrode est contrôlé avec une vitesse  $v$  entre deux bornes définies par l'utilisateur, selon l'équation :

$$E(t) = E_0 \pm vt$$

Avec :

- $E(t)$  : le potentiel de l'électrode de travail à l'instant  $t$  (V).
- $E_0$  : le potentiel à circuit ouvert de l'électrode (V).
- $t$  : le temps (s).
- $v$  : la vitesse de balayage en potentiel ( $\text{V.s}^{-1}$ ).

L'intensité du courant  $I(t)$  généré par les phénomènes électrochimiques mis en jeu est alors tracée en fonction du potentiel appliqué.

## 2.2. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

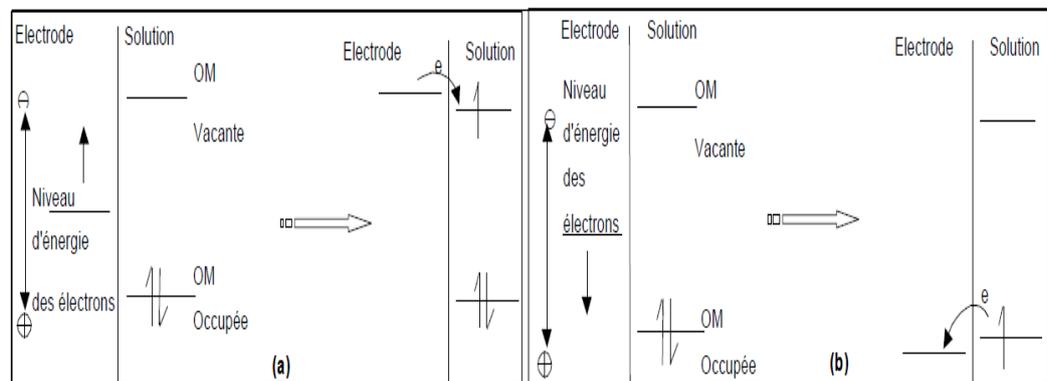
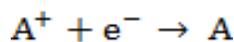
La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une technique adaptée à l'étude des batteries où de nombreuses réactions électrochimiques ont lieu. Elle permet d'observer les réactions limitantes comme à l'interface le transfert de charge. De nombreuses études existent sur le comportement des électrodes de graphite dans les piles Graphite/Lithium. Les mesures ont lieu dans des cellules à 2, voire 3 électrodes. L'assemblage d'une cellule à 2 électrodes est simple mais l'analyse des résultats est assez compliquée, à cause de la superposition des phénomènes sur les deux électrodes [29]. Une cellule à 3 électrodes permettrait en revanche de mieux séparer les contributions de chacune des électrodes à condition d'avoir une électrode de référence stable et d'une cellule électrochimique fiable [30,31].

### 2.2.1. Théorie

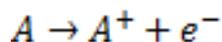
En électrochimie on s'intéresse souvent aux processus et aux facteurs qui influencent le transport de charges à travers l'interface entre phases distinctes chimiquement (électrodes et électrolytes). Le plus souvent l'une des deux phases de part et d'autre de l'interface étudiée est un électrolyte dans lequel les charges sont transportées par le mouvement des ions. La deuxième phase est une électrode, c'est à dire une phase dans laquelle le transport des charges a lieu par le mouvement d'électrons. Dans le cadre de ce travail, nous nous intéressons à l'interface électrode/électrolyte.

### 2.2.2. Réaction d'oxydoréduction à l'interface métal/solution [32]

Expérimentalement, le contrôle du potentiel de l'électrode indicatrice est équivalent à contrôler l'énergie des électrons dans l'électrode. En portant cette électrode à des potentiels plus négatifs, l'énergie des électrons est accrue et ils peuvent éventuellement atteindre un niveau d'énergie suffisant pour occuper des positions (orbitales) vacantes des espèces présentes dans l'électrolyte. Lorsqu'il en est ainsi, un flux d'électrons (courant de réduction) circule de l'électrode vers la solution (Figure 2.5. (a)) :



**Figure 2.5 :** Représentation de la réduction (a) et de l'oxydation (b) d'une espèce A en solution. Inversement on peut diminuer l'énergie des électrons en imposant un potentiel plus positif, et il peut en résulter que des électrons des solutés résidant dans l'électrolyte l'électrode peuvent être transférés sur l'électrode. Leur flux, de la solution vers l'électrode, est un courant d'oxydation (Figure 2.5. (b)) :



Les orbitales moléculaires (OM) de l'espèce A qui sont représentées sur le schéma sont l'OM occupée la plus haute et l'OM vacante la plus basse. Les potentiels

critiques auxquels ces processus se produisent sont liés au potentiel normal,  $E_0$ , des substances chimiques considérées.

### 2.2.3. Interface métal/solution [33,34]

Lorsqu'un métal est placé en contact d'un électrolyte, une interface électrique est immédiatement formée. La zone de l'interface métal/solution où existent les espèces chargées est appelée la double couche électrique.

A un potentiel donné l'interface électrode/solution est caractérisée par une capacité de double couche. Le côté de la double couche situé dans la solution est constitué de plusieurs couches. Celle qui est le plus proche de l'électrode est appelée la couche d'Helmholtz. Elle contient les molécules de solvant et certaines espèces (ions ou molécules) qui sont spécifiquement adsorbées.

Le lieu des centres électriques des ions spécifiquement adsorbés est appelé plan interne d'Helmholtz (PIH), situé à une distance  $x_1$  de l'électrode. Les ions solvatés ne peuvent s'approcher du métal qu'à une distance au plus égale à  $x_2$ ; le lieu des centres des ions solvates est appelé plan externe d'Helmholtz (PEH). L'interaction des ions solvatés avec le métal chargé met en jeu uniquement des forces électrostatiques à grande distance. Ces ions sont dits non spécifiquement adsorbés. En raison de l'agitation thermique dans la solution, les ions non spécifiquement adsorbés sont situés dans une région appelée une couche de diffusion, qui s'étend du PEH au sein de la solution.

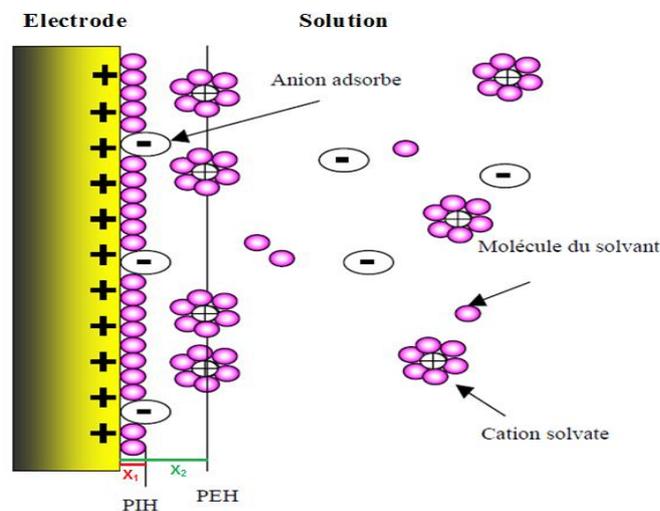


Figure 2.6 : Modèle proposé pour la double couche à l'interface métal/solution.

### 2.2.4. Définition et principe d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance repose sur la mesure de la résultante d'une fonction de transfert suite à une perturbation volontaire du système électrochimique étudié.

Ce système peut être considéré comme étant une « boîte noire » qui réagit en émettant un signal  $y(t)$  quand il est soumis à une perturbation  $x(t)$ . Les deux signaux  $x(t)$  et  $y(t)$  sont reliés par une fonction de transfert  $H(t, \omega)$  telle que :

$$Y(\omega) = H(\omega) \times X(\omega)$$

$X(\omega)$  et  $Y(\omega)$  sont respectivement les transformées de Fourier de  $x(t)$  et  $y(t)$ . Classiquement, la perturbation imposée est sinusoïdale. Le signal appliqué est donc de la forme  $x(t) = A \sin(\omega t)$  et la réponse du système est  $y(t) = B \sin(\omega t + \Phi)$  avec une fréquence  $f$ , une pulsation  $\omega = 2\pi f$  et un déphasage  $\Phi$ . L'impédance électrochimique se définit comme étant un nombre complexe résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)}$$

Où en mode potentiostatique,  $\Delta E(\omega)$  est la perturbation imposée à un potentiel choisi  $E_0$  et  $\Delta I(\omega)$  est la réponse en courant du système étudié avec une composante continue  $I_0$ .

L'impédance  $Z(\omega)$  est un nombre complexe qui peut être écrit sous deux formes équivalentes :

$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\Phi(\omega)}$  ou  $Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega)$  avec  $j^2 = -1$ .  $|Z|$  étant les modules de l'impédance,  $Z_r$  la partie réelle et  $Z_{im}$  la partie imaginaire. Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$|Z|^2 = Z_r^2 + Z_j^2 \quad \text{et} \quad \Phi = \arctan \frac{Z_j}{Z_r} \quad \text{et} \quad Z_r = |Z| \cos \Phi \quad Z_j = |Z| \sin \Phi$$

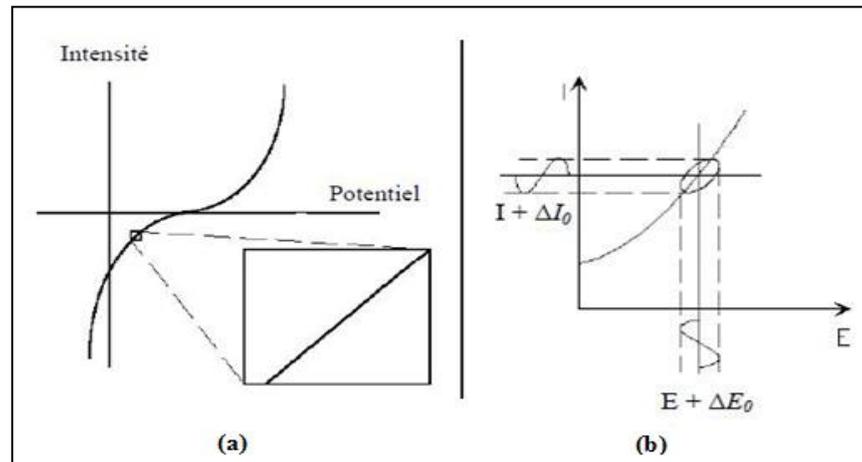
Les systèmes électrochimiques sont en général des systèmes non linéaires, car doubler le potentiel n'induit pas nécessairement le doublement du courant. Toutefois, l'analyse de l'impédance ne peut être réalisée que sur des systèmes linéaires. La Figure 2.7.(a) montre comment un système électrochimique peut être pseudo-linéaire. Lorsque l'on s'intéresse à une portion suffisamment petite d'une courbe intensité-potentiel, celle-ci semble être linéaire.

Ainsi, la mesure se fait normalement en imposant une faible amplitude d'excitation  $\Delta E_0$  (1 à 10 mV) pour que la réponse de la cellule soit pseudo-linéaire autour d'un point de fonctionnement. Ainsi, dans un système linéaire (pseudo-linéaire), la réponse à l'excitation est un courant d'intensité sinusoïdale  $\Delta I(t)$  (de même fréquence, décalée en phase d'un angle  $\Phi$ ) qui traverse l'ensemble de la cellule électrochimique :  $\Delta I(t) = \Delta I_0 \cos(\omega t + \Phi)$ . La Figure 2.7.(b) représente le principe de la mesure. Il est important de signaler que ce type de mesure ne peut se faire que dans les conditions où la composante continue  $I_0$  du courant est stationnaire ( $I$  constant ou nul).

L'impédance ainsi mesurée correspond alors à la somme des impédances de l'électrode de travail, son interface avec l'électrolyte et la chute ohmique entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

Deux types de mesures d'impédance sont envisageables pour l'étude du comportement électrochimique d'une (des) électrode(s) d'un générateur électrochimique, le type de mesure est cependant dépendant de l'équipement et du logiciel utilisés [35] :

1. Mesure à courant nul au potentiel d'abandon après passage d'une certaine quantité d'électricité à un courant constant [36] ou à un potentiel imposé [35].
2. Mesure à courant imposé en cours de cyclage du générateur, pour différents temps de cyclage [36, 37] et mesure en cours de décharge du générateur sur une charge extérieure (résistance) constante [37, 38].



**Figure 2.7 :** Principe de la mesure d'impédance (a) Courbe intensité-potentiel montrant la zone de pseudo-linéarité (b) Relation entre la perturbation en tension sur la réponse en intensité.

### 2.2.5. Représentation des données [39]

L'expression de  $Z$  est composée d'une partie réelle et d'une partie imaginaire. Deux types de représentations existent :

- le diagramme de Nyquist où la partie imaginaire est représentée en fonction de la partie réelle dans un repère orthonormé. Chaque point correspond à l'impédance pour une fréquence donnée. Cependant cette dernière n'est pas directement lisible sur le diagramme, il est donc indispensable de reporter certaines fréquences caractéristiques pour disposer de toutes les informations.
- le graphe de Bode consiste à reporter le module de l'impédance

$$|\bar{Z}| = \frac{\Delta E_0}{\Delta I_0} = \sqrt{Z_r^2 + Z_{im}^2}$$

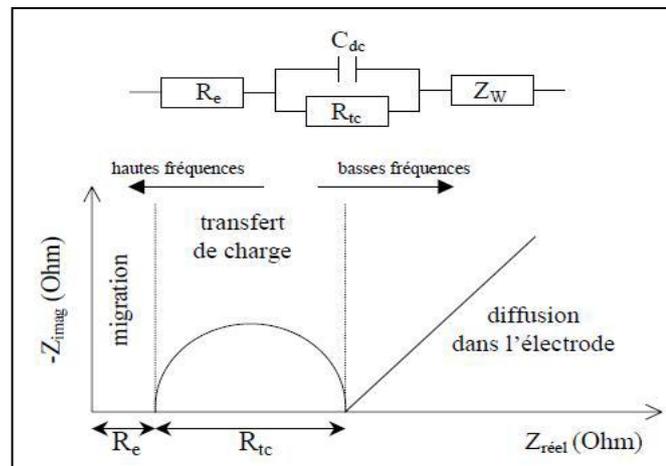
et l'argument  $\Phi$  en fonction du logarithme de la fréquence.

- **Représentation idéale d'une interface électrode/électrolyte**

Une interface électrode/électrolyte se caractérise par les différents processus d'une réaction électrochimique qui y prennent place, comme le transfert électronique et

le transfert de matière. En considérant un modèle idéalisé d'une interface électrode/électrolyte où l'on tient compte de la migration des espèces ioniques au sein de l'électrolyte, de la réaction de transfert de charge à l'électrode et d'une diffusion semi-infinie des espèces dans le matériau d'électrode, sa représentation sous forme d'un circuit électrique et d'un diagramme de Nyquist est visible sur la Figure 2.8.

$R_e$  représente la résistance de l'électrolyte,  $R_{tc}$  la résistance de transfert de charge associée à la capacité de double couche  $C_{dc}$  et  $Z_w$  l'impédance de diffusion semi-infinie dans l'électrode nommée impédance de Warburg qui est caractérisée par une droite inclinée à  $45^\circ$  aux basses fréquences et qui est modélisable par un CPE (Elément à Phase Constante qui caractérise l'écart à l'idéalité dans une électrode poreuse) dont  $n = 0.5$ .



**Figure 2.8 :** Représentation d'une interface électrode/électrolyte idéale comportant une étape de transfert électronique et deux de transport de matière (migration et diffusion) [39].

### 2.3. Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie consiste à mesurer la variation du potentiel en fonction du temps à un courant imposé. Lorsque le courant global imposé est nul, la courbe obtenue représente l'évolution du potentiel de corrosion spontané en fonction du temps. Le potentiel comporte, dans ce cas, plusieurs dénominations selon les auteurs : potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), potentiel d'abandon ( $E_{ab}$ ) ou encore potentiel en circuit ouvert ( $E_{co}$ ). En chronopotentiométrie, le suivi de l'évolution du potentiel permet d'identifier les phénomènes de dissolution/passivation qui se produisent à l'électrode. En effet, si la réaction de dissolution de l'électrode conduit à la formation d'un film superficiel qui entrave la réaction de dissolution plus que la réaction cathodique,  $E_{corr}$  deviendra plus positif. En revanche, un film peu stable dans le milieu, qui se dissout, entraînera une baisse du potentiel de corrosion.

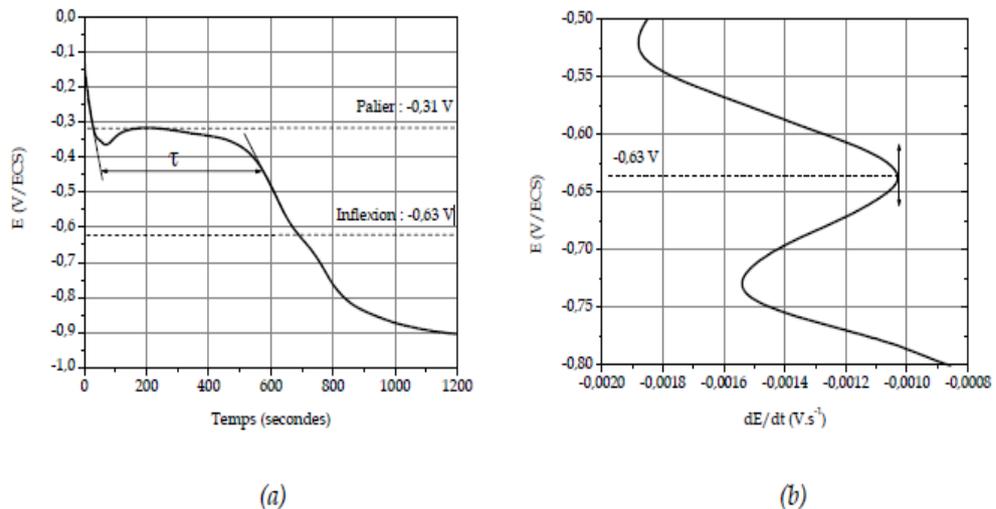
La chronopotentiométrie à courant imposé a été utilisée pour la réduction du film formé par différentes voies à la surface du bronze. Le passage d'un courant entraîne la réduction des espèces électroactives se situant à la surface, voire au

voisinage, de l'électrode. Le système se trouve alors porté à un potentiel dont la valeur est caractéristique du couple oxydo-réducteur considéré.

La courbe chronopotentiométrique présente alors un palier (Figure 2.9.(a)). Lorsque la totalité de l'espèce est réduite, le potentiel change rapidement, devenant plus cathodique, de sorte que la réduction d'une seconde espèce électroactive puisse se produire. Le temps qui s'écoule entre l'instant où l'on impose le courant  $i$  et celui où le potentiel varie brusquement est nommé temps de transition et noté  $\tau$ . Cette valeur correspond à la longueur du palier et est proportionnelle à la quantité de matière réduite.

Un temps  $\tau$  bref se manifeste par une inflexion sur la courbe  $E = f(t)$ . Il est, dans ce cas, difficile d'évaluer et d'attribuer un potentiel à la réduction d'une espèce. Il est alors nécessaire de tracer la dérivée de la courbe  $E = f(t)$  ( $dE/dt$ ) (Figure 2.9.(b)).

L'attribution d'un potentiel à la réduction d'une espèce est rendue possible par la réduction, au préalable, d'oxydes.



**Figure 2.9 :** (a) : Exemple d'une courbe chronopotentiométrique de réduction  $E = f(t)$  du Cu7Sn ( $E_{\text{imposé}} = -0,02$  V/ECS durant 5 minutes,  $\omega = 0$  tours.min<sup>-1</sup>) qui présente un palier et une inflexion. (b) : Dérivée  $E = f(dE/dt)$  qui permet d'attribuer une valeur de potentiel à l'inflexion.

En appliquant la loi de Faraday, le produit  $i \cdot \tau$  correspond à la charge  $Q_c$  engagée dans le processus de réduction et est donc proportionnel à la quantité d'oxyde(s) réduite. Les charges utilisées lors des processus d'oxydation  $Q_a$  et de réduction peuvent être comparées. Ainsi,

- si  $Q_a / Q_c > 1$ , la totalité des espèces oxydées n'est pas réduite. Dans ce cas, il est possible qu'une partie du film se soit décrochée de la surface de l'électrode ou que le film n'ait pas totalement été réduit.

- si  $Q_a / Q_c < 1$ , la quantité d'espèces réduite est supérieure à celle oxydée.

Deux hypothèses peuvent l'expliquer : soit, un oxyde natif est présent à la surface de l'électrode avant oxydation, soit, des espèces de l'électrolyte se réduisent.

Ces cas ne devraient a priori pas se présenter puisque, d'une part, une attention particulière à la mise au point d'une préparation de surface adaptée a été portée et, d'autre part, une absence d'activité de l'électrolyte dans le domaine de potentiel étudié a été constatée.

- si  $Q_a / Q_c = 1$ , la totalité des espèces formées au cours de la phase d'oxydation est réduite.

#### **2.4. Caractérisation morphologique : Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage est une méthode expérimentale d'observation directe des particules de graphite et des dépôts résultants de la dégradation de l'électrolyte.

❖ Principe de la Microscopie Electronique à Balayage

Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon qui génère en retour des électrons secondaires et rétrodiffusés, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons. A chaque point d'impact correspond alors un courant électrique dont l'intensité dépend de la nature de l'échantillon émetteur d'électrons.

L'enregistrement simultané de ces électrons permet la formation d'une image représentative de la topographie de surface de l'échantillon (électrons secondaires) et de la répartition des éléments (contraste de profondeur, avec les électrons rétrodiffusés).

Il est ainsi possible, en balayant l'échantillon avec le faisceau, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

Nous avons utilisé un microscope électronique à balayage dont la tension d'accélération de travail peut atteindre 20 KV. Pour observer un contraste entre notre échantillon conducteur de graphite et les dépôts de SEI, nous avons travaillé dans une gamme de tension comprise entre 7 et 10 KV.

### **3. Conclusion**

Ce chapitre a décrit les montages expérimentale qui on a utilisée presque dans toutes les expériences ainsi les caractéristique électrochimique voltamétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance qui on a poursuit par la modèlisation, cette phénomène a été expliqué par détaille dans le chapitre III.

On a terminé ce chapitre par les caractérisations morphologiques et chimiques.

## ***Chapitre III:Electrogreffage sur le graphite***

Récemment, des procédures électrochimiques de modification de surfaces carbonées ou métalliques ont été appliquées à la préparation et au contrôle de la réactivité de surfaces redox, dédiées au développement d'électrodes hybrides [40,41]. Le principal avantage de ces procédures est de permettre l'immobilisation permanente covalente d'une large variété de fonctions chimiques et de moduler les propriétés électrochimiques des surfaces redox préparées [42].

Par activation électrochimique, la modification par l'immobilisation covalente des groupements fonctionnels de substrats est le plus souvent obtenue par attaque d'une espèce radicalaire électrogénérée [43,44]. Le greffage est favorisé lorsque la cinétique de formation du radical est suffisamment rapide pour que ce dernier soit produit au voisinage de l'électrode et puisse réagir avec la surface. Par voie oxydante, les amines [45,46], les carboxylates [47], les alcools [48] et les hydrazines [49] peuvent être immobilisés sur la surface. Par voie réductrice, l'utilisation de composés vinyliques [50], de sels d'aryldiazonium [51], de sels d'aryliodonium [52] et de dérivés halogénés est rapportée [53,54].

En général, l'espèce radicalaire est électrogénérée à potentiel imposé ou par voltammétrie cyclique, en variant le potentiel d'électrode. Dans tous les cas, une diminution rapide du courant est observée, correspondant à la passivation de l'électrode par greffage des molécules.

Les travaux présentés dans ce chapitre ont pour objectifs d'étudier et de comprendre les mécanismes de greffage que nous avons utilisé ainsi que le comportement des couches greffées vis-à-vis de différents facteurs. Le mécanisme de greffage radicalaire ainsi que les facteurs influençant cette réaction ont déjà fait l'objet d'études dans plusieurs publications.

1. Expérimental

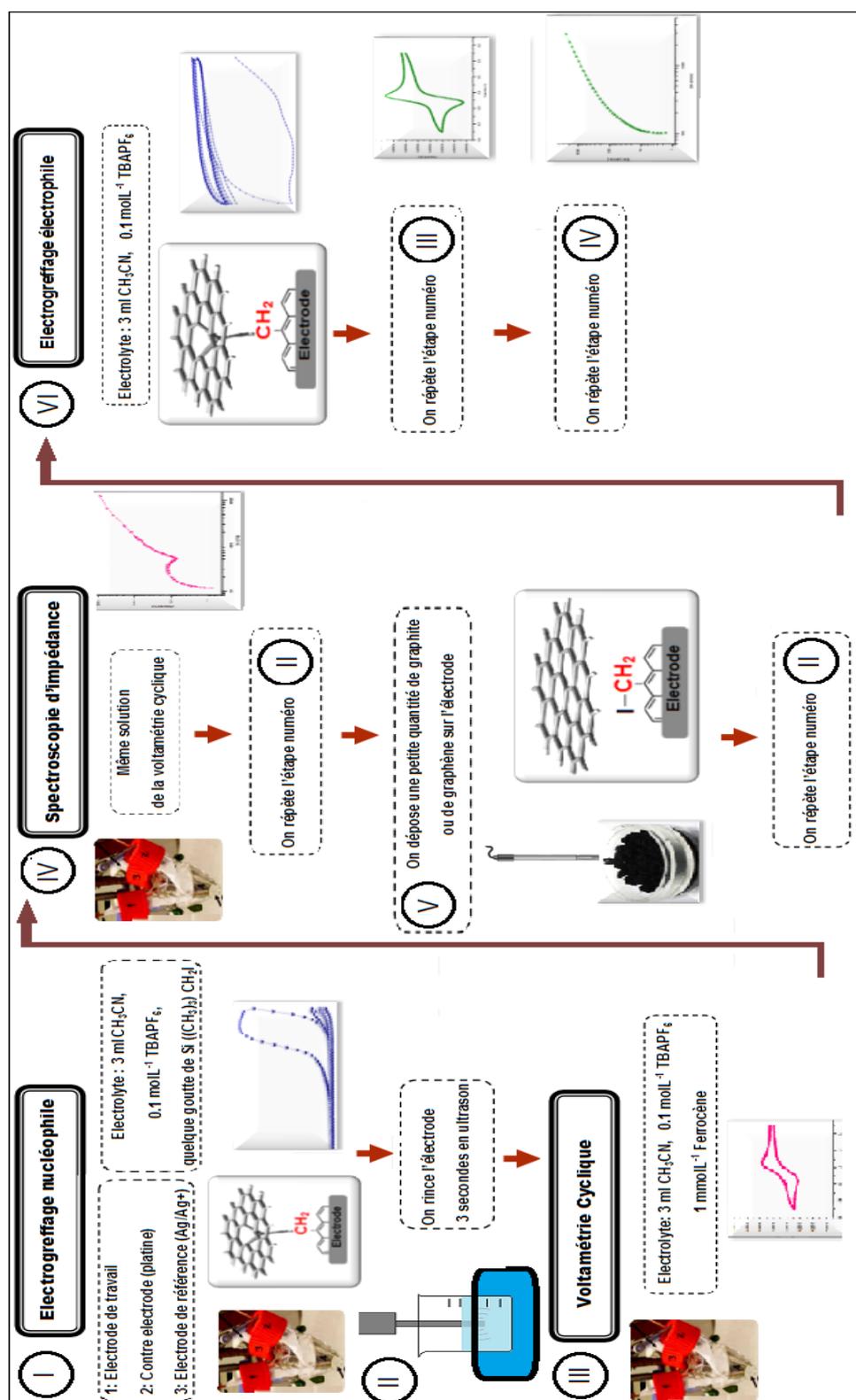


Figure 3.1 : Schéma représentative des étapes expérimentales de la fonctionnalisation de couches de Matériaux carbonées séparées par les lieurs CH<sub>2</sub>.

## **2. Résultats et discussion**

### **2.1. Exfoliation de graphite**

Le graphite, étant un matériau conducteur, a traditionnellement été utilisé comme une électrode dans des batteries et d'autres dispositifs électrochimiques [55]. En plus de sa fonction d'électrode inerte, des procédés électrochimiques ont été utilisés pour former des composés d'intercalation de graphite et, plus récemment, pour exfolier le graphite en graphène à quelques couches. Plus important encore, les capacités étendues de fonctionnalisation et de modification électrochimiques permettent la synthèse facile du graphène fonctionnel et de ses nanohybrides à valeur ajoutée. Un petit récapitulatif qui suit examine le progrès récent dans l'exfoliation électrochimique du graphène à partir du graphite. L'attention est accordée non seulement à la production de feuilles de graphène pures / vierges, mais aussi à la production de graphène fonctionnalisé.

### **2.2. Exfoliation électrochimique du graphite**

L'exfoliation assistée électrochimiquement du graphite consiste en l'application d'un potentiel cathodique ou anodique à une électrode de travail en graphite dans des électrolytes aqueux ou organiques. Une seconde électrode en Pt est généralement utilisée dans un système électrochimique à deux électrodes tandis que des électrodes en Pt et de référence (par exemple Ag / AgCl, SCE, etc.) sont utilisées dans un système électrochimique à trois électrodes standard.

L'utilisation du potentiel positif (anodique) facilite l'intercalation des anions négatifs dans les couches de graphite. Il en résulte une expansion progressive du graphite conduisant à une exfoliation successive pour former des flocons de graphène. Un des inconvénients de cette méthode est l'introduction d'une quantité importante de fonctionnalités d'oxygène dans le matériau de graphène produit avec des conséquences sur ses propriétés électriques. D'un autre côté, un potentiel négatif (cathodique) entraîne l'intercalation des ions positifs de l'électrolyte vers les couches de graphite, suivi d'une expansion et d'une exfoliation. En général, cette approche un peu plus lente par rapport à l'exfoliation anodique. Cependant, l'exfoliation cathodique produit des flocons de graphène de meilleure qualité. Certaines méthodes combinent à la fois les potentiels anodique et cathodique, dans lesquels le potentiel initial est appliqué pour conduire l'intercalation tandis que le potentiel inverse est utilisé pour faciliter l'exfoliation (Figure 3.2).

L'exfoliation est précédée par l'intercalation des ions entre les couches du graphite et ce processus nous intéresse en premier lieu.

L'utilisation de méthodes électrochimiques pour intercaler des ions et des composés à l'intérieur des couches de graphite a été démontrée il y a plus de trente ans (1980) lorsque des composés d'intercalation de graphite étaient préparés avec des ions  $\text{Li}^+$  [56],

des ions  $F^-$  [57,58], des ions  $Ni^{2+}$  [59] ou de l'acide sulfurique [60] dans des solvants aqueux ou organiques.

A cause de l'assemblage des plusieurs couche très fines de graphite dans un seul frôlement manuelle de graphite sur notre électrode qui empêche la séparation entre les couches qui reliés par les séparateurs  $CH_2-$  et atténuer les molécules chloranil lors de la voltamétrie cyclique d'atteindre la surface d'électrode, pour cela on trouve l'exfoliation une solution pour réduire le nombre de couches de graphite qui ne sont pas liés par  $CH_2$  et ainsi obtenir une structure plus propre et organisées.

Dans notre cas on utilise une solution d'acétonitrile avec perchlorat de tétraméthylammonium, on appliquant un potentiel cathodique à une électrode de carbone vitreux recouverte par un assemblage de 4 couches de graphite (Figure 3.3).

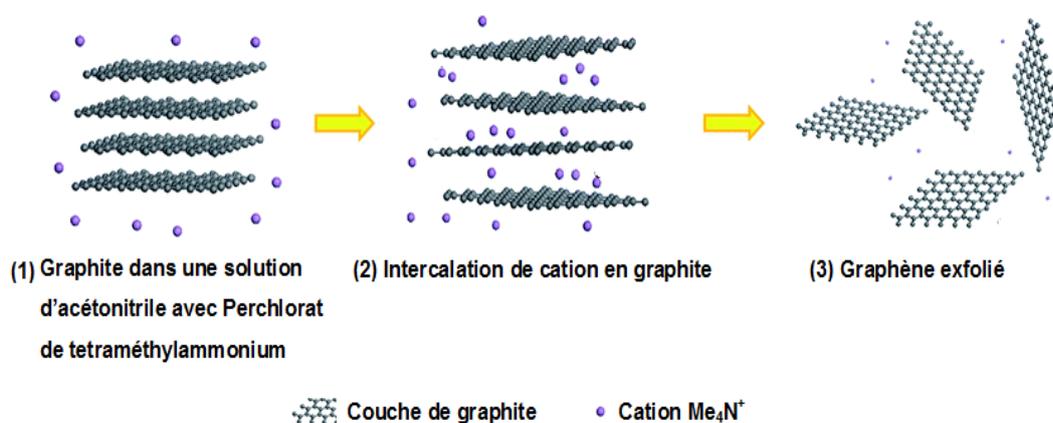


Figure 3.2 : Illustration schématique du mécanisme d'exfoliation.

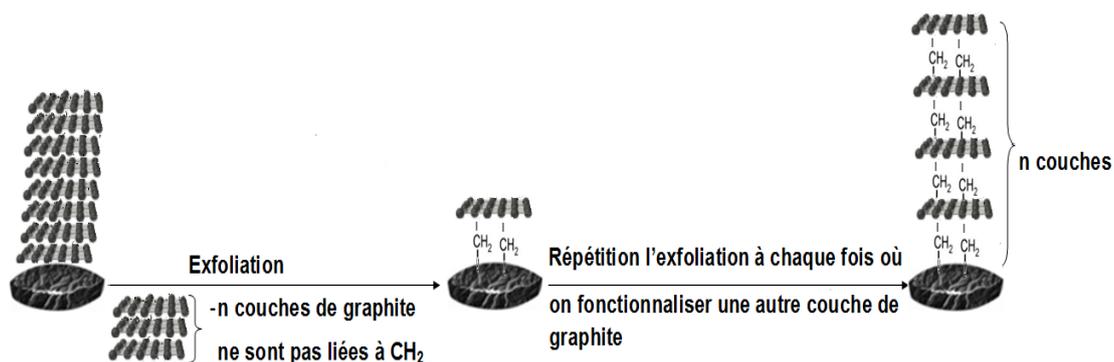
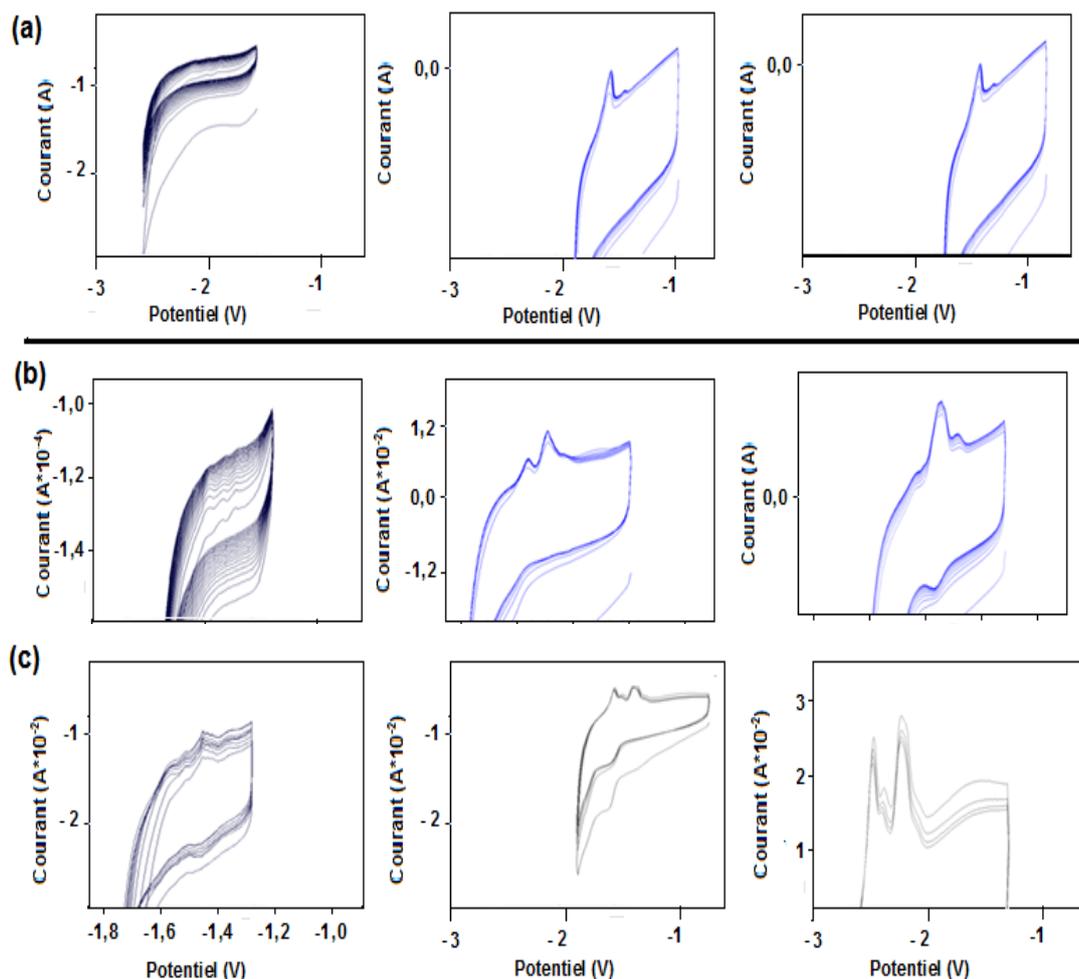


Figure 3.3 : Schéma explicatif sur le phénomène d'exfoliation pour une électrode fonctionnalisé avec n couches de graphite séparée par  $CH_2-$ .

Des pics redox ont été observés à environ -1,8 V pendant les balayages cathodiques initiaux. L'activation cathodique a produit des voltammogrammes déformés avec des pics redox plus évidents, et réversibles.

Plus important encore, les réductions se produisent de façon irréversible au début de phénomène d'exfoliation (Figure 3.4 (a)). Il est toutefois intéressant de noter que le comportement chimiquement réversible est observé après 40 minutes avec de nouveaux pics de réduction qui persistent après le balayage cathodique initial (Figure 3.4 (b), (c)).



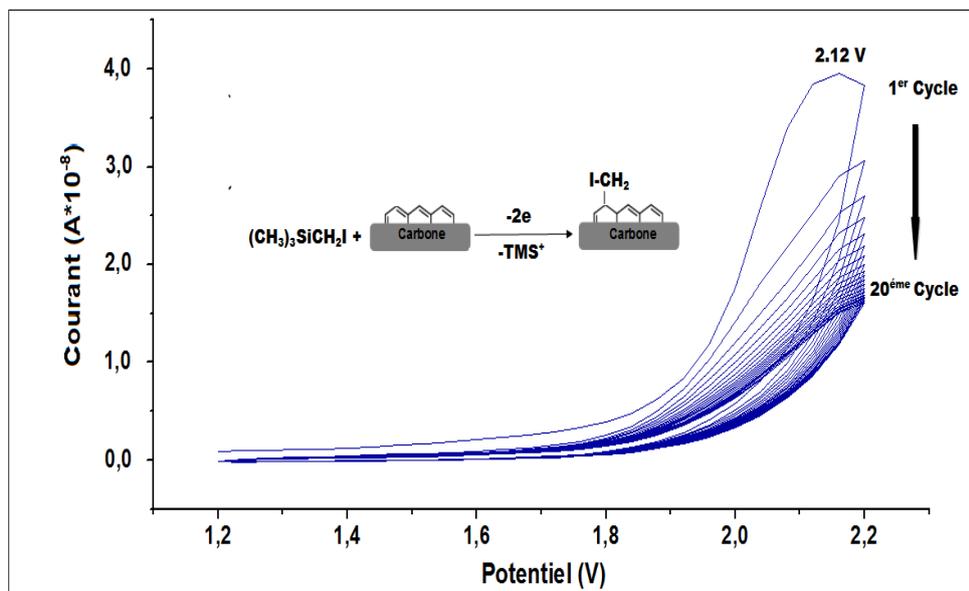
**Figure 3.4 :** Exfoliation d'une électrode de 4 couches de graphite par le cyclage cathodique dans la solution de tetraméthylammonium de Perchlorate. Les résultats obtenus après l'exfoliation pendant : (a) 15 minutes, (b) 40 minutes, (c) 1 heure.

### 2.3. Électrogreffage de graphite en utilisant iodométhyl triméthylsilane

#### 2.3.1. Electrogreffage d'iodométhyltriméthyl silane sur le graphite : Greffage électrophile

La fonctionnalisation de la surface des électrodes de carbone vitreux par des fonctions iodométhyl se fait par voie électrochimique (électrogreffage). Le processus

est fondé sur le greffage de type électrophile, avec ensuite un dépôt mécanique d'une couche de graphite pour effectuer la deuxième étape (radicalaire) du greffage. L'électrode de travail est immergée dans une solution contenant quelque goutte d'iodométhyl triméthylsilane dans l'acétonitrile 0,1 mol L<sup>-1</sup> de TBAPF<sub>6</sub>. La solution est préalablement dégazée sous le flux d'argon pendant 15 min afin d'éliminer les traces d'oxygène.



**Figure 3.5** : Voltampérogramme de l'électrogreffage anodique de l'iodométhyl triméthylsilane (6 mmol L<sup>-1</sup>) dans l'acétonitrile en présence de TBAPF<sub>6</sub> (0,1 mol L<sup>-1</sup>) sur une électrode de carbone vitreux (vitesse de balayage = 100 mV s<sup>-1</sup>), T = 298 K. Du haut en bas: 1<sup>er</sup> cycle, 2<sup>ème</sup>, 3<sup>ème</sup>, 4<sup>ème</sup> et jusqu'à 20<sup>ème</sup> cycle.

Dans un premier temps, le potentiel de l'oxydation d'iodométhyl triméthylsilane a été déterminé par voltammétrie cyclique. Le balayage du potentiel a été réalisé de 1.2 à 2.2 V à une vitesse de balayage de 100 mV s<sup>-1</sup>.

La Figure 3.5 montre un pic d'oxydation irréversible à 2.12 V. Lors des cycles suivants, on peut noter la diminution progressive du courant de pic et un déplacement du potentiel de pic vers les potentiels plus positifs.

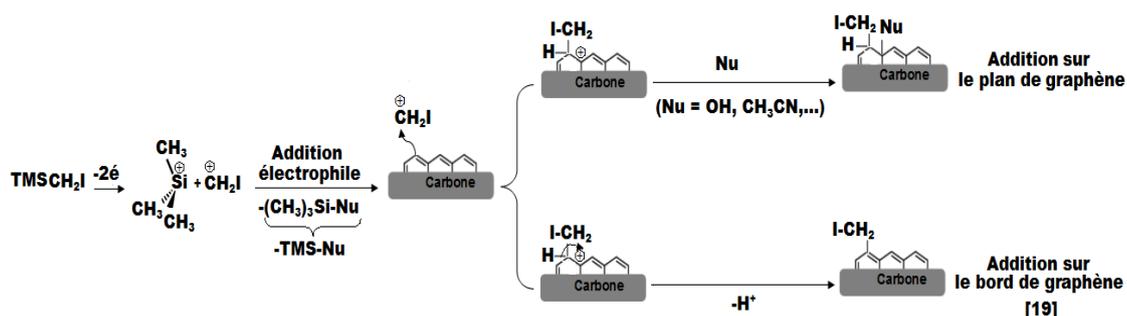
Après le 20<sup>ème</sup> cycle, la vague d'oxydation observée au 1<sup>er</sup> cycle a presque disparue. La diminution du pic d'oxydation de iodométhyl triméthylsilane avec l'augmentation du nombre de cycles de balayage de 2.12V à 2.05 V montre que le greffage conduit à la passivation d'électrode tel que proposé par Downard et al [61].

Dans toutes les autres électro-oxydations de 2<sup>ème</sup> jusqu'à 10<sup>ème</sup> couches de graphite, on remarque la même allure de courbe et le même pic d'oxydation à 2.12 V.

### 2.3.1.1. Mécanisme de greffage électrophile

Il y a deux processus qui se font en même temps, le signal qu'on observe en voltamétrie cyclique correspond plus probablement à oxydation de  $\text{TMSCH}_2\text{I}$  et partiellement contient une petite montée du courant à cause d'oxydation des sites  $\text{C}_{\text{sp}^2}$  dans le graphite. Les deux réactions peuvent contribuer au greffage du fragment  $-\text{CH}_2\text{I}$  (Figure 3.6).

#### 1<sup>er</sup> mécanisme :



#### 2<sup>ème</sup> mécanisme :

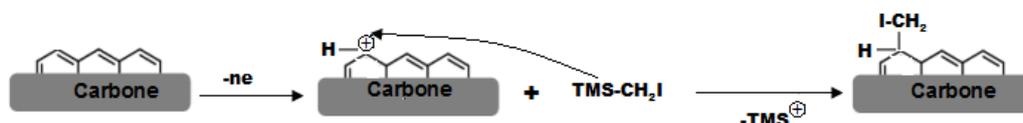


Figure 3.6 : Schéma réactionnel de deux mécanismes d'électrogreffage de groupement iodométhyl sur le graphite.

### 2.3.1.2. Calcul le charge Q du pic d'oxydation

D'après la couche de Charge en fonction de potentiel on'a :

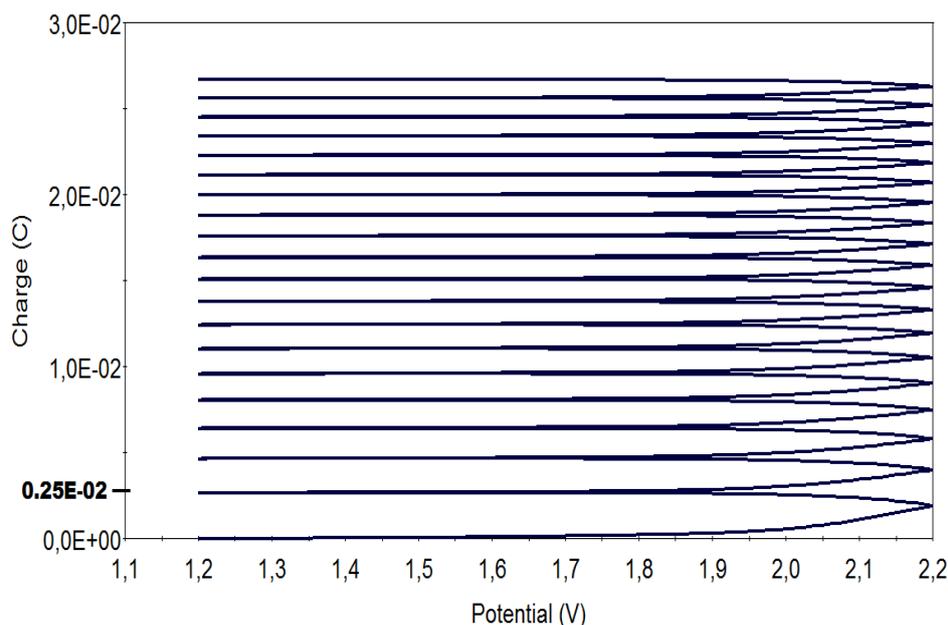
$$|\Delta Q| = 0.25 \cdot 10^{-2} \text{ C}$$

$$|e| = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$\tau = \frac{\Delta Q}{(F \times S)}$$

$$S = \pi R^2 = 3.14 \times \left(\frac{0.25}{2}\right)^2 = 0.05 \text{ cm}^2$$

$$\tau = \frac{0.25 \cdot 10^{-2}}{1.602 \cdot 10^{-19} \times 0.05 \times 6.022 \cdot 10^{23}} = 0.518 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^2$$



**Figure 3.7 :** Charge au potentiel pendant l'électrogreffage électrophile de l'iodométhyl triméthylsilane associée à la Figure 3.5.

### 2.3.2. Assemblage radicalaire de première couche du graphite : Immobilisation

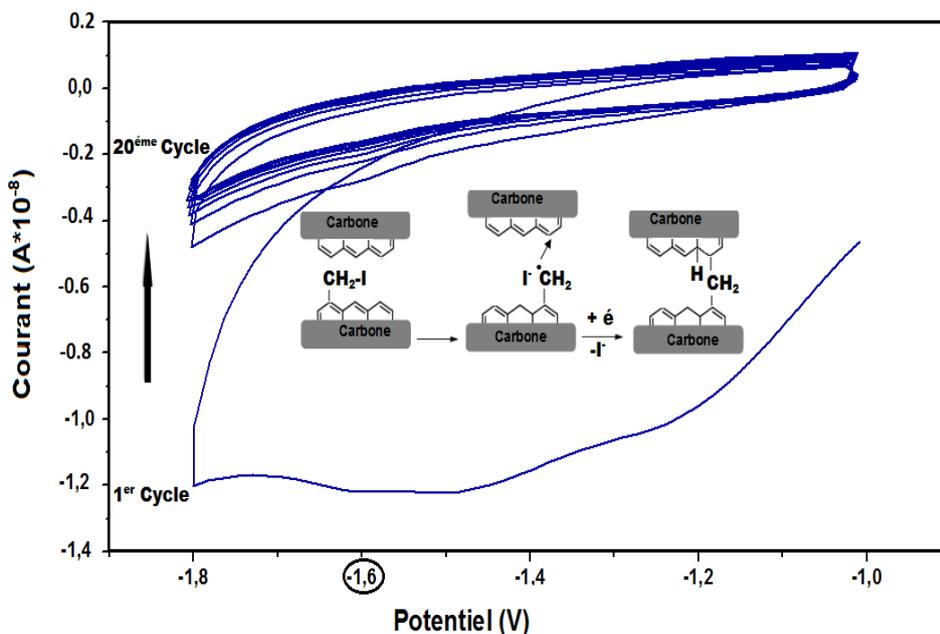
Dans un premier temps, on dépose manuellement une petite quantité de graphite sur l'électrode dont la surface est préalablement ornée par une couche de  $\text{CH}_2\text{I}$ , on l'étale par le frottement, puis on la rince à ultrasons pendant 3 minutes pour enlever l'excès de graphite déposé et on le passera à la réduction des groupements d'ancrage  $\text{CH}_2\text{I}$ .

La modification électrochimique de l'électrode est réalisée dans une solution ( $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  TBAPF<sub>6</sub>, 3 mL acétonitrile) préalablement dégazée en barbotant l'argon sec pendant 10 min.

Le greffage de cette couche a été réalisé par la réduction électrochimique avec le contrôle par la voltammétrie cyclique, qui permet de visualiser facilement le potentiel de réduction des groupements iodométhyl [62].

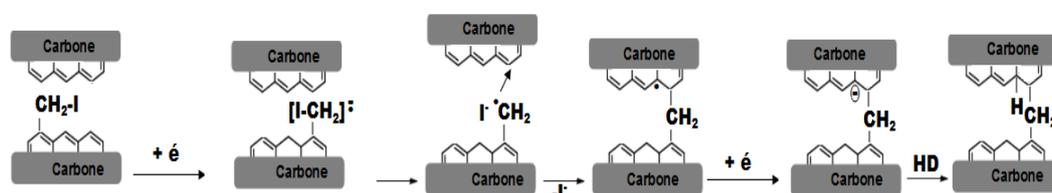
Les essais sur cette électrode ont pour objectifs de suivre et d'évaluer l'efficacité du greffage et de déterminer le potentiel de greffage. Les trois électrodes du système électrochimique sont alors plongées dans la solution.

L'électrode de travail utilisée est celle préparée comme décrit ci-dessus ( $\text{Ø} = 3 \text{ mm}$ ). La réduction des groupements iodométhyl est réalisée au cours d'une variation linéaire du potentiel à la vitesse de  $100 \text{ mV}$  par seconde, entre  $-1$  et  $-1.8 \text{ V/ECS}$ .



**Figure 3.8 :** Voltampérométrie de l'électrogreffage radicalaire d'une couche de graphène sur les espaceurs  $\text{CH}_2$ - pré-immobilisés sur l'électrode (vitesse de balayage =  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ),  $T = 298 \text{ K}$ .

### 2.3.2.1. Mécanisme de greffage nucléophile

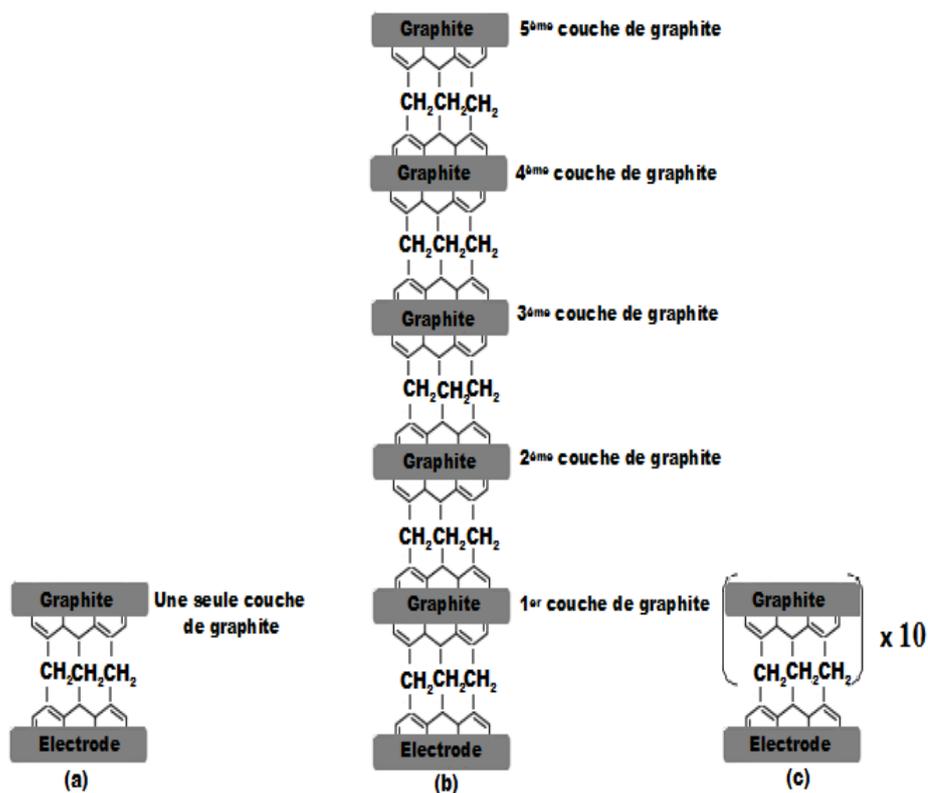


**Figure 3.9 :** Schéma réactionnel de réduction des groupements iodométhyl par voie électrochimique.

Un pic de réduction à  $E = -1.6 \text{ V}$  est visible en premier balayage (Figure 3.8) ; il a pratiquement disparu en cours de balayages suivantes. Une telle différence pourrait être due au fait que tous ces groupements  $\text{CH}_2\text{I}$  ont été réduites lors du premier cycle. Ce pic est attribué à la formation d'un radical anion qui subit une rupture de la liaison C-I pour donner un radical  $\cdot\text{CH}_2$ . Le pic observé alors correspond à la réduction des groupements iodométhyl, et à la formation du radical [63, 64], c'est donc à ce potentiel que va se produire le greffage de la couche du graphène.

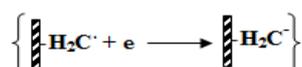
Il est à noter qu'au delà de ce pic une nouvelle réduction se produit comme le montre la vague de réduction débutant vers  $E = -1.8 \text{ V/ECS}$  sur le voltammogramme : un autre phénomène semble débiter. Il a été montré par Andrieux et al. [65] qu'une réaction correspondant à la réduction immédiate des radicaux formés en anions

devenait prédominante aux potentiels plus cathodiques. L'efficacité d'une fonctionnalisation réalisée par voltammétrie cyclique n'est pas affectée par cette réduction radical/anion.



**Figure 3.10** : Représentation schématique des couches de graphite attachées par les spaceurs CH<sub>2</sub>– sur une électrode de carbone vitreux : (a): Une seule couche de graphite, (b): 5 couches de graphite, (c): 10 couches de graphite

En effet, à partir du moment où le potentiel optimum de greffage ne dépassant pas les potentiels de réduction.



Une structure stratifiée est atteinte, et la couche greffée se construit suite au processus radicalaire (Figure 3.9). Il n'en va pas de même pour une réaction effectuée par chronoampérométrie, technique très utilisée pour obtenir des couches greffées homogènes sur des matériaux solides massifs. Un potentiel de réduction fixé à une valeur trop négative favoriserait la réduction du radical en anion.

Les anions  $\text{H}_2\text{C}^-$  formés ne sont pas actifs pour le greffage sur le graphite, il convient donc de ne pas appliquer un potentiel de réduction trop négatif pour ne pas défavoriser la réaction de greffage.

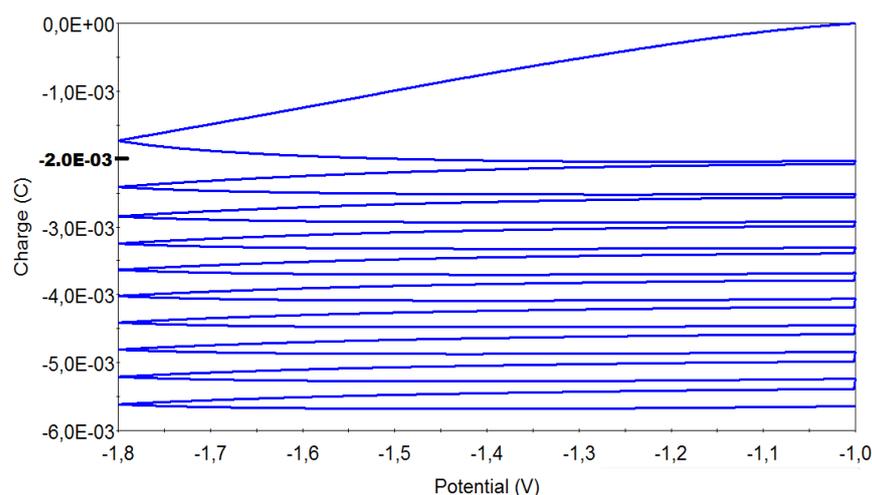
On répète le même protocole avec la même électrode pour obtenir à la fin un ensemble des couches de graphite séparé les unes des autres par les groupements  $\text{CH}_2^-$  (Figure 3.10)

### 2.3.2.2. Calcul de charge Q du pic de réduction :

$|\Delta Q| = 2 \text{ mC} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ C}$ , la charge correspondant au nombre des groupements  $\text{CH}_2\text{I}$  réduits dans le premier pic de réduction.

D'après les équations dans la partie (3.3.2.1.2) on a :

$$\tau = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{1.602 \cdot 10^{-19} \times 0.05 \times 6.022 \cdot 10^{23}} = 4.14 \cdot 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$$



**Figure 3.11** : Voltampérométrie de Charge de l'électrogreffage nucléophile de l'iodométhyl triméthylsilane associé à la figure 3.8.

## 2.4. Caractérisation électrochimique des surfaces modifiées à iodométhyl triméthylsilane

### 2.4.1. Voltamétrie cyclique après l'électrogreffage d'iodométhyl

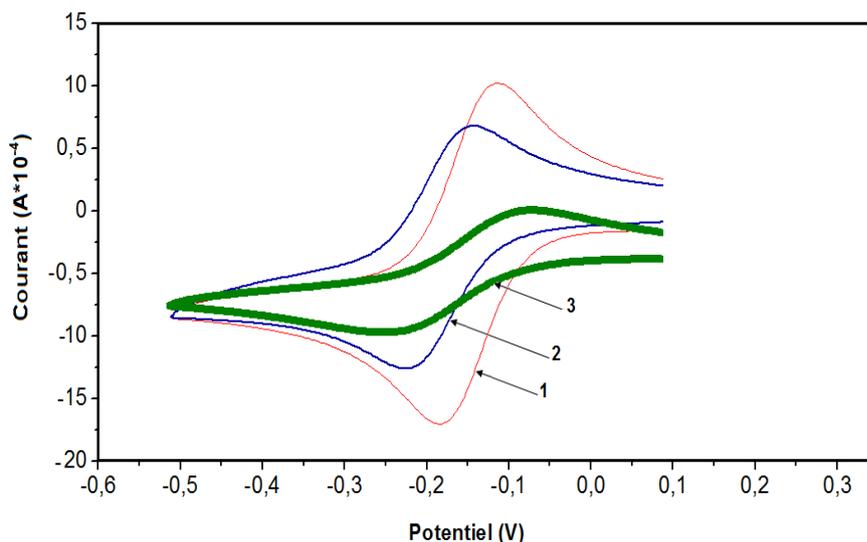
La caractérisation électrochimique se fait par voltampérométrie cyclique d'une solution à  $(1 \text{ mmol L}^{-1})$  de chloranil et  $\text{TBAPF}_6$   $(0,1 \text{ mol L}^{-1})$  dans l'acétonitrile. L'ensemble des mesures est réalisé comme décrit précédemment.

Les voltampérogrammes obtenus de l'électrode de carbone vitreux avant électrogreffage et sur des électrodes modifiées par électro-oxydation d'iodométhyl-triméthylsilane (5 et 10 fois électro-oxydation) sont montrés sur la figure 3.12.

La forme du signal voltampérométrique après l'assemblage de 5 couches d'oxydation provoque une diminution de  $i_p$  est observé probablement à cause du lissage de surface recouverte par de plaques du graphite par rapport à la surface rugueuse d'électrode originale similaire à celui tracé avant oxydation.

Cependant, on observe une remarquable variation de l'intensité après le greffage de 10 couches.

En effet, l'écart entre le potentiel du pic de réduction et le potentiel du pic de l'oxydation  $\Delta E_{(p)}$  passe de 145 mV avant modification à 212 mV après l'électrogreffage de 10 couches. La réversibilité de la réaction redox se voit donc diminuée après l'électrogreffage de l'iodométhyl. Ces résultats peuvent s'expliquer par l'augmentation de la densité des fonctions iodométhyl à la surface de l'électrode avec le nombre de cycles d'oxydation. Cette augmentation va entraîner une résistance ( $R_{TC}$ ) au transfert d'électron élevée et par conséquent, la forme du voltammogramme déformée.



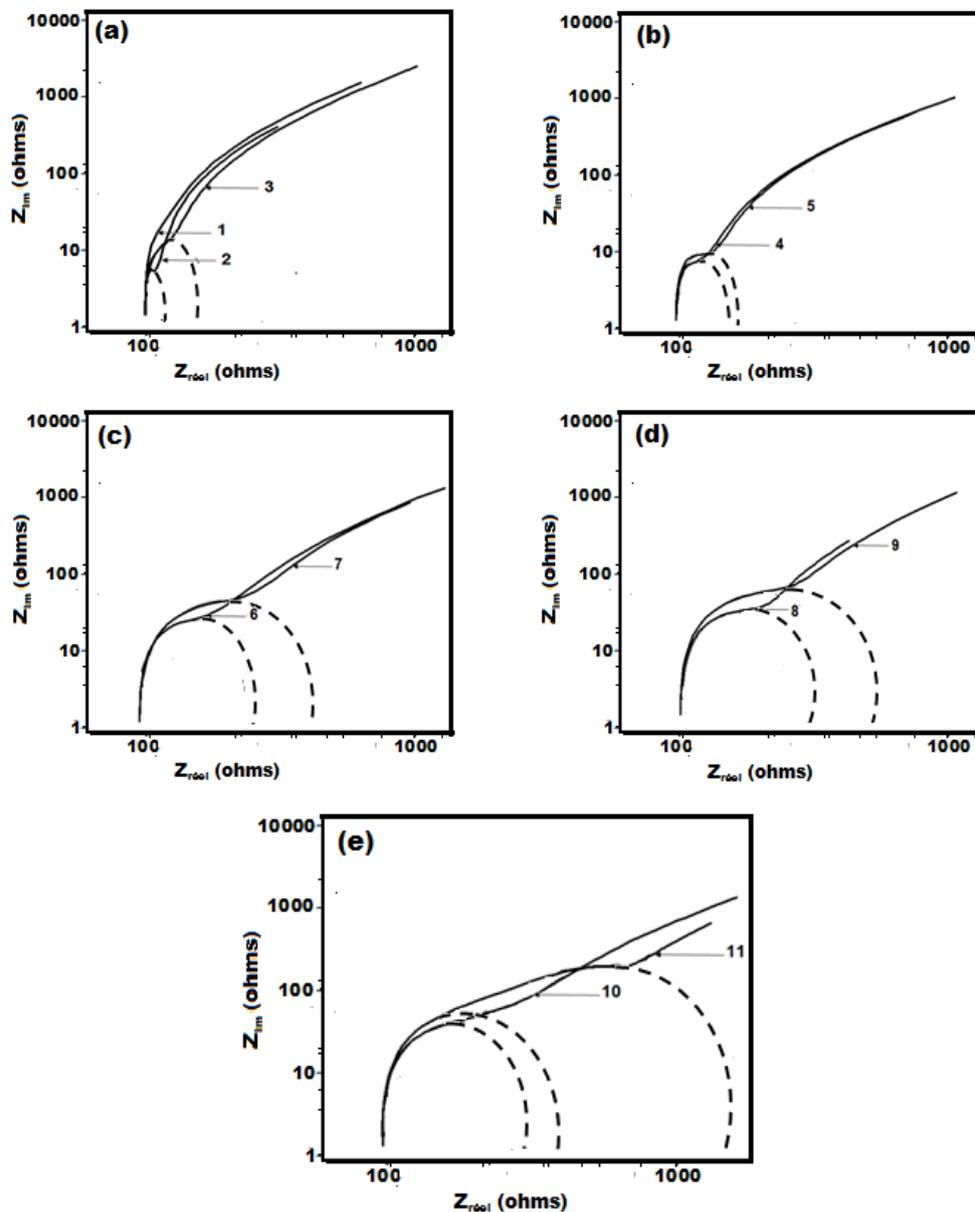
**Figure 3.12 :** Voltampérogramme de la solution d'acétonitrile de chloranil ( $1 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) sur une électrode de carbone vitreux avant électrogreffage (1), et après sa modification par 5 et 10 cycles donnant une surface ornée par les groupements  $\text{CH}_2\text{I}$  ( $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ).

#### 2.4.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

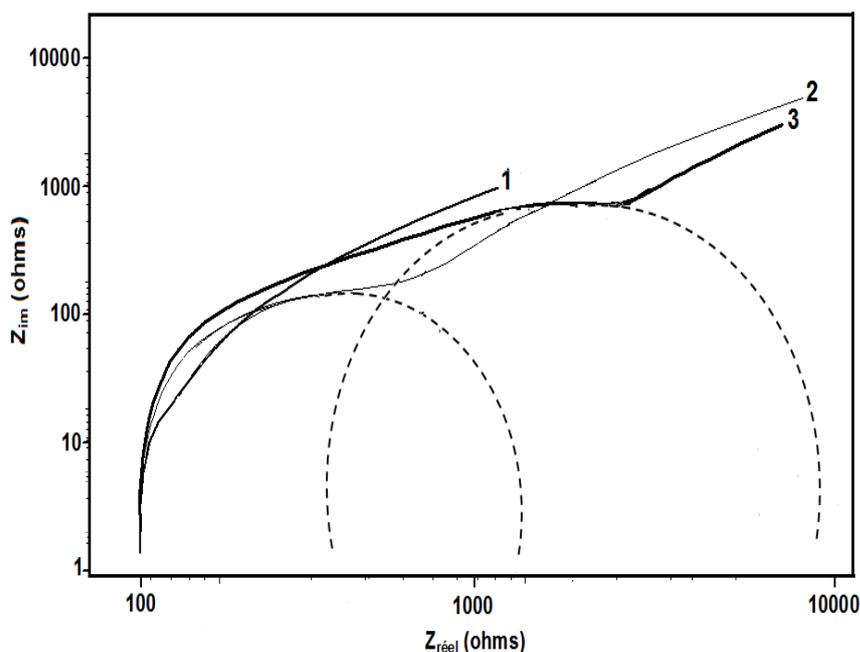
Depuis des années, la spectroscopie d'impédance électrochimique [66,67] s'est imposée comme un outil analytique puissant permettant de sonder les propriétés électriques de nombreux systèmes.

Les études théoriques de l'impédance d'électrodes modifiées permettent de comprendre les processus et les transformations chimiques associées à ces supports. La

spectroscopie d'impédance électrochimique permet d'obtenir des informations sur l'état de surface modifiée par les groupements iodométhyl greffés à la surface de l'électrode et entre les couches de graphite.



**Figure 3.13 :** Les diagrammes de Nyquist du chloranil ( $1 \text{ mmol L}^{-1}$ ) sur une électrode de graphite sans modification (Courbe (a) :1) et pour une électrode passée consécutivement par 2 à 11 cycles donnant une surface ornée des groupements  $\text{CH}_2\text{I}$  (Courbe (a) : 2, 3/ (b) : 4, 5/ (c) : 6, 7/ (d) : 8, 9/ (e) : 10, 11). Solution électrolytique: acétonitrile +  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  TBAPF<sub>6</sub>,  $E = -0.187 \text{ V}$ ,  $\Delta E = 10 \text{ mV}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ .



**Figure 3.14** : Diagrammes de Nyquist de réduction de chloranil dans l'acétonitrile contenant  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  TBAPF<sub>6</sub> pour une électrode de graphite sans modification (1) et après le greffage de 5 (2) et 10 cycles de groupements de CH<sub>2</sub>I (3), T = 298K.

#### 2.4.2.1. L'impédance à interface complexe

La spectroscopie d'impédance a été utilisée dans ce travail pour déterminer la résistance électrique des couches et la capacité des éléments associées à ces résistances. Les mesures d'impédances consistent à imposer à un système électrique une perturbation en potentiel, d'amplitude faible à différente fréquence afin d'en analyser la réponse.

Vu la complexité de réponse de nos interfaces en EIS les capacités propres ( $C_{DC}$  et  $R_{TC}$ ) sont remplacées par les éléments à phase constantes ( $CPE_1$  et  $R_1$ ). Cependant Les modèles à  $CPE_1$  ne peuvent pas être simulés facilement en espaces temporel à cause du fait qu'ils contiennent un composant non conventionnel, à savoir ce  $CPE_1$ .

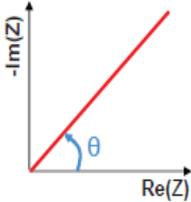
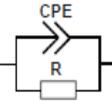
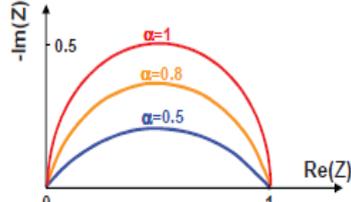
Afin de s'affranchir de cet inconvénient, différentes méthodes d'approximation de l'élément  $CPE_1$  par des circuits avec résistances et condensateurs ont été proposées dans la littérature. Par exemple dans [68] et [69], 5 circuits R/C en série sont utilisés pour approximer le circuit de Zarc (Tableau 3.1).

Un circuit de Zarc [70] est un circuit contenant une impédance CPE en parallèle avec une résistance. Dans le diagramme de Nyquist, le comportement fréquentiel d'un circuit de Zarc se traduit par un demi-cercle plus ou moins déformé en fonction de la valeur  $\alpha$  comme montré sur la Figure 3.15. Il est à noter que quand  $\alpha = 1$ , le CPE devient une capacité et le circuit de Zarc devient ainsi un circuit de R/C.

Grâce aux éléments de Tableau 3.1, les différentes parties d'un tracé de Nyquist

d'une batterie peuvent être représentées comme illustré sur la Figure 3.15. Il est à noter que deux éléments sont envisageables pour représenter la partie de transfert de matière : une impédance CPE ou un circuit de Zarc [71] qui contient une impédance CPE en parallèle avec une résistance. La structure générique des modèles à CPE utilisés dans la littérature (Figure 3.16).

Tableau 3.1 : Composants utilisés dans les modèles à CPE.

Elément	Symbole	Expression	Dans le diagramme de Nyquist
CPE		$CPE = \frac{1}{Q \cdot (j\omega)^\alpha}$ avec $\alpha \in (0,1)$ $\omega$ en rad/s	<div style="display: flex; align-items: center;">  <div style="margin-left: 20px;"> <p>Cas particulier de CPE :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\alpha = 1, \theta = 90^\circ</math> CPE <math>\rightarrow</math> C </li> <li>• <math>\alpha = 0, \theta = 0^\circ</math> CPE <math>\rightarrow</math> R </li> <li>• <math>\alpha = 0.5, \theta = 45^\circ</math> CPE <math>\rightarrow</math> Warburg </li> </ul> </div> </div>
Zarc		$\frac{R}{1 + (j\omega)^\alpha RQ}$	

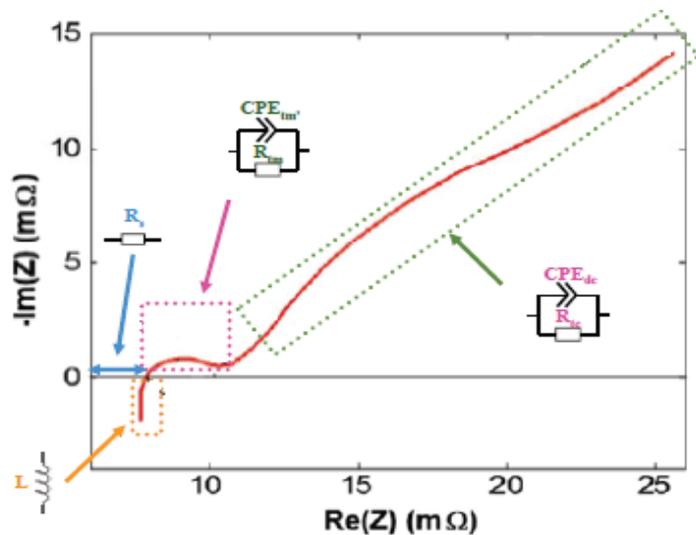


Figure 3.15 : Les Eléments possibles pour représenter les différentes parties du tracé de Nyquist d'une interface complexe [72].

Les valeurs des résistances et capacités sont calculées par un algorithme d'optimisation dont le détail se trouve dans [73]. Il est à noter que, pour les 5 circuits R/C identifiés, le rapport ( $\gamma$ ) entre deux constantes de temps n'est pas constant. Cette approche semble correspondre bien à nos systèmes stratifiés où les contacts entre les couches, liées par un lixiv, et entre les plaques de graphène dans la même couche sont reproduites par les éléments R // C (Figure 3.16).

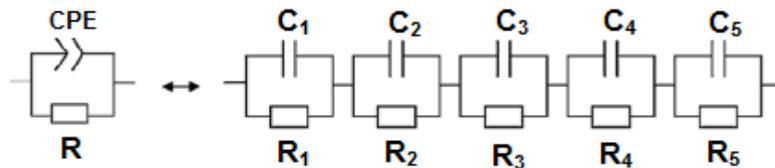


Figure 3.16 : Schéma d'approximation du circuit de Zarc par 5 circuits de R/C en série [74].

En résumé, les modèles à  $CPE_1$  permettent facilement de connaître la réponse en fréquence de l'impédance complète d'une interface. Ils sont très utilisés pour suivre une évolution en cours de vieillissement [75]. Cependant, comme pendant une évolution en cours de vieillissement la réponse temporelle à une sollicitation réelle n'est pas toujours facile à déterminer numériquement avec ces modèles.

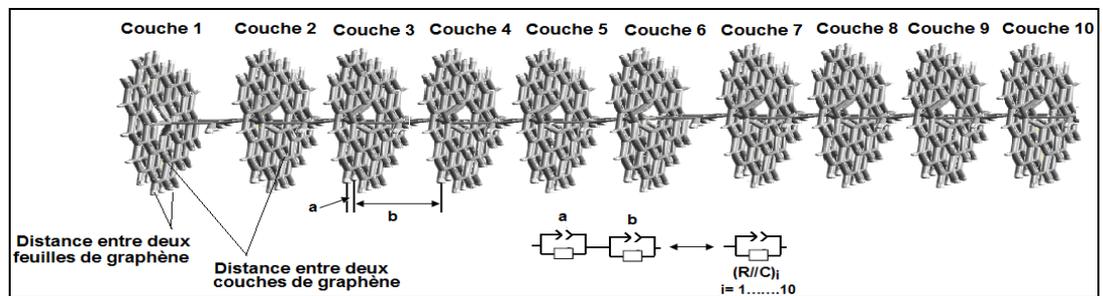


Figure 3.17 : Schéma d'un model physique d'interface à 10 couches de graphène.

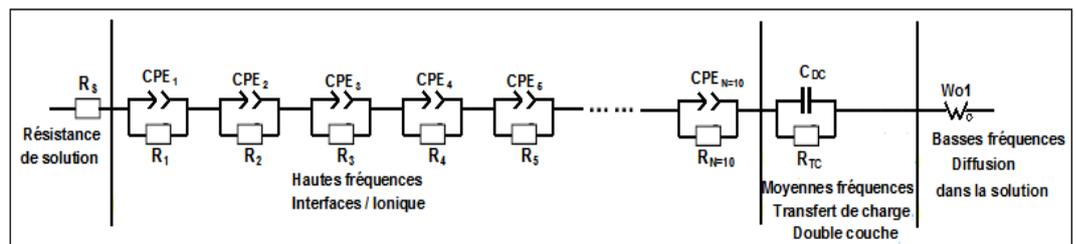
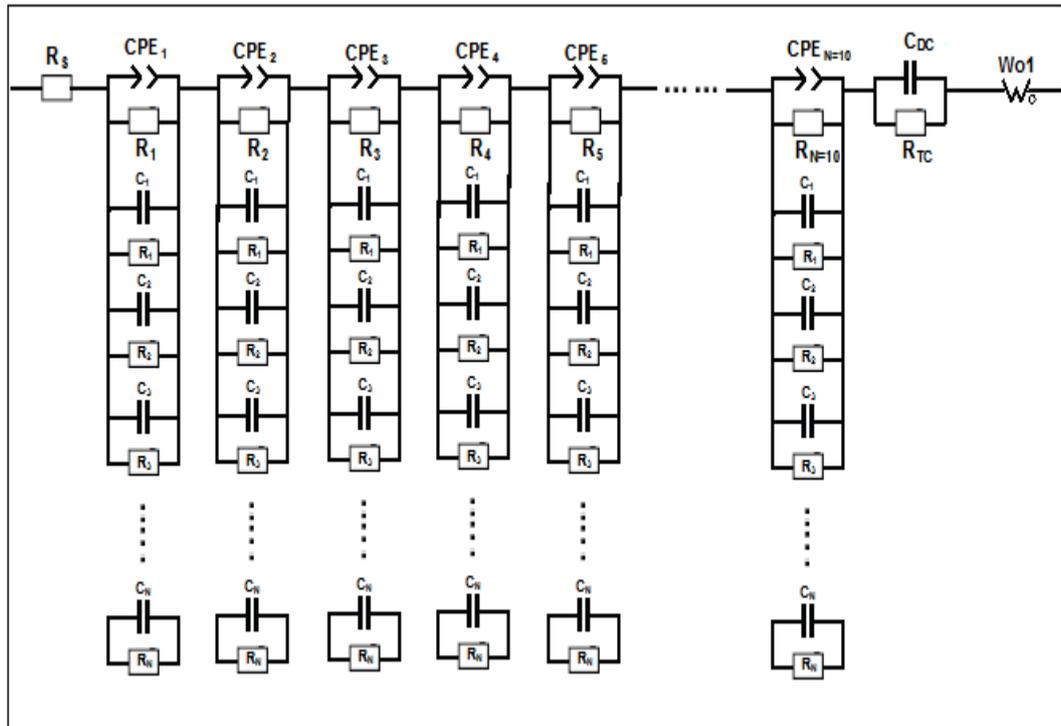


Figure 3.18 : Schéma d'un circuit électrique équivalent de Randles caractérisant une électrode à multicouches en contact avec une solution.  $R_s$  : résistance de l'électrolyte,  $R_{TC}$  : résistance de transfert de charge électronique,  $C_{DC}$  : capacitance de double couche,  $W_{01}$  : impédance de Warburg semi-infinie

Notre système composé de 10 couches de graphène contient N plaques de graphène dans chaque couche parce qu'on ne greffe pas une seule couche, mais un paquet d'environ 6 plaques au moyen (Figure 3.17).

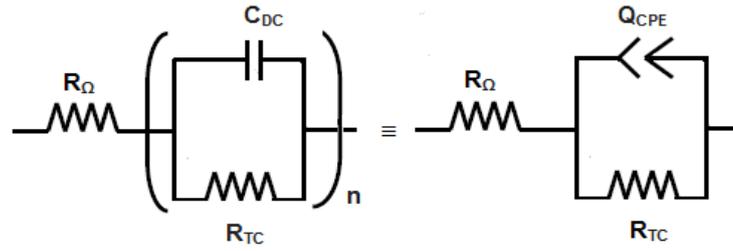
Alors, ce phénomène peut être modélisé par un circuit des CPE parallèles à un ensemble de N éléments de Randles, les résistances R (transfert de charge) avec leurs condensateurs C (capacitance) en parallèles (Figure 3.19).



**Figure 3.19 :** Schéma d'un circuit électrique équivalent caractérisant une électrode en contact avec une solution.  $R_s$  : résistance de l'électrolyte,  $R_{TC}$  : résistance de transfert de charge,  $C_{DC}$  : capacitance de double couche, CPE: Elément à phase constant,  $W_{01}$  : impédance de Warburg semi-infinie, et R: (Résistance ionique de l'interface) en parallèle avec un condensateur C: (Capacitance au niveau de l'interface plaque de graphène plaque de graphène).

#### 2.4.2.2. Circuit électrique équivalent

A hautes fréquences le circuit électrique équivalent (Figure 3.18) correspondant à ce type de processus consiste normalement d'une résistance de transfert de charge en parallèle à une capacité de double couche. Selon les travaux de recherche de Qu [76, 77] sur le  $MnO_2$ , les courbes de simulation ne coïncident pas avec les courbes expérimentales, c'est pourquoi on remplace la composante capacitive de la double couche par un élément à phase constante CPE (Figure 3.20).



**Figure 3.20 :** Schéma d'un circuit équivalent utilisé pour simuler dans la zone des hautes fréquences.

L'élément symbolisé par des capacités, telle que le double couche, agit rarement comme une capacité pure. On observe plutôt un arc de cercle capacitif avec un centre décalé au dessous de l'axe des réels. L'élément à phase constante CPE a été alors introduit pour permettre de simuler les courbes expérimentales. L'impédance associée à la CPE a pour expression [78, 79] :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q_{CPE} (j\omega)^m}$$

$m$  : Le coefficient de déphasage de l'élément à phase constante.

Le coefficient de déphasage ( $m$ ) de l'élément à phase constante a augmenté après l'électrodéposition de la couche de graphène.

$$Z_{CPE} = \sigma' \omega^{-m} \left[ \cos\left(\frac{1}{2} m\pi\right) - j \sin\left(\frac{1}{2} m\pi\right) \right]$$

$$Z_{CPE} = R_{\Omega} + \frac{1}{(R_{\Omega} + R_{TC}) \left( 1 + \frac{Q_{CPE} (j\omega)^m}{R_{TC}} \right)}$$

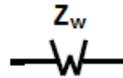
$$T_1 = R_{TC} Q_{CPE} \left( 1 + (j\omega)^m T_1 \right)$$

$$T_2 = R_{TC} Q_{CPE} \frac{R_{\Omega} R_{TC} Q_{CPE}}{R_{\Omega} + R_{TC}}$$

$T_1, T_2$  : valeurs d'inverse des impédances.

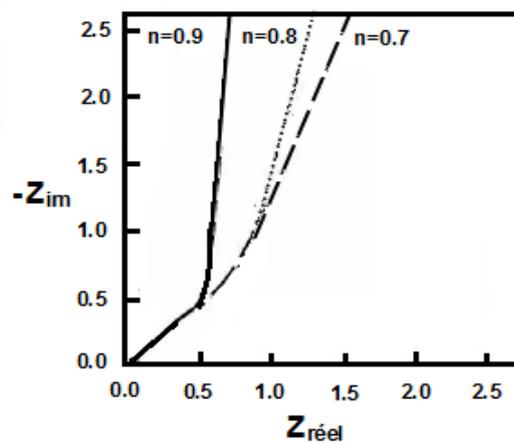
Dans le domaine de faibles fréquences l'allure générale des courbes correspondant au processus de diffusion est similaire mais avec une différence dans la pente de la droite de Warburg. Différents modèles ont été mis au point pour tenter d'expliquer ces processus et pour estimer les paramètres caractéristiques tels que le coefficient de diffusion. La réponse d'impédance de la diffusion peut être représentée par un circuit équivalent distribué (une ligne de transmission) [80, 81]. Cette représentation de circuit équivalent illustre la structure des modèles de diffusion par une impédance de Warburg (Figure 3.21) et tient compte d'une meilleure comparaison avec l'expérience.

Dans cette section, les divers modèles de diffusion précédemment présentés seront exprimés comme des lignes de transmission.



**Figure 3.21** : Schéma circuit équivalent utilisé pour simuler dans la zone des faibles fréquences.

Une ligne de transmission est un ensemble de deux conducteurs acheminant de concert un signal électrique, d'une source (ou émetteur) vers une charge (ou récepteur) [82]. On doit considérer une paire de conducteurs comme une ligne de transmission chaque fois que sa longueur est du même ordre de grandeur, ou plus, que la longueur d'onde de la fréquence la plus élevée du signal à transmettre. L'impédance de Warburg a pour expression [76, 77] : Où  $Q_w$  et  $n$  sont les paramètres de Warburg qui prennent en compte la diffusion au niveau de l'électrode. La valeur de  $n$  dépend de la pente de la droite de diffusion (Figure 3.22).



**Figure 3.22** : Forme de la courbe d'impédance de diffusion pour différentes valeurs de  $n$  [83].

La valeur de l'exposant de Warburg :  $n$ , à  $n = 1/2$  l'impédance de Warburg devient :

$$Z_w = \frac{1}{Q_w(j\omega)^{1/2}} = (1 - j)\sigma\omega^{-1/2}$$

Cette expression est valable uniquement à haute fréquence, tandis que l'expression "finie" d'impédance de Warburg est :

$$Z_w = (1 - j)\sigma\omega^{-1/2} \operatorname{th} \left[ \delta \left( \frac{j}{\omega D} \right)^{1/2} \right]$$

où ( $\sigma$ ) est le facteur de Warburg, ( $\delta$ ) est l'épaisseur de la couche de diffusion de Nernst et ( $D$ ) la valeur du coefficient de diffusion de l'espèce diffusante.

Deux approches sont généralement considérées pour simuler les diagrammes d'impédance :

- La première consiste à utiliser la ligne de transmission [84, 85] pour interpréter les diagrammes d'impédance. Cette méthode décrit un modèle électrochimique par un circuit équivalent et tient compte de la dispersion des paramètres du modèle répété  $n$ -fois.
- La seconde méthode consiste à dériver les équations de diffusion d'une espèce et à utiliser des paramètres correctifs par l'application de CPE. Cette méthode s'applique dans le cas de la diffusion des ions à travers un film d'épaisseur ( $L$ ) perméable à l'électrolyte [86, 87].

L'électrode est alimentée en cations à la distance  $x = L$  et en électrons à la distance  $x = 0$ . L'équation de diffusion correspondant à cette géométrie s'écrit alors :

$$Z_w = \frac{\coth(j.u)^{1/2}}{(j.u)^{1/2}}$$

où  $u$  est la fréquence réduite telle que ( $u = \omega L^2/D$ ), avec  $\omega$  désignant la fréquence imposée,  $L$  la longueur parcourue par les ions et  $D$  leur coefficient de diffusion. Warburg propose un modèle qui décrit la dépendance en fréquence de l'impédance de diffusion [88]. Cette impédance représente la résistance de transfert des ions insérés au sein de l'électrode. Dans le cas où la diffusion des ions se fait dans une couche d'épaisseur infinie, elle a pour expression :

$$Z_w = \frac{RT}{Cn^2F^2A(j\omega D)^{1/2}}$$

où ( $R$ ) est la constante des gaz parfaits, ( $T$ ) la température, ( $C$ ) la concentration de l'espèce considérée au sein de l'électrolyte, ( $n$ ) le nombre d'électrons échangés dans la réaction, ( $F$ ) la constante de Faraday et ( $A$ ) la surface de l'électrode.

L'équation  $E(t) = \Delta E \exp(j \omega t)$  est caractérisée par un démarrage à  $45^\circ$  dans le domaine des hautes fréquences par rapport à l'axe des réels, elle s'est rapproche de l'équation :

$$Z(t) = \frac{\Delta E \cos(\omega t)}{\Delta I \cos(\omega t - \varphi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \varphi)}$$

Cette équation prend également en compte le comportement capacitif de l'électrode aux plus basses fréquences se traduisant par une droite verticale. Expérimentalement le démarrage à  $45^\circ$  est effectivement observé, identifiant le processus de diffusion des ions au sein de l'électrode.

Une réponse de type capacitif est également observée contrairement à ce que prédit la première équation avec l'apparition d'une droite décrivant un angle avec l'axe des réels inférieur à  $90^\circ$ .

Pour rendre compte de cette différence de comportement par rapport à une capacité pure, Bisquert et al. [89,90] ont développé un modèle dynamique en introduisant l'élément à phase constante dans le cas de la diffusion finie bloquée. Pour la différencier de celle utilisée aux hautes fréquences dans le cas du transfert de charge, la CPE sera dans cette partie

$$Z_w = 1 / Q_w (j \omega)^n.$$

Bisquert et al. [91,92] Tiennent compte de la nature de la surface du matériau dans lequel les ions s'insèrent. Ils montrent notamment que l'intervention d'un CPE pour un processus de diffusion est expliquée par la présence d'un matériau très dispersé. En introduisant le CPE dans l'équation d'impédance,  $Z_w$  de diffusion devient :

$$Z_w = R_w \frac{\alpha(j.u)^n + u^{1/2} \coth(j.u)^{1/2}}{j.u + \alpha(j.u)^{n+1/2} \coth(j.u)}$$

Avec  $u = \omega/\omega_d$  et  $\omega_d = D/L^2$ ,  $L$  la longueur de diffusion des ions, ( $R_w$ ) est la résistance de diffusion,  $\alpha$  est un facteur obtenu par la relation :

$$\alpha = \frac{Q_w \cdot \omega_d^{n-1}}{C_w}$$

Avec  $0 < \alpha < 1$ ,  $C_w$  la capacité dans les basses fréquences est donné par la relation :

$$C_w = \frac{L^2}{R_w \cdot D}$$

En prenant en compte le processus de transfert de charge et le processus de diffusion, l'équation générale d'impédance dans tout le domaine de fréquences s'écrit :

$$Z = R_\Omega + \frac{Q(R_{tc} + Z_w)}{Q(R_{tc} + Z_w)\omega^{1-m}(\sin m(\pi/2) + j\cos m(\pi/2))}$$

Ainsi Le circuit équivalent [80], permettant de simuler les courbes d'impédance dans tout le domaine de fréquence, est représenté par la Figure 3.23 et correspond à la cellule électrochimique de Randles.

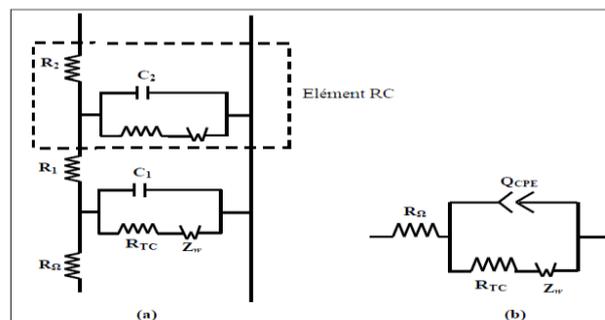
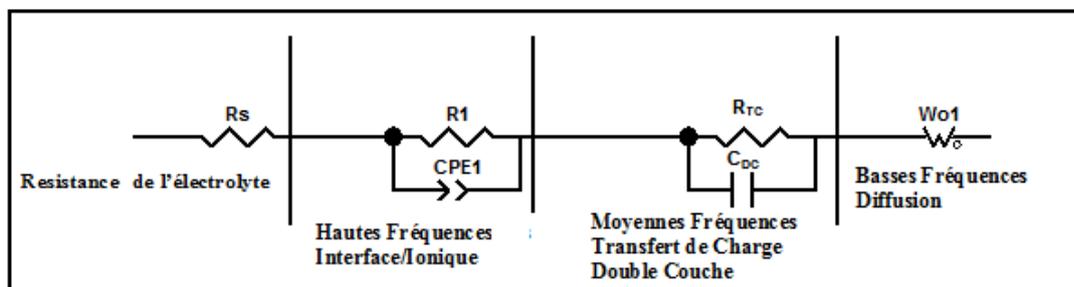


Figure 3.23 : Schéma d'un circuit équivalent utilisé pour simuler dans tout le domaine de fréquences [80].

Les propriétés électriques à chaque étape peuvent être modélisées par l'utilisation de circuits électriques équivalents qui se présentent sous la forme suivante : (Figure 3.24).



**Figure 3.24** : Schéma d'un circuit électrique équivalent choisi pour les systèmes étudiés : électrode de carbone vitreux modifiée par les couches de graphite séparée par  $\text{CH}_2$  en présence du couple redox ( $1 \text{ mmol L}^{-1}$ ) où  $R_s$ : résistance de l'électrolyte,  $R_{TC}$ : résistance de transfert de charge électronique,  $C_{DC}$ : capacitance de double couche, CPE: Elément à phase constant,  $R_1$ : Résistance de la couche,  $W_{01}$ : impédance de Warburg semi-infinie.

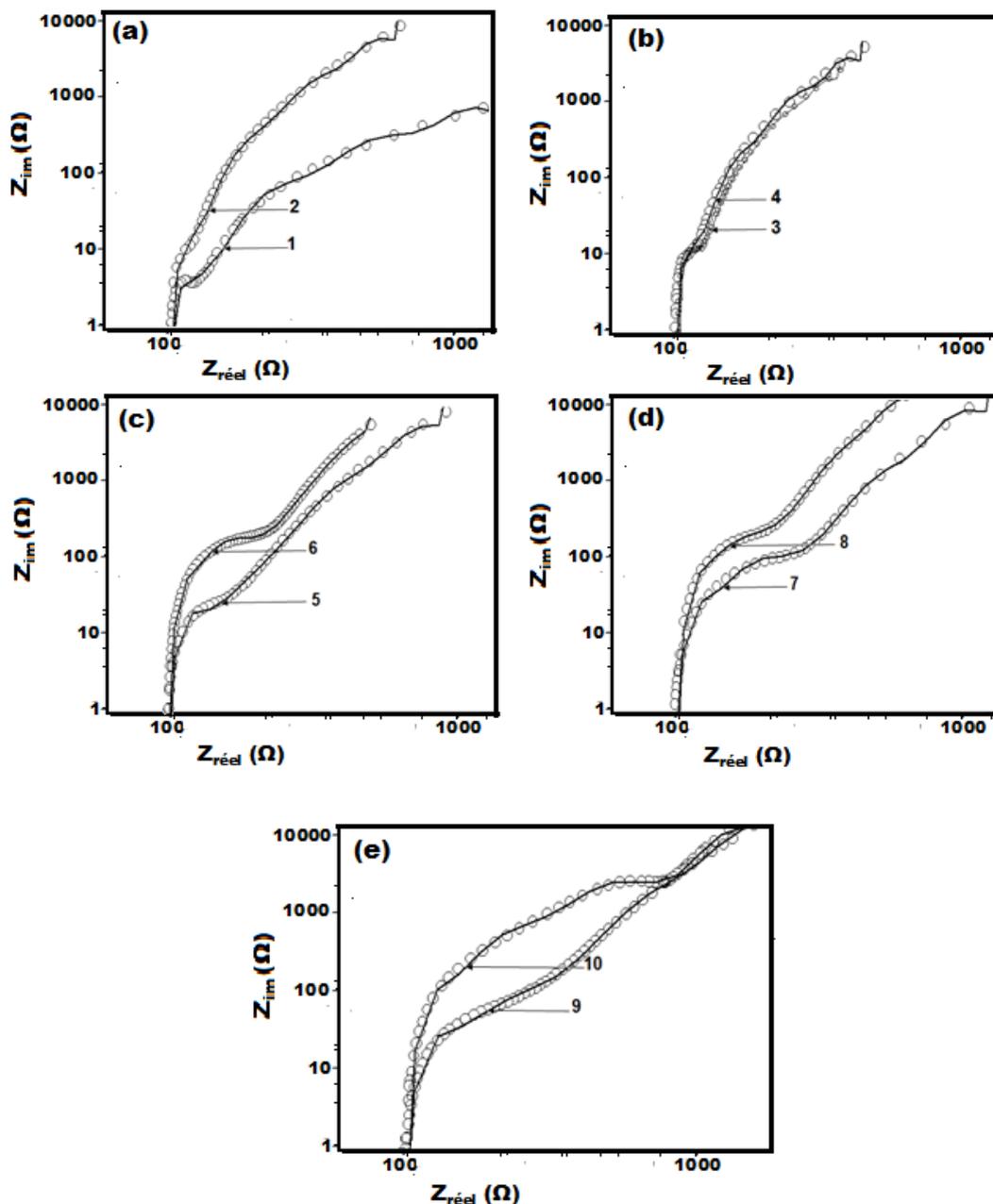
Le dépouillement de ces résultats obtenus Figure 3.10 montre d'une part que la résistance des couches de graphite varie dans le sens d'une augmentation d'impédance avec le nombre de couches assemblées.

D'autre part, la valeur de  $CPE_1$  (constant phase élément) est diminuée, cette diminution est probablement due à une diminution de la densité de charge dans le plan de Helmholtz ce qui a pour effet d'augmenter l'épaisseur de double couche.

La courbe EIS de 10 cycles de greffage de groupements de  $\text{CH}_2\text{I}$  est complexe. A première vue, elle fait apparaître deux boucles fortement décentrées. En traitant les différentes données par la modélisation de spectres d'impédance obtenues aux différentes étapes de la construction de ces 10 couches de graphite, il apparaît distinctement que la partie du spectre (aux hautes fréquences) est composée de deux contributions distinctes.

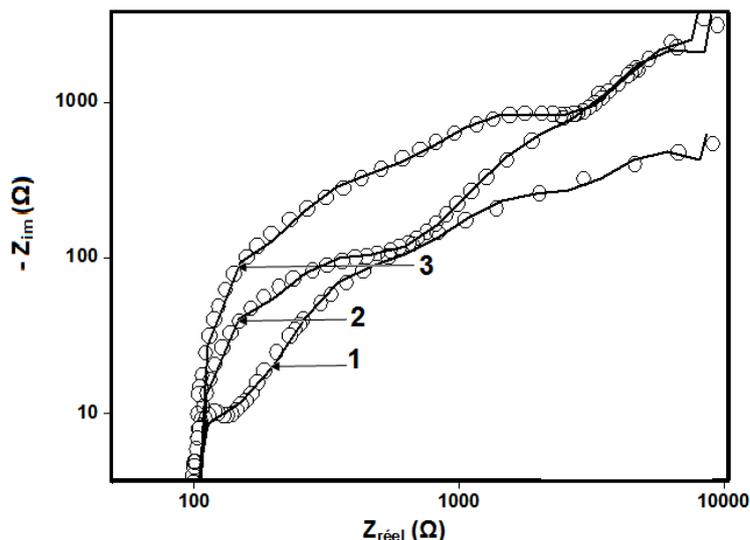
Cela est probablement à cause d'un groupement liée à la diffusion due à la présence de la sonde redox puisque les couches de graphite à la surface de l'électrode sont en réalité des fines couches de graphène désordonnées et détachées donc finalement on a une structure un peu perméable qui entraîne une faible diffusion de la sonde à travers le graphite, même à l'équilibre.

Sur la Figure 3.25, nous présentons une simulation théorique des spectres d'impédance en utilisant le circuit du Figure 3.24, comme, on peut le remarquer, la courbe théorique coïncide quasi totalement avec les points expérimentaux soulignant ainsi la pertinence du modèle proposé.



**Figure 3.24 :** Simulation d'une électrode de carbone vitreux passée par (a) : 1 et 2 cycles de greffage de groupements de  $\text{CH}_2\text{I}$ , (b) : 3 et 4 cycles de greffage de groupements de  $\text{CH}_2\text{I}$ , (c) : 5 et 6 cycles de greffage de groupements de  $\text{CH}_2\text{I}$ , (d) : 7 et 8 cycles de greffage de groupements de  $\text{CH}_2\text{I}$ , (e) : 9 et 10 cycles de greffage de groupements de  $\text{CH}_2\text{I}$ .

Les paramètres de simulation de l'électrode de carbone vitreux modifiée par 1, 5 et 10 couches de graphite sont récapitulés dans le tableau 3.2.



**Figure 3.25 :** Simulation de spectre d'impédance par le circuit équivalent présenté sur le Diagramme de Nyquist précédent (points), les valeurs issues de la modélisation (traits).

**Tableau 3.2 :** Paramètres de simulation d'impédance d'une électrode de carbone vitreux modifiée par 1, 5 et 10 cycles de greffage de groupements de CH<sub>2</sub>I, N : nombre de cycle de greffage de CH<sub>2</sub>I, Logiciel de simulation : Z-view.

N	1	5	10
R <sub>z</sub> (Ω)	85.0	85.3	87.8
R <sub>1</sub> (Ω)	409.0	803.0	4220.0
CPE <sub>1</sub> (μF)	10.1	9.5	6.2
R <sub>TC</sub> (Ω)	1859.0	6210.0	8750.0
C <sub>DC</sub> (μF)	10.3	9.5	7.6
W <sub>01</sub> (Ω)	3.0	3.8	5.2

### 2.4.3. Détermination du taux de couverture de surface par CH<sub>2</sub>I

Les spectres d'impédances des électrodes de carbone vitreux modifié par 1 et 10 couches de graphite sont mesurés dans les mêmes conditions.

La partie la plus intéressante pour déterminer le taux de couverture relatif est celle de basses fréquences. Ainsi, le taux de couverture de l'électrode par les fonctions CH<sub>2</sub>I est donné par la relation :

$$\Theta = 1 - (R_m^{1 \text{ couche de graphite}} / R_m^{10 \text{ couche de graphite}})$$

Où  $R_m^{1 \text{ couche de graphite}}$  et  $R_m^{10 \text{ couches de graphite}}$  sont les valeurs respectives de la résistance d'électrode de carbone vitreux modifié par une seule couche de graphite et de l'électrode de carbone vitreux modifié par 10 couches de graphite.

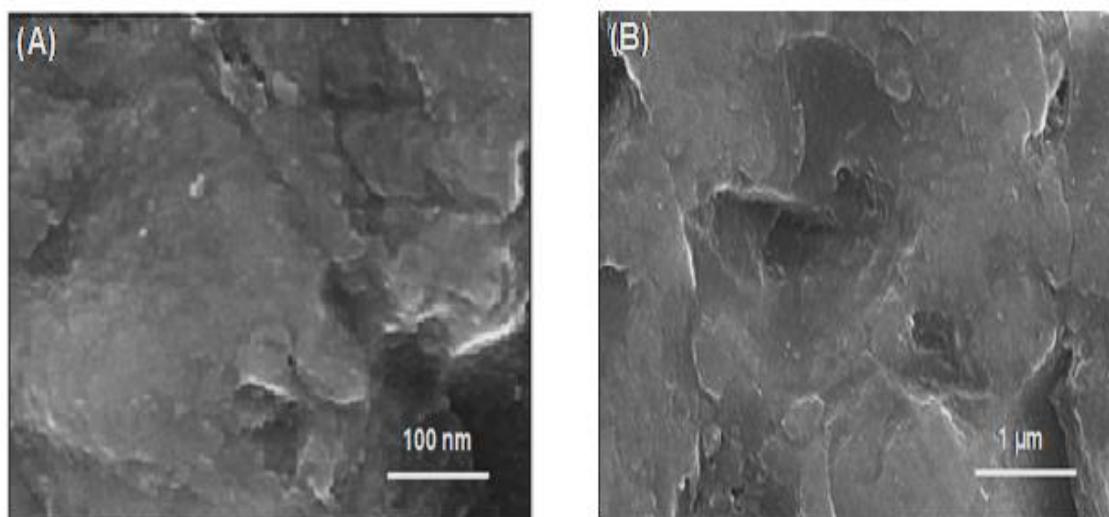
Dans ce cas, le taux de couverture après 10 couches de graphite (GC) est égal à 0,78.

La grande valeur de l'impédance de Warburg et le taux de couverture montrent que les couches de graphite déposées ne constituent pas une couche isolante similaire à un revêtement défectueux ('failed coating') avec la possibilité de diffusion dans les pores.

### **2.5. Étude de la morphologie de l'interface de l'électrode avant et après sa modification par l'électrogreffage**

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été employée pour visualiser la morphologie de carbone vitreux avant la modification de carbone vitreux et après le greffage des 10 couches de graphite.

La Figure 3.27. (A) présente une image de l'interface d'une plaque de graphite sans modification présente une surface rigoureuse et grossière. En revanche la surface modifiée est lisse et presque homogène après le greffage de 10 couches de graphite sur cette plaque, (Figure 3.27. (B)).



**Figure 3.27 :** (A) : Plaque de graphite sans modification (x 50.000), (B) : Plaque de 10 couches de graphite (x 20.000).

#### **4. Conclusion**

Ce chapitre nous a permis de mettre en évidence le phénomène exfoliation qu'on a effectuée avec le graphite afin d'obtenir une structure plus propre et organisées.

Principalement deux procédures, parmi celles évoquées dans ce chapitre ont fait l'objet d'une attention particulière pour la fonctionnalisation d'une surface graphitique: le greffage électrophile et le greffage nucléophile.

Dans les deux cas, ces procédures permettent la modification électrochimique de substrats par voltammétrie cyclique ; cette méthode permet d'ailleurs de déterminer la charge  $Q$  correspondante au greffage et ainsi de déterminer les taux de couverture de l'interface par les groupements immobilisés..

La modification de la surface du graphite a été faite selon une fonctionnalisation covalente, celle-ci est réalisée par l'incorporation d'une nouvelle fonction chimique à l'interface du graphite.

Dans notre cas la fonction introduite est le groupe iodométhyl, introduit par le greffage d'iodomethyltrimethylsilane. Ce mécanisme permet de rendre compte du blocage rapide de la surface qui s'accompagne d'une augmentation du potentiel et de la croissance du dépôt sur l'électrode passivée.

En fin de ce chapitre, nous avons élaboré un circuit électrique équivalent à notre système stratifié afin de modéliser les courbes de spectroscopie d'impedance.

## *Chapitre IV : Electrogreffage sur le graphène*

Dans le chapitre précédent, nous avons montré l'assemblage en appuyant sur fonctionnalisation covalente ou électro greffage.

Nous avons révéler une méthode d'assemblage d'un graphite par le couplage des couches du graphite entre elles par des ponts méthyléniques. Le fonctionnement est fondé sur deux types de greffage (électrophile et nucléophile) avec un dépôt mécanique d'une nouvelle couche de graphite incorporée à cette étape.

La répétition de ces étapes permet de préparer un matériau multicouche avec les couches de graphite séparées les unes aux autres par un groupe  $\text{CH}_2$ ,  $\{-\text{GR}-\text{CH}_2-\text{GR}-\text{CH}_2-\}_n$ .

On a contrôlé l'efficacité de cette méthode par le calcul nombre des molécules greffés sur la surface de graphite lors de l'oxydation et de la réduction et par d'autres méthodes électrochimique (Voltamétrie cyclique, spectroscopie d'impédance électrochimique)

On appliquera cette processus sur le graphène avec deux ponts différents la premier  $\text{CH}_2-$  et la deuxième  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$  afin d'obtenir des meilleurs résultats puisque le graphène est un matériau plus fine que le graphite.

## 1. Expérimental

La même méthode que le troisième chapitre, on changeant le graphite par le graphène.

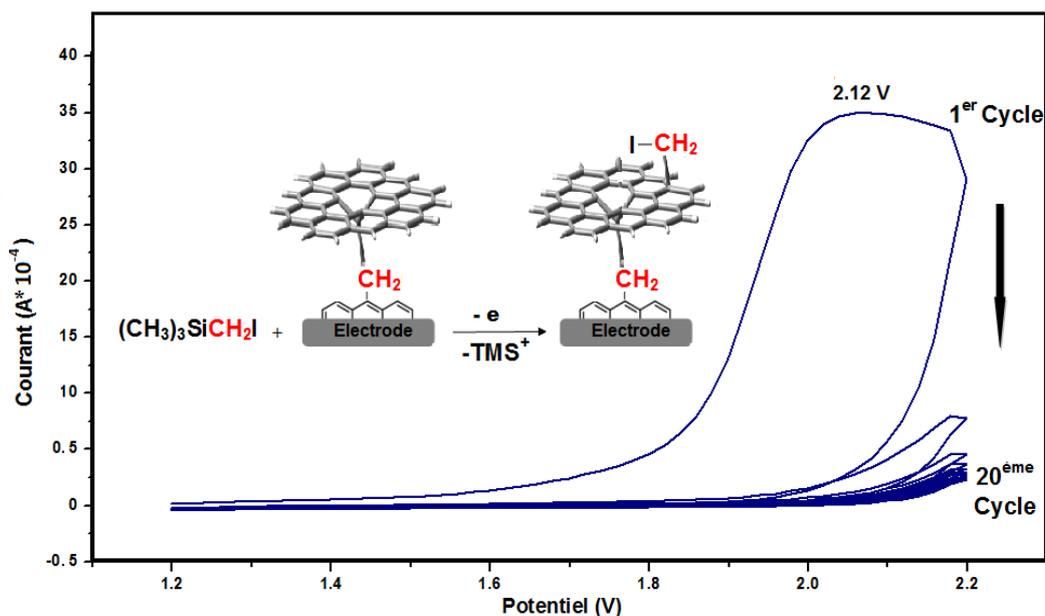
## 2. Résultats et discussion

### 2.1. Électrogreffage de graphène par l'intermédiaire d'iodométhyl triméthylsilane

#### 2.1.1. Electrogreffage d'iodométhyl sur le graphène immobilisé : greffage électrophile

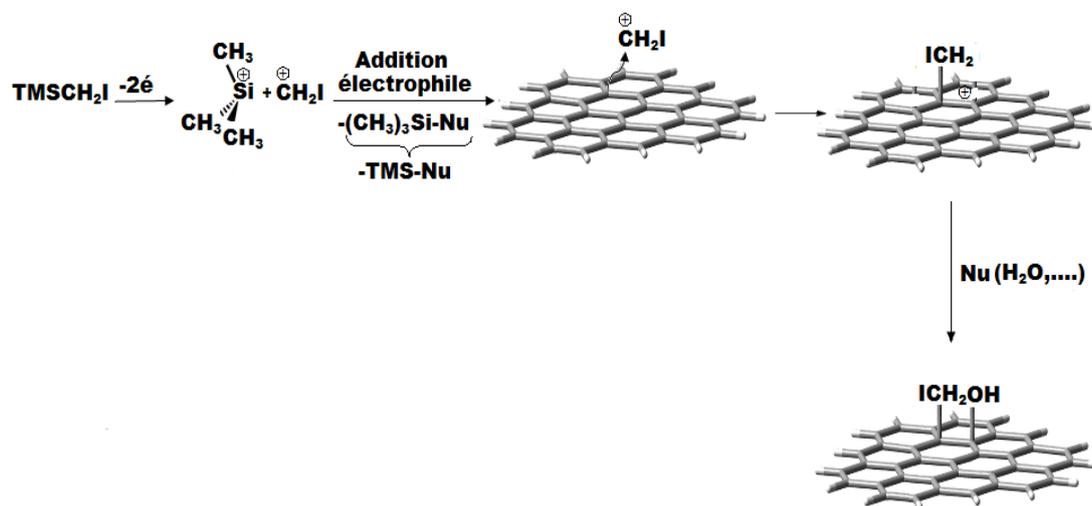
L'électrogreffage d'iodométhyl triméthylsilane a également été réalisé sur une électrode recouverte d'une couche de graphène attachée à la surface de GC comme il a été montré dans la section précédente. Tout comme pour les électrodes de carbone vitreux, le processus est suivi et effectué par voltamétrie cyclique. Le balayage a été réalisé sur la plage de potentiels de 1.2 à 2.2 V à une vitesse de balayage de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

La Figure 4.1 montre un pic d'oxydation irréversible à 2.12 V qui est bien prononcé seulement au cours du premier balayage. Après 2-3 cycles, ce pic diminue remarquablement et vers le 20<sup>ème</sup> cycle, cette vague d'oxydation totalement disparaît. Ceci indique la formation d'un cuvelage à la surface de l'électrode qui empêche l'oxydation supplémentaire de (iodométhyl) TMS en solution. Ce même phénomène a été observé avec la modification de surface de l'électrode de carbone vitreux dans la première partie, Section 2-1.



**Figure 4.1 :** Voltampérogramme de l'électrogreffage électrophile des groupes  $\text{CH}_2\text{I}$  par l'oxydation d'iodométhyl triméthylsilane ( $6 \text{ mmol L}^{-1}$ ) dans l'acétonitrile en présence de  $\text{TBAPF}_6$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) sur une électrode d'une seule couche de graphène (vitesse de balayage =  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ),  $T = 298 \text{ K}$ . Du haut en bas: 1<sup>er</sup>, 2<sup>ème</sup>, 3<sup>ème</sup>, 4<sup>ème</sup> jusqu'à 20<sup>ème</sup> cycles.

### 2.1.1.1. Mécanisme de greffage électrophile



**Figure 4.2 :** Schéma réactionnel d'oxydation de  $\text{TMSCH}_2\text{I}$  sur une surface en graphène par voie électrochimique.

Le greffage de linker iodométhyl sur le graphène se fait en trois étapes selon les réactions décrites dans la Figure 4.2. L'oxydation à  $2.12 \text{ V}$  correspond à un

processus biélectronique de rupture oxydative de la liaison Si-C(H<sub>2</sub>I) donnant deux espèces cationiques : Un cation TMS<sup>+</sup> et un carbocation <sup>+</sup>CH<sub>2</sub>I. Ce dernier réagira avec le support insaturé pour former une liaison covalente C-C dans un processus de type Friedel-Craft.

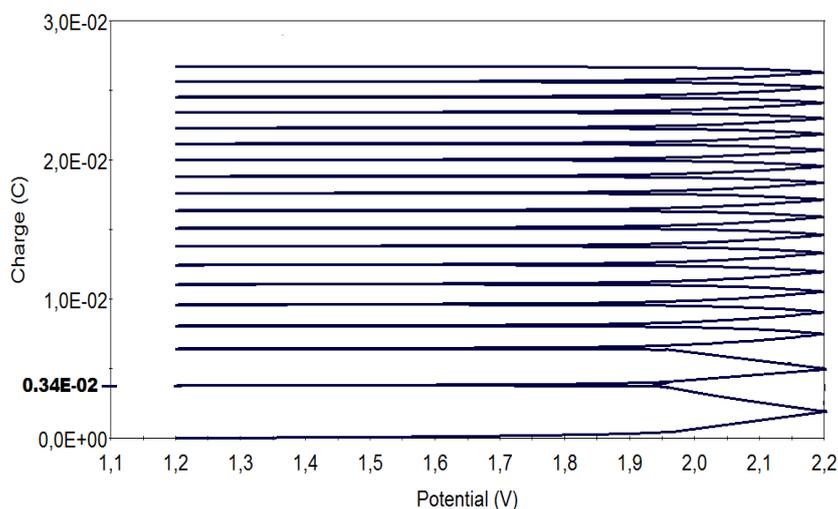
L'oxydation d'une liaison σ<sub>Si-C</sub> demande un potentiel fortement positif, mais le processus est favorisé par le départ du cation TMS<sup>+</sup>, un groupe partant électrophile supérieur à un proton [93]. Le carbocation <sup>+</sup>CH<sub>2</sub>I étant relativement plus stable, peut attaquer le graphène comme un système aromatique moléculaire [94].

Un autre mécanisme possible c'est la substitution du TMS<sup>+</sup> par un site cationique formé par l'oxydation du graphène / graphite à ce potentiel. En effet, on ne peut pas exclure que le solvant, l'acétonitrile, pourra aussi intervenir en tant que nucléophile externe menant aux produits d'acetamidation de cites insaturés, le processus bien connu en électrochimie anodique [94].

Cependant, la réactivité cathodique de l'interface modifiée anodiquement en présence de TMSCH<sub>2</sub>I montre une haute efficacité de greffage de ce dernier dans l'acétonitrile.

Il en suit que même si la surface porte un certain nombre de groupements acétamide, leur présence ne gêne pas le greffage des couches suivantes par un processus cathodique.

### 2.1.1.2. Calcul le charge Q du pic d'oxydation



**Figure 4.3** : Charge de potentiel pendant l'électrogreffage électrophile de l'iodométhyl triméthylsilane associée à la Figure 4.1.

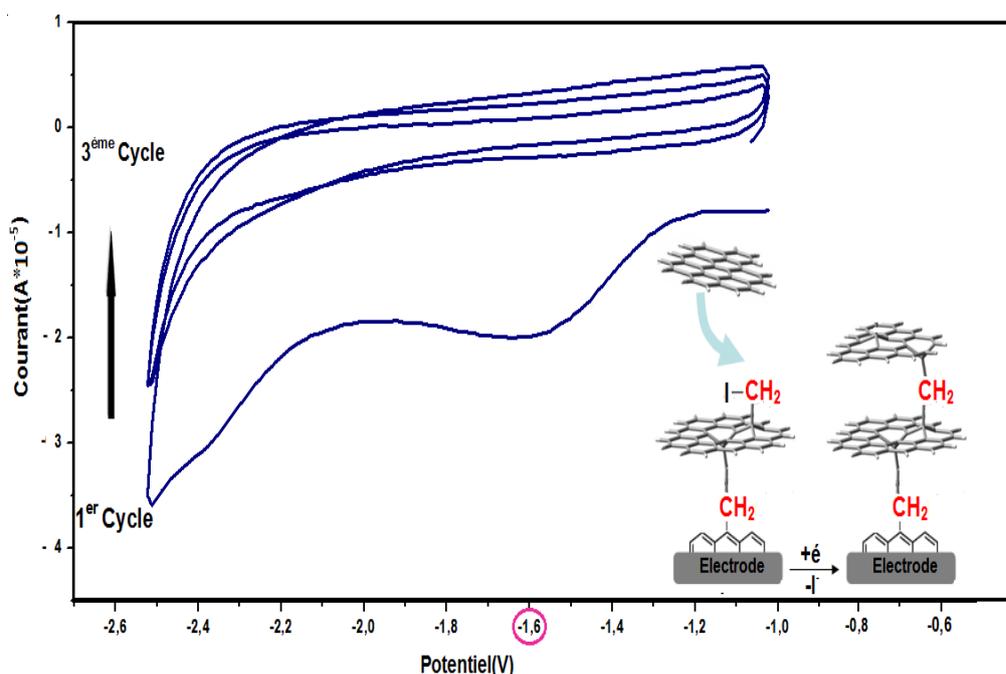
$$\Delta Q = 0.3410^{-2} \text{ C}$$

$$\tau = \frac{0.34 \cdot 10^{-2}}{1.602 \cdot 10^{-19} \times 0.05 \times 6.022 \cdot 10^{23}} = 0.704 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^2$$

### 2.1.2. Greffage radicalaire de graphène

La réduction des groupements iodométhyl fixés sur la surface est réalisée au cours d'une variation linéaire négative de potentiel à la vitesse de 100 mV par seconde, entre -1 et -2.5 V/ECS. Une concentration élevée d'iodométhyl sur l'électrode permet d'avoir un taux de greffage à la surface de couche de graphène plus élevé. La modification de l'électrode est réalisée dans les mêmes conditions que du graphite.

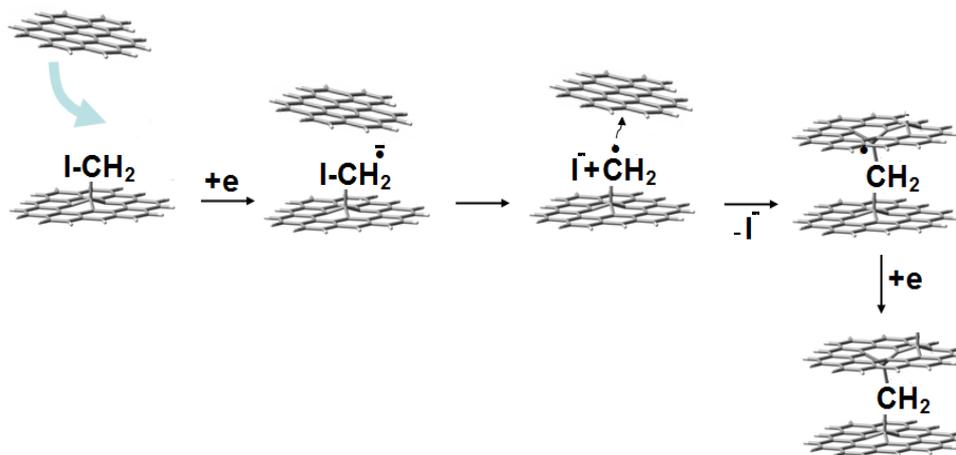
Le voltammogramme cyclique réalisé sur cette électrode montre une vague cathodique irréversible qui débute à -1.3 V (Figure 4.4). Le premier cycle présente un pic à -1.6 V qui correspond au potentiel de réduction de la fonction iodométhyl. Mais à partir de 2<sup>ème</sup> cycle, on constate que le pic a disparu totalement. Ceci indique que l'intégralité de groupements  $\text{CH}_2\text{I}$  a été réduite formant un radical  $\text{CH}_2\cdot$  qui, une fois qu'il l'trouve un substrat polyaromatique déposé par-dessus, l'attaque pour former une liaison C-C et ainsi l'immobiliser. S'il n'y a pas d'un substrat radicalophile en proximité, les radicaux  $\cdot\text{CH}_2$  peuvent se réduire en carbanions  $\text{CH}_2^-$  dont la protonation donne  $\text{CH}_3$ .



**Figure 4.4 :** L'électrogreffage radicalaire d'une couche de graphène par la réduction des groupements iodométhyl greffés lors du cycle anodique (vitesse de balayage = 100 mV s<sup>-1</sup>), T= 298 K.

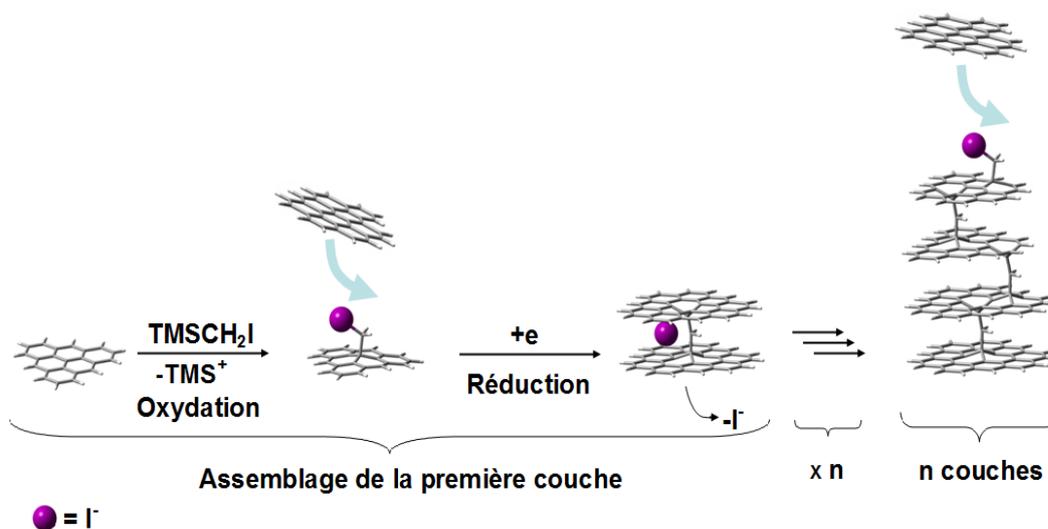
#### 2.1.2.1. Mécanisme de greffage nucléophile

Le mécanisme de greffage radicalaire du graphène est similaire à celui montré dans la première partie pour le greffage du graphite. (Figure 4.5).



**Figure 4.5 :** Schéma de la réduction électrochimique des cites d'iodométhyl recouverts du graphène.

La répétition du même protocole avec la même électrode permet d'obtenir plusieurs couches de graphène séparées les unes aux autres par les espaceurs  $\text{CH}_2$ – (Figure 4.6).

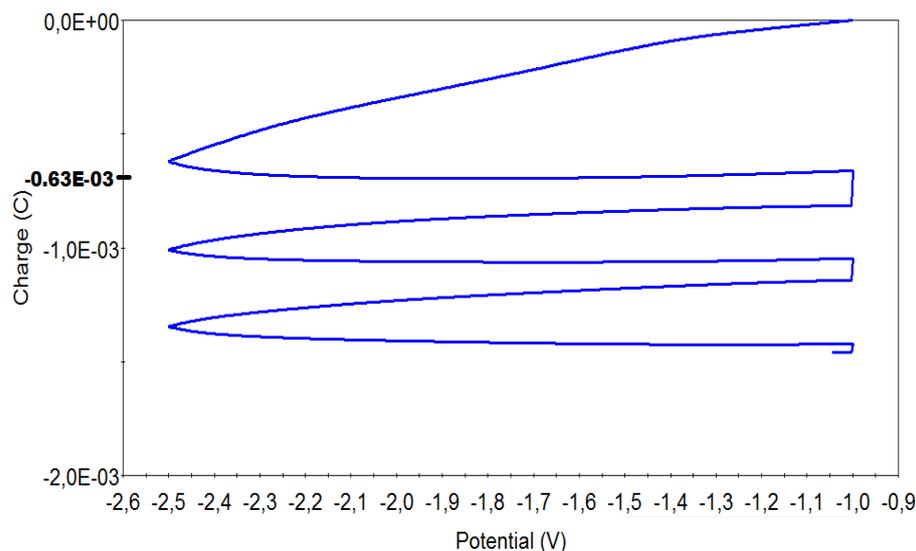


**Figure 4.6 :** Représentation schématique de formation des n couches de graphène sur une électrode.

### 2.1.2.2. Calcul de charge Q du pic de réduction

$$|\Delta Q| = 0.63 \cdot 10^{-3} \text{ C}$$

$$\tau = \frac{0.63 \cdot 10^{-3}}{1.602 \cdot 10^{-19} \times 0.05 \times 6.022 \cdot 10^{23}} = 1.30 \cdot 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$$



**Figure 4.7 :** Charge de potentiel pendant l'électrogreffage nucléophile de l'iodométhyl triméthylsilane associée à la Figure 4.4.

### 2.1.3. Caractérisation électrochimique des surfaces au cours d'assemblage d'une structure aux multicouches de graphène en utilisant iodométhyl triméthylsilane

#### 2.1.3.1. Voltamétrie cyclique

- Voltamétrie cyclique après le greffage radicalaire de  $\text{CH}_2\text{I}$

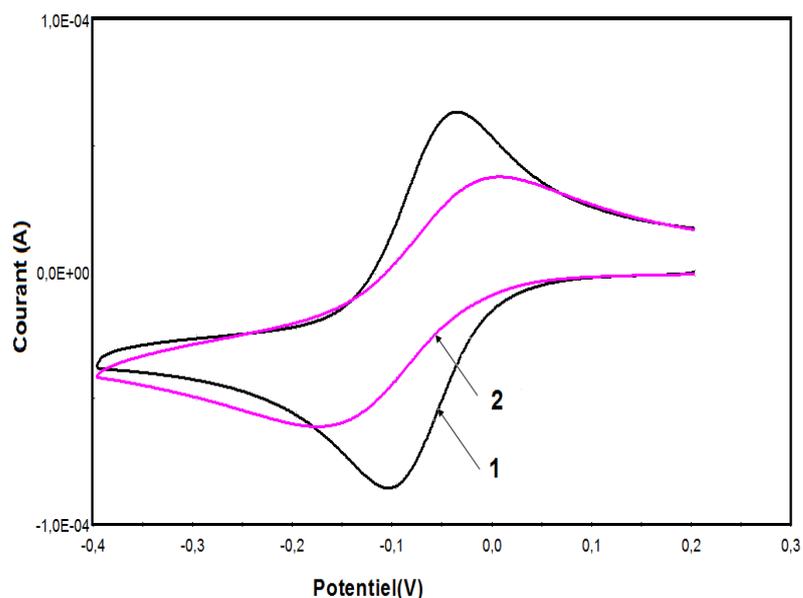
L'état de surface de l'électrode est caractérisé par la voltamétrie cyclique avant et après le greffage en traçant les voltammogrammes sur l'électrode de carbone vitreux plongée dans une solution d'acétonitrile à  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  TBAPF<sub>6</sub> en présence du couple redox réversible du système-sondes à haute vitesse de transformation d'électron (chloranil à  $1 \text{ mmol L}^{-1}$ ).

Les mesures sont réalisées sur les électrodes avant et après le greffage en imposant une variation linéaire de potentiel à  $100 \text{ mV s}^{-1}$  entre  $+0,2 \text{ V/ECS}$  et  $-0,4 \text{ V/ECS}$ .

Les résultats obtenus montrent un blocage de la surface de carbone après le greffage vis-à-vis d'ET sur le système sonde (Figure 4.8) :

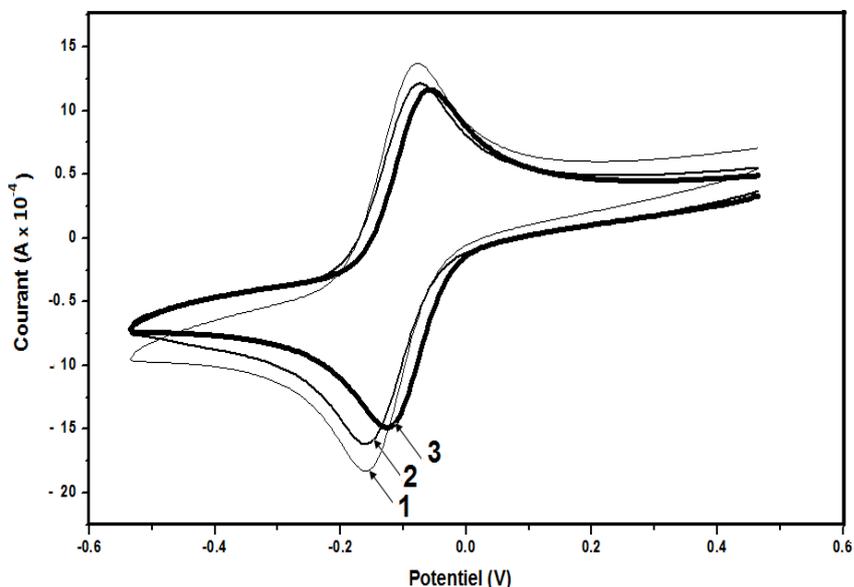
- Avant modification, le voltammogramme laisse apparaître les pics réversibles d'oxydo-réduction du Chloranil.
- Après modification, une diminution remarquable de  $i_p$  des pics réversibles d'oxydo-réduction est observée ( $E_p^a$ ,  $\Delta E_p^{ac}$ ).

Les fonctions greffées forment une couche à la surface du carbone. La présence de ces groupements crée une barrière physique, voire électrostatique (dans le cas de greffage d'espèces portant une charge). Les fonctions greffées bloquent la plupart des sites.



**Figure 4.8 :** Voltampérogrammes de réduction du chloranil ( $1 \text{ mmol L}^{-1}$ ) sur les électrodes de carbone vitreux : (1) avant électrogreffage et (2) après modification par 6 fois d'électrogreffage d'iodométhyl dans une solution d'acétonitrile à  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  TBAPF<sub>6</sub>,  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$  et  $T = 298 \text{ K}$ .

- **Voltamétrie cyclique après le greffage radicalaire de graphène**



**Figure 4.9 :** Voltampérogramme d'une solution de chloranil ( $1 \text{ mmol L}^{-1}$ ) dans acétonitrile plus ( $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ) TBAPF<sub>6</sub> sur les électrodes de carbone vitreux : (1) avant électrogreffage des couches de graphène, (2) après l'immobilisation d'une seule couche de graphène et (3) après l'assemblage de 6 couches de graphène ( $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$  et  $T = 298 \text{ K}$ ). Dans cette partie on utilise le même mode expérimental, la voltamétrie cyclique après le greffage électrophile de  $\text{CH}_2\text{I}$ .

D'après la Figure 4.9, on remarque qu'il n'y pas du grand changement avant et après la modification de l'électrode, le voltammogramme laisse apparaître les pics réversibles d'oxydoréduction du couple avant et après la modification d'électrode de carbone vitreux.

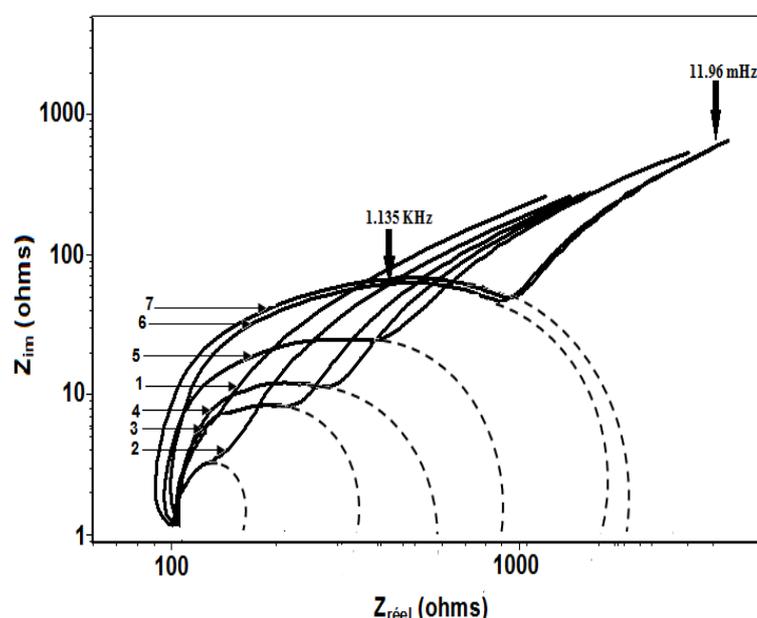
### 1.1.3.2. Étude des propriétés électriques par spectroscopie d'impédance électrochimique après le greffage radicalaire des couches de graphène en utilisant TMSCH<sub>2</sub>I

Dans cette étude, les mesures de la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées principalement sur des électrodes avec et sans les couches de graphène. Afin de déterminer la capacité de la couche diffuse du matériau, des mesures d'impédance électrique ont été réalisées sur une électrode de graphite fonctionnalisée par 6 couches de graphène séparées entre elles par les ponts CH<sub>2</sub>-.

Les mesures d'impédance réalisées avant et après le greffage d'iodométhyl à  $\Delta E = \pm 10$  mV, sont présentées ci-dessous sur la Figure 4.10.

La Figure 4.10 illustre une superposition de diagrammes d'impédance, qui représentent la variation de la partie imaginaire de l'impédance ( $Z_{im}$ ) ou la composante capacitive, en fonction de la partie réelle ( $Z_{réel}$ ), appelée aussi la composante résistive.

Les mesures SIE ont été réalisées à température ambiante dans un domaine de fréquences allant de 0.5 MHz à 10 mHz avec une tension sinusoïdale d'une amplitude de 10 mV superposée de 0.013 V le potentiel standard de chloranil.



**Figure 4.10 :** Diagrammes de Nyquist obtenus pour une électrode de carbone vitreux ( $\varnothing = 3$  mm) : (1) avant electrogreffage de CH<sub>2</sub>I, (2) après electrogreffage d'une couche d'iodométhyl, (3) après 2 electrogreffages consécutifs, (4) après 3, (5) après 4, (6) après 5, (7) après 6 greffages. Une solution de chloranil (1 mmol L<sup>-1</sup>) dans l'acétonitrile 0.1 mol L<sup>-1</sup> TBAPF<sub>6</sub>, T = 298 K, fréquence de 0,5 MHz à 10 mHz,  $\Delta E = 10$  mV.

Un système à trois électrodes a été employé pour ces mesures: une électrode de travail, une électrode de référence  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  en milieu non-aqueux et une électrode auxiliaire de platine (Pt) immergées dans une solution électrolytique contenant chloranil et le sel support  $\text{TBAPF}_6$  ( $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ) dissous dans l'acétonitrile anhydre.

Dans la région des hautes fréquences, le système électrochimique montre un demi-cercle suivi d'une courbe inclinée à un angle  $\theta$  situé entre  $45^\circ$  et  $75^\circ$ . Le demi-cercle peut être représenté par un circuit électrique équivalent composé d'une résistance et d'une capacité en parallèle, caractéristiques du milieu électrolytique.

La valeur de  $R_s$  déterminée par modélisation via le logiciel ZView est présentée dans (intersection du demi-cercle avec l'axe des  $Z_{\text{réel}}$ ) Tableau IV.1.

Les diagrammes de Nyquist montrent un second demi-cercle (en général incomplet) dans la région des basses fréquences (Figure 4.10).

L'intersection de ce demi-cercle avec l'axe des  $Z_{\text{réel}}$  donne une résistance de transfert de charge, appelée la résistance de polarisation,  $R_{\text{TC}}$ .

La section inclinée du digramme de Nyquist n'est pas perpendiculaire à l'axe  $Z_{\text{réel}}$ , ce qui signifie que l'électrode ne se comporte pas comme une capacité pure.

Cela pourrait être dû à la qualité de surface de l'électrode (surface rugueuse) ou à la résistivité de la couche de graphène. Dans un cas idéal, cette partie du diagramme d'impédance aura formé un angle de  $90^\circ$  avec l'axe des  $Z_{\text{réel}}$ .

#### • Choix du circuit électrique équivalent

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet d'évaluer le changement de la résistance et de capacité liée à la modification de la structure de l'interface altéré par l'électrogreffage et de déceler la fixation d'une couche supplémentaire à la surface de l'électrode.

La formation et la croissance d'une couche stratifiée sur l'interface se traduit par une augmentation de la valeur de l'impédance mesurée qui reflète une augmentation de la résistivité de l'assemblage immobilisé.

Cette technique électrochimique permet de obtenir des informations sur les étapes élémentaires qui forment le système électrochimique global, il est alors possible de suivre l'évolution progressive de la composition de couches à chaque étape de greffage.

De ce fait, théoriquement, le système doit présenter une variation périodique de paramètres d'impédance en fonction du revêtement de la surface exposée à la solution : soit par les terminaisons  $\text{CH}_2\text{I}$ , soit par une couche de graphène, et aussi en fonction de nombre de couches de graphène assemblées.

Les mesures d'impédance sont réalisées en présence d'une sonde électrochimique réversible, ici le chloranil ( $1 \text{ mmol L}^{-1}$ ), ce qui permet d'observer le transfert de charge de l'espèce redox mais également sa diffusion vers l'interface et aussi entre les couches fixées de graphène.

La chloranil est largement utilisé pour ces buts [95, 96]. Ce couple redox à l'avantage d'être cinétiquement rapide et la présence des deux espèces permet de réaliser les mesures d'impédance à l'équilibre.

Le circuit électrique équivalent choisi de manière à reproduire les différents phénomènes électrochimiques avec l'aide des éléments électriques est donné sur la Figure 3.24 (Chapitre 3).

Ce circuit est composé de quatre unités représentant les phénomènes distincts correspondant à quatre domaines de fréquences sur le spectre expérimental. Le premier concerne le domaine à très hautes fréquences [500 kHz-50 kHz] où apparaît la résistance due à la chute ohmique de la solution électrolytique  $R_s$ .

Dans la gamme des hautes fréquences, entre 50 kHz et 80 Hz, le demi-cercle est attribué au transfert d'électron à l'interface {couche de graphène} /solution qui est donc assimilé à une résistance  $R_1$  (résistance ionique de l'interface) en parallèle avec un condensateur  $CPE_1$  (capacitance au niveau de l'interface {couche de graphène}/solution).

Les fréquences moyennes, entre 80 Hz et 5 Hz ont, quant à elles, sont attribuées aux processus liés aux transferts de charge à l'électrode. Ce phénomène est modélisé par une résistance  $R_{TC}$  (transfert de charge) et un condensateur  $C_{DC}$  (capacitance de double couche) en parallèle.

Le dernier phénomène qu'on observe sur le spectre et dont la fréquence caractéristique est de 11.96 mHz correspond au phénomène de diffusion de la sonde redox intervenant dans les couches de graphène immobilisé à la surface de l'électrode.

Le circuit électrique élémentaire utilisé dans le cas d'une diffusion  $\delta$  illimitée est un élément de Warburg avec une couche de diffusion infinie noté  $W_{01}$ .

Il peut être intéressant de constater que ce modèle comporte le circuit équivalent de Randles en complexifiant celui-ci par les phénomènes liés à l'interface {couche de graphène}/ solution.

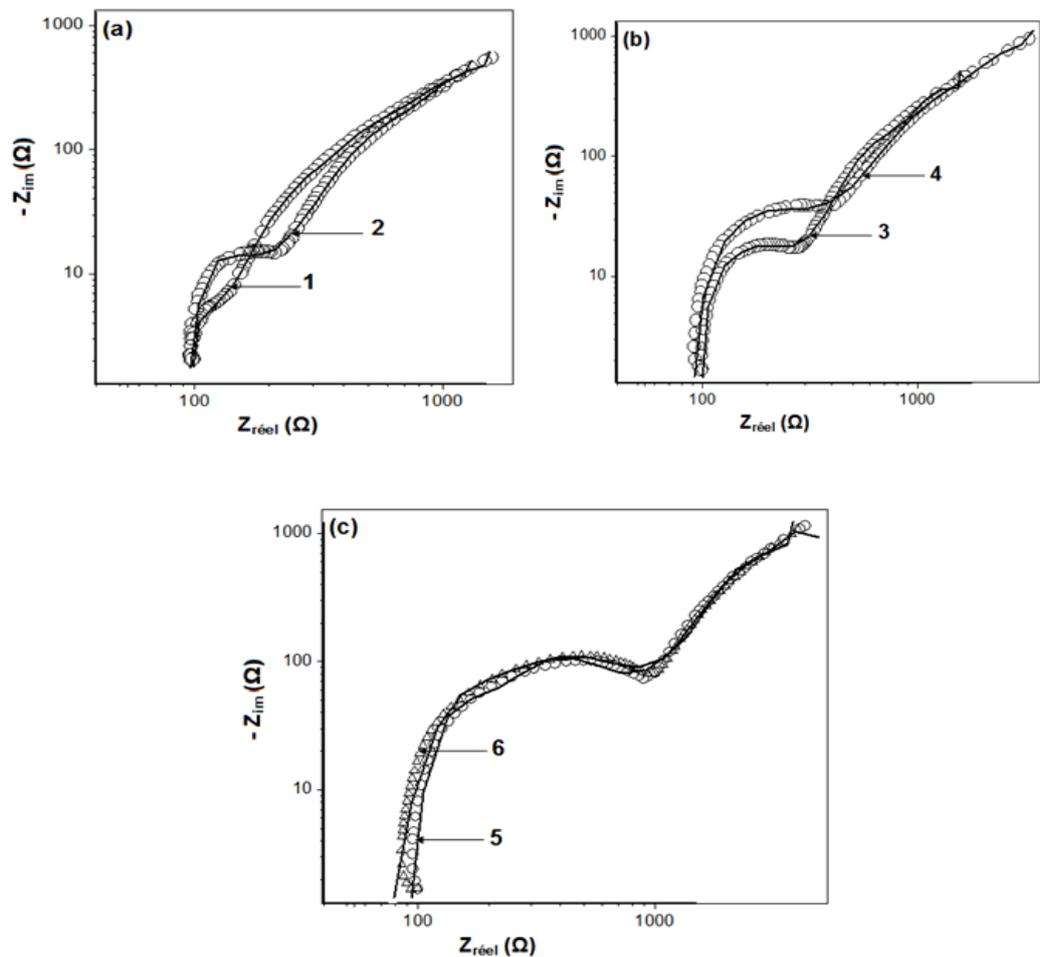
La Figure 4.11, la ligne en pointillés représente l'ajustement obtenu avec les paramètres du circuit électrique équivalent choisi.

Les interfaces n'étant pas parfaitement planes, les capacitances ont été remplacées par des éléments à phase constante ( $CPE_1$ ) lors de l'ajustement afin de rendre compte de l'inhomogénéité des surfaces et des interfaces.

La Figure 4.11 présent une simulation théorique des spectres d'impédance en utilisant le circuit équivalent du Figure 3.24 (Chapitre 3).

Comme on peut remarquer, la courbe théorique coïncide quasi totalement avec les points expérimentaux soulignant ainsi la pertinence du modèle proposé.

Les paramètres de simulation de l'électrode de carbone vitreux et de l'électrode de carbone vitreux modifié par les 6 couches de graphène séparées par  $CH_2-$  et utilisés dans la Figure 4.11, sont récapitulés dans le Tableau 4.1.

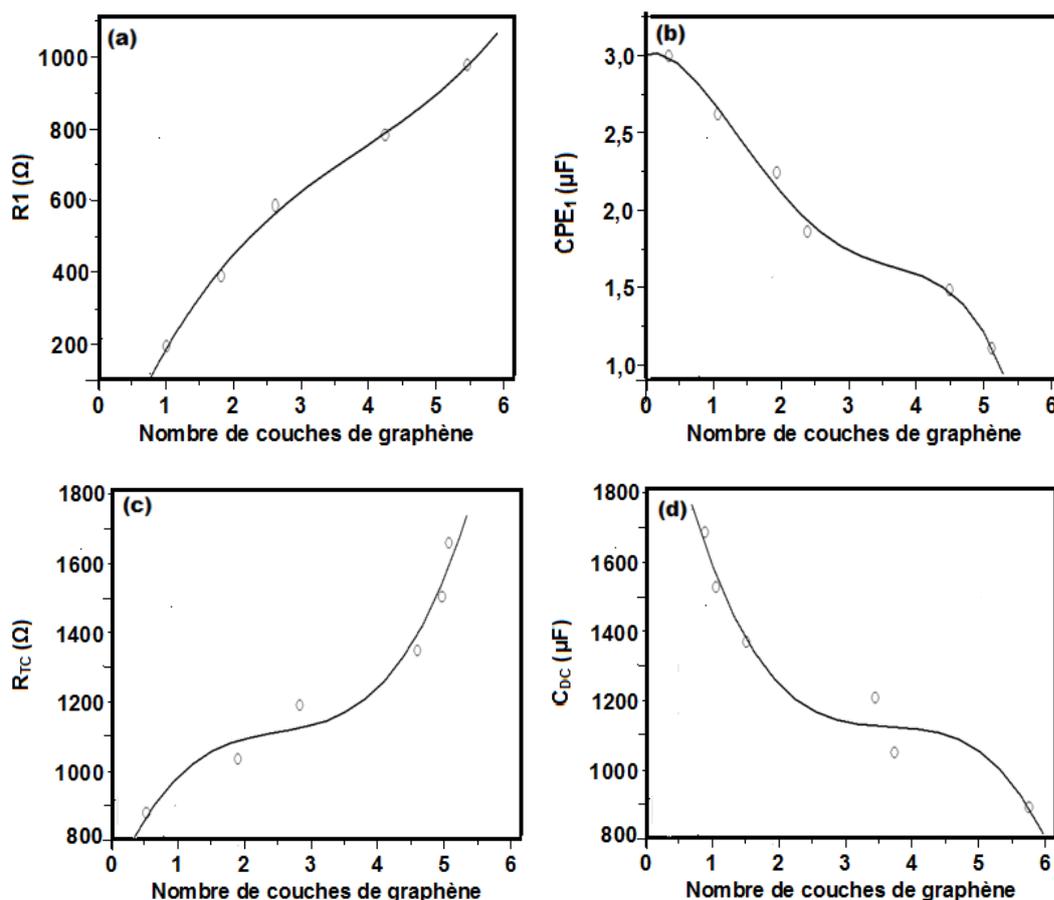


**Figure 4.11** : Simulation de spectre d'impédance (par le circuit équivalent présenté sur le schéma 3.20) d'une électrode de carbone vitreux passée par (a) : 1 et 2 cycles de greffage de groupements  $\text{CH}_2\text{I}$ , (b) : 3 et 4 cycles de greffage de groupements  $\text{CH}_2\text{I}$ , (c) : 5 et 6 cycles de greffage de groupements  $\text{CH}_2\text{I}$ . Diagramme de Nyquist précédent (points), les valeurs issues de la modélisation (traits).

- **Résultat de la modélisation**

Comme attendu, la valeur de la résistance de l'électrolyte est indépendante de l'état de surface et de ses modifications ( $R_s = 95 \pm 0,5 \Omega$ ). La première contribution a attribuée à l'interface ionique (6 couches de graphène/solution).

La résistance augmente proportionnellement avec le nombre de greffage effectués, contrairement à la capacitance qui diminue avec le nombre des couches de graphène assemblées.



**Figure 4.12 :** La variation l'éléments à phase constante CPE<sub>1</sub>, la résistance de transfert de charge (R<sub>TC</sub>), la résistance ionique (R<sub>1</sub>) et la capacité de double couche (C<sub>DC</sub>) en fonction de nombre des couches de graphène fonctionnalisées sur l'électrode et que sont séparées par CH<sub>2</sub><sup>-</sup>.

L'encombrement stérique provoqué par CH<sub>2</sub><sup>-</sup> diminue la surface de l'interface ce qui augmente la résistance et diminue la capacitance. Cette interface, lieu du greffage de CH<sub>2</sub><sup>-</sup> devient plus difficile à franchir par les ions de chloranil après la fixation de CH<sub>2</sub>. C'est une preuve indirecte de la formation d'une couche de CH<sub>2</sub><sup>-</sup> sur l'électrode modifiée.

La seconde contribution à des moyennes fréquences est attribuée au transfert de charge à l'interface {couche de CH<sub>2</sub>}/électrode et à la capacitance de double couche. Ici, la résistance et la capacitance évolue de la même façon que le premier demi cercle. La résistance de transfert est fortement influencée par l'encombrement stérique dû à la présence de CH<sub>2</sub><sup>-</sup>.

La quantité de chloranil arrivant à l'électrode pour être réduit et oxydé est beaucoup plus faible.

Parallèlement, la capacité de double couche située en solution (à l'extérieur de la couche de graphène) est légèrement diminuée d'après Tableau 4.1. Ce ci pourrait venir

d'une augmentation de la distance entre les couches due à la présence de  $\text{CH}_2^-$  dans la double couche provoquant une légère modification de la distribution des charges.

La dernière contribution à basses fréquences a été attribuée à la diffusion de la sonde redox dans une couche  $W_{01}$ . La résistance de diffusion a été fortement augmentée à 6 couches de graphène.

Pour se faire une idée plus précise, on présente dans les diagrammes de la Figure 4.12 la variation de l'éléments à phase constante ( $\text{CPE}_1$ ), la résistance de transfert de charge ( $R_{TC}$ ), la résistance ionique ( $R_1$ ) et la capacitance de double couche ( $C_{DC}$ ) en fonction de nombre des couches de graphène fonctionnalisées sur l'électrode et que sont séparées par  $\text{CH}_2^-$ .

**Tableau 4.1** : Valeurs issues de la simulation de l'impédance d'une électrode passée par 6 cycles de greffage de groupements de  $\text{CH}_2\text{I}$  à l'aide d'un circuit équivalent montré sur la Figure 4.11, N : nombre de cycle de greffage de  $\text{CH}_2\text{I}$ , Logiciel de simulation : Z-view.

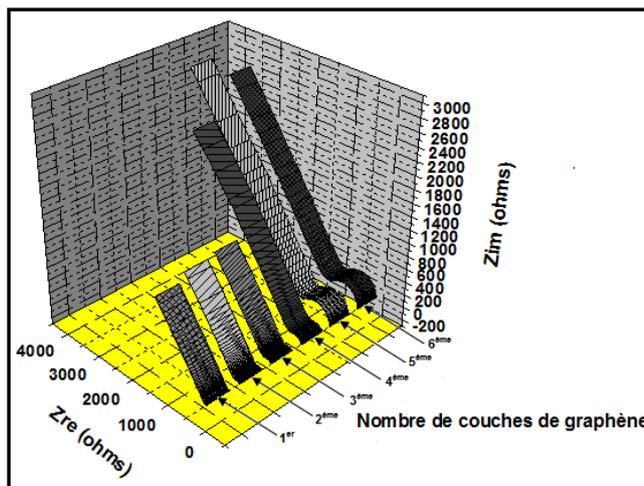
N	1	2	3	4	5	6
$R_s (\Omega)$	95.10	100.00	95.00	100.00	100.00	98.00
$R_1 (\Omega)$	187.50	312.50	437.20	687.50	875.00	880.00
$\text{CPE}_1 (\mu\text{F})$	2.82	2.57	1.73	1.55	1.20	0.91
$R_{TC} (\Omega)$	897.50	1198.20	1402.00	1791.30	1871.50	1895.00
$C_{DC} (\mu\text{F})$	5.98	5.49	5.42	4.95	4.84	4.80
$W_{01} (\Omega)$	2.45	3.45	5.41	6.26	6.97	9.47

### 2.1.3.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique après le greffage radicalaire de graphène

Dans cette partie on utilise la même méthode opératoire que l'étude d'impédance dans l'electrogreffage électrophile de  $\text{CH}_2\text{I}$ .

On peut observer que pour la surface recouverte de graphite, Il n'y a pratiquement pas de changement avant et après la modification d'électrode par le greffage de graphène entre le 1<sup>er</sup> et jusqu'à la 6<sup>ème</sup> couche. (Figure 4.13)

Il est intéressant de constater l'excellent accord avec le voltampérogramme de la Figure 4.9.

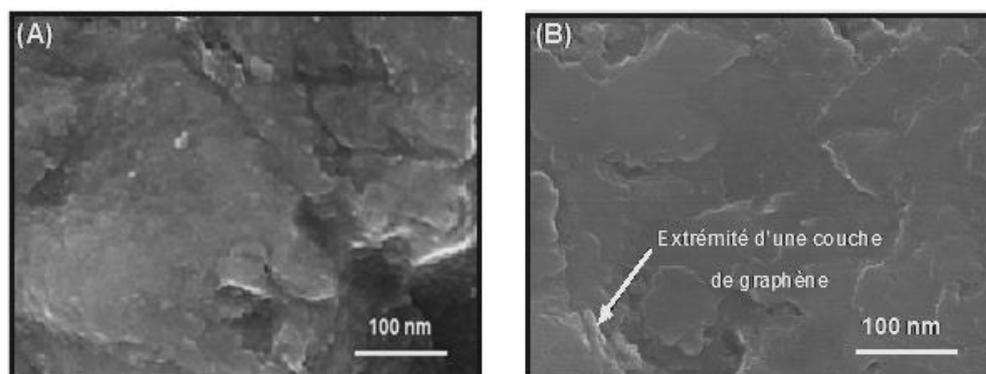


**Figure 4.13 :** Diagrammes obtenus pour une électrode de carbone vitreux ( $\varnothing = 3$  mm) avant modification et après ces modification consécutives par 1 à 6 couches de graphène immobilisées. Sonde rédox : chloranil ( $1 \text{ mmol L}^{-1}$ ),  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ , fréquence de  $0.5 \text{ MHz}$  à  $10 \text{ mHz}$ ,  $E_0 = 0.075 \text{ V}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ .

#### 2.1.3.4. Étude de la morphologie de l'interface modifiée par électrogreffage de graphène

La Figure 4.14 présente une image obtenue par la Microscopie Electronique à Balayage de la surface du graphite avant et après la modification par 10 couches de graphène.

Une surface est grossière, contient de forage et bosses, c'est l'interface de graphite, (Figure 4.14. (A)), par contre la surface modifiée dans la Figure 4.14. (B) plaque de carbone vitreux greffé par 10 couche de graphène séparées par les spaceurs  $\text{CH}_2$ , l'interface est satiné et homogène, elle est formé des petites minces couches de graphène désordonné. La flèche indique l'extrémité d'une couche de graphène, où des irrégularités du greffage sont de plus en plus présentes au bord de la plaque.



**Figure 4.14 :** Clichés MEB d'une surface de carbone vitreux : (A) : avant la modification ( $\times 50.000$ ) et (B) après l'immobilisation de 10 couches de graphène ( $\times 50.000$ ).

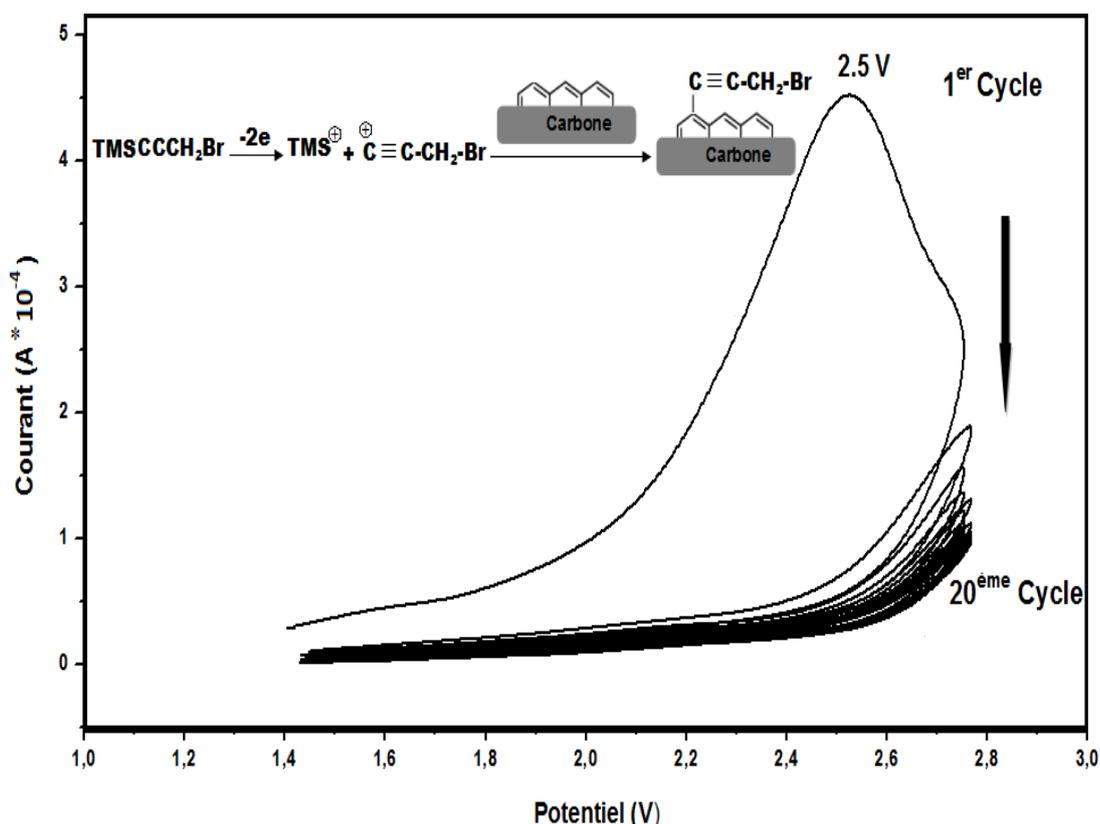
## 2.2. Électrogreffage de graphène par 3-bromopropynétriméthyl silane

### 2.2.1. Greffage électrophile

Cette fonctionnalisation sera faite dans notre cas par électrogreffage contrôlé par la voltampérométrie cyclique mais sur une gamme des potentiels supérieurs. En effet, la surtension d'oxydation de 3-bromopropynétriméthylsilane sur le graphène est plus élevée que la surtension d'oxydation d'iodométhyl triméthylsilane. Le pic d'oxydation de 3-Bromopropyne triméthyl silane est observé pour un potentiel de 2.5V / ECS.

La Figure 4.15 présente la voltampérométrie (20 cycles) dans une solution d'acétonitrile en présence de 0,1 mol L<sup>-1</sup> TBAPF<sub>6</sub>, en présence de quelque goutte de bromotriméthylsilane sur une surface de carbone vitreux.

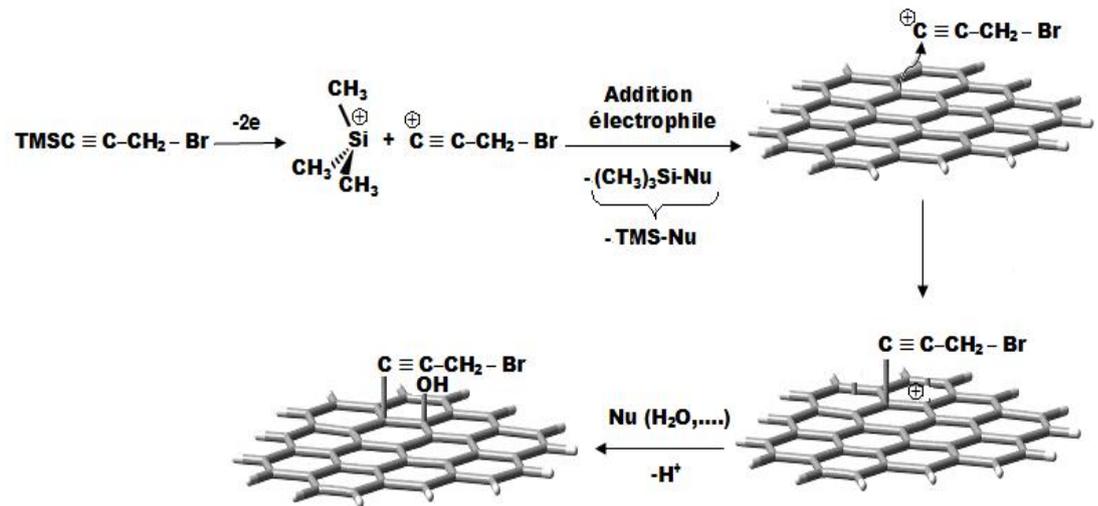
La diminution rapide du pic d'oxydation de 3-bromopropynétriméthyl silane avec l'augmentation du nombre de cycles de balayage montre que le processus conduit à la passivation d'électrode.



**Figure 4.15 :** Voltampérométrie de l'électrogreffage électrophile de 3-bromopropyne triméthyl silane (6 mmol L<sup>-1</sup>) dans l'acétonitrile en présence de TBAPF<sub>6</sub> (0,1 mol L<sup>-1</sup>) sur une électrode de carbone vitreux. Du haut en bas: 1<sup>er</sup>, 2<sup>ème</sup>, 3<sup>ème</sup>, 4<sup>ème</sup> jusqu'à 20<sup>ème</sup> cycle, (vitesse de balayage = 100 mV s<sup>-1</sup>), T= 298 K.

### 2.2.1.1. Mécanisme de greffage électrophile

1<sup>er</sup> mécanisme :



2<sup>ème</sup> mécanisme :

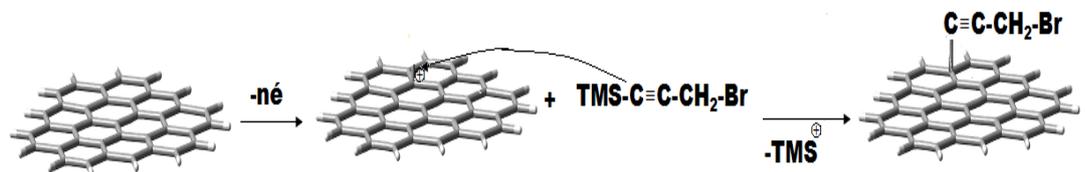


Figure 4.16 : Schéma d'oxydation de 3-Bromopropyne triméthylsilane et son greffage sur le graphène.

### 2.2.1.2. Calcul de charge Q de premier pic d'oxydation

$$|\Delta Q| = 0.69 \cdot 10^{-2} \text{ C}$$

$$\Gamma = \frac{X}{S} = \frac{|\Delta Q|}{|e| \times S}$$

$$\tau = \frac{0.69 \cdot 10^{-2}}{6.022 \times 10^{23} \cdot 0.05 \times 1.602 \times 10^{-19}} = 1.43 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^2$$

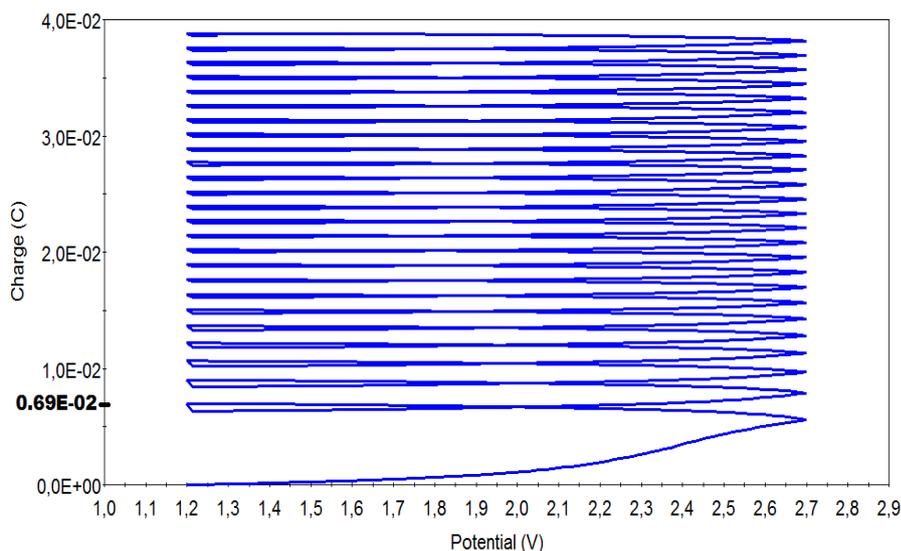


Figure 4.17 : Charge l'électrogreffage électrophile de l'iodométhyl triméthylsilane.

### 2.2.2. Greffage radicalaire

On applique une série de balayages de potentiel à l'électrode à greffer, sous la forme de cycles successifs.

Les potentiels appliqués permettent la réduction du bromo triméthylsilane et le greffage covalent à la surface de l'électrode. La charge cathodique consommée par la réaction est intégrée à chaque cycle.

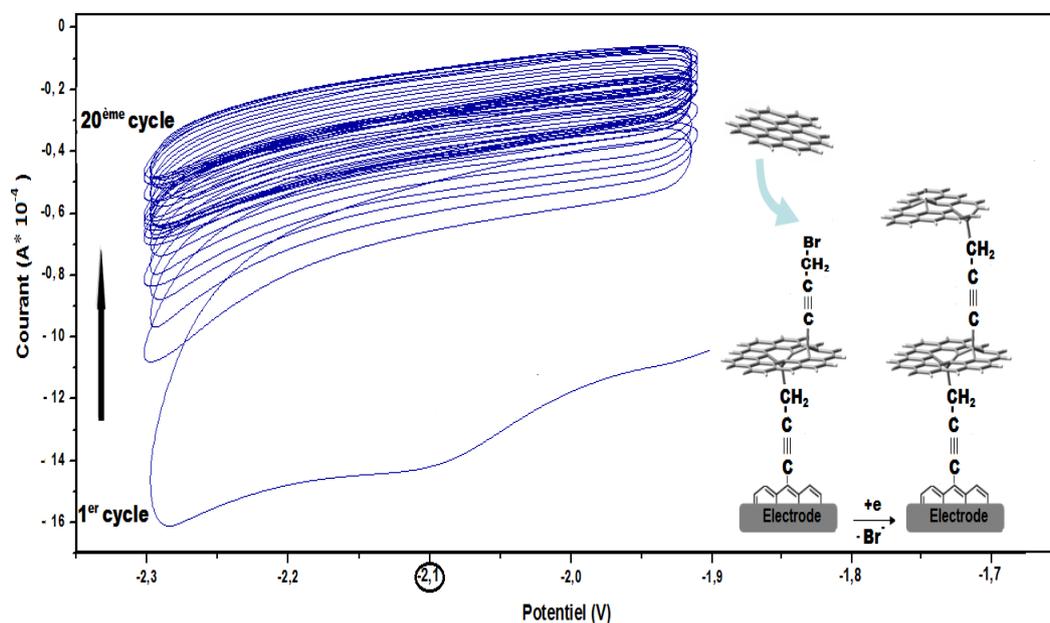
Au cours du greffage, on distingue nettement sur le premier voltamogramme, un large pic de réduction à  $-2.1$  V /ECS, correspondant à la réduction du 3-bromo-propyne triméthyl silane sur la surface de carbone vitreux.

Au cours des cycles suivants, le courant diminue fortement et on distingue à peine le pic de réduction de bromo diméthylsilane sur la surface d'électrode fortement réduite par les molécules déjà greffées.

Cette allure des voltamogrammes enregistrés au cours du greffage électrochimique de 3-bromo propyne triméthylsilane est assez typique et il est largement décrite dans la littérature [97] et constitue une première indication du bon déroulement du greffage.

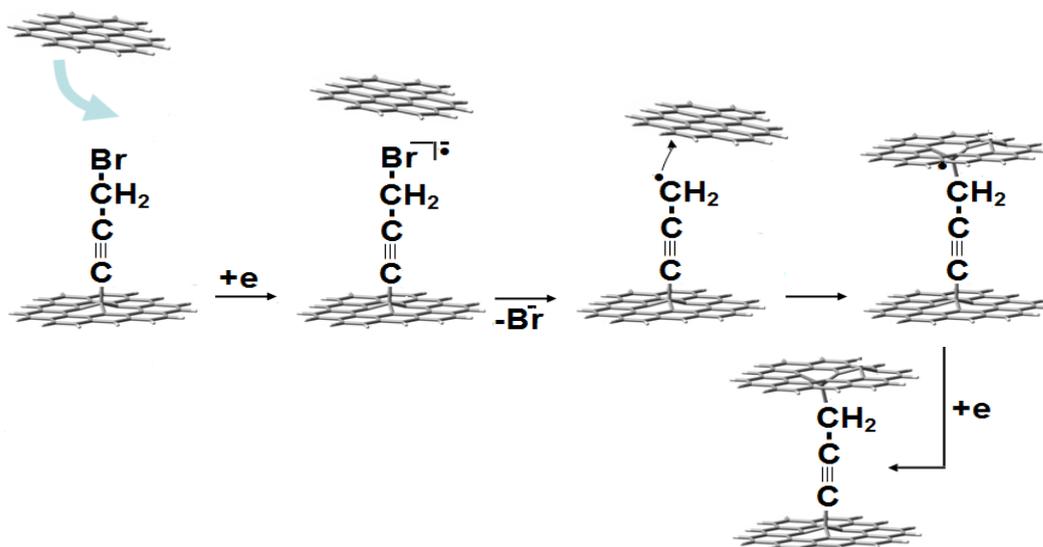
L'état de surface de l'électrode est caractérisé avant et après le greffage en traçant les voltammogrammes sur l'électrode de carbone vitreux plongée dans une solution  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  du chloranil dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  à  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  TBAPF<sub>6</sub>. Lors des réactions électrochimiques mises en jeu par ces espèces sur une électrode de carbone, les sites actifs sont principalement les bords de plan cristallin [98]. Pour un carbone

vitreux modifié, une grande partie de ces sites sont alors inaccessibles aux molécules ce qui doit se traduire par une très forte diminution de son  $i_p^{OX}$  (Figure 4.18).



**Figure 4.18** : Voltampérométrie de l'électrogreffage des ions 3-Bromo propyne triméthyl silane sur une couche de graphène (vitesse de balayage  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ),  $T = 298 \text{ K}$ .

### 2.2.2.1. Mécanisme de greffage nucléophile



**Figure 4.19** : Schéma de la réduction électrochimique de 3-bromopropynyltriméthyl silane.

On répète le même travail avec la même électrode pour obtenir en fin un ensemble des couches de graphène séparées les unes aux autres par le groupe :  $-C\equiv C-CH_2-$ .

Le matériel à multicouches avec ce séparateur (plus longue que  $CH_2-$  de  $1.5\text{\AA}$ ) est moins dense, avec les volumes interstitielles plus larges que le matériel assemblé avec les ponts  $CH_2-$ .

La longueur de  $-C\equiv C-CH_2-$  groupement est égale à  $4.26\text{\AA}$

### 2.2.2.2. Calcul le charge Q de premier pic de réduction

$$|\Delta Q| = 1.56 \cdot 10^{-3} \text{ C}$$

$$\Gamma = \frac{X}{S} = \frac{|\Delta Q|}{|e| \times S}$$

$$\tau = \frac{0.156 \cdot 10^{-2}}{6.022 \times 10^{23} \cdot 0.05 \times 1.602 \times 10^{-19}} = 0.323 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^2$$

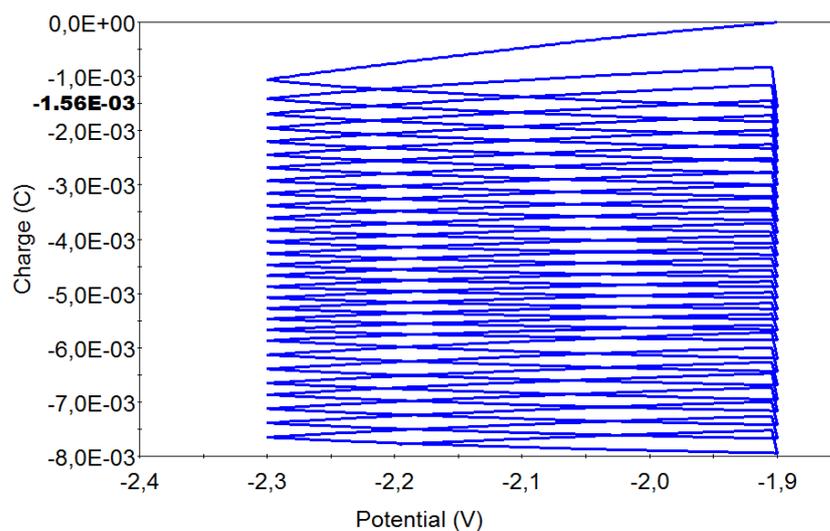


Figure 4.20 : Charge l'électrogreffage électrophile de l'iodométhyl triméthylsilane.

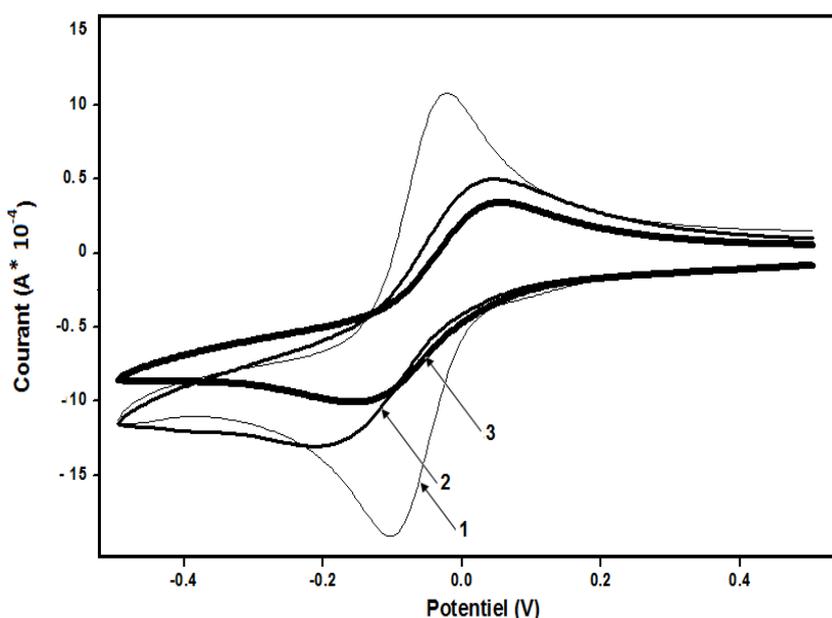
### 2.2.3. Caractérisation électrochimique des surfaces modifiées par le graphène

#### 2.2.3.1. Voltamétrie cyclique

- Voltamétrie cyclique après le greffage électrophile

Afin de vérifier l'effet de la modification de transfert électronique à la surface de l'électrode suite aux greffages décrits ci-dessus, nous avons utilisé la voltamétrie cyclique pour regarder sur cette électrode la réduction de chloranil.

La voltamétrie d'une solution de chloranil ( $1 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) avant et après modification de la surface par 5 et 10 cycles d'électro-oxydation de 3-bromopropynetrिमéthylsilane est montrée sur la Figure 4.21 : (2),(3). La courbe 1 montre une relativement bonne réversibilité du couple redox ( $\Delta E(p)_{a-c} = 100 \text{ mV}$ ) sur l'électrode de carbone vitreux avant modification. Par contre pour l'électrode modifiée, les pics du courant anodique et cathodique sont nettement approché de zéro. Cette diminution s'explique par l'effet de blocage de la surface passivée. Ces résultats sont également compatibles aux observés pour la formation d'une couche nanométrique d'alkylamines comme proposé par Cruickbank et al. [99].

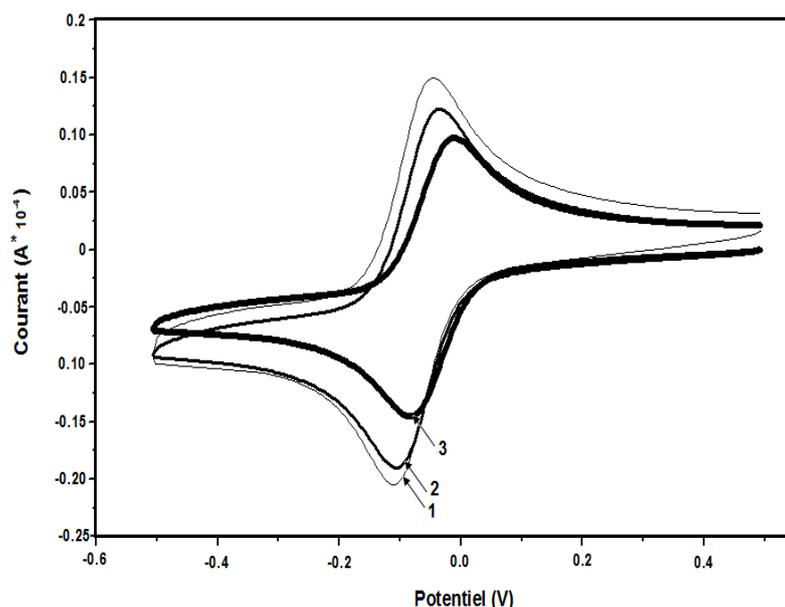


**Figure 4.21 :** Voltamétrie cyclique du chloranil ( $1 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) sur une électrode de carbone vitreux ( $\varnothing = 3 \text{ mm}$ ): (1) avant modification et après modification avec: (2) 5 et (3) 10 fois d'électrogreffage électrophile

Sur l'électrode avant modification (Figure 4.21 : (1)), l'écart faible ( $\Delta E(p)_{a-c} = 100 \text{ mV}$ ) entre les pics témoigne d'un transfert électronique relativement rapide. Après la modification, les pics dus à l'oxydation et à la réduction de chloranil ont presque disparus, ce qui indique un ralentissement important voire un blocage du transfert électronique à travers la surface modifiée. On peut expliquer ce phénomène par la présence d'une couche greffée qui présente un encombrement stérique important, ce qui peut empêcher l'interaction entre chloranil et la surface de l'électrode.

- **Voltamétrie cyclique après le greffage nucléophile**

La Figure 4.22 représente les résultats de mesures voltamétriques, à une vitesse de balayage de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , de l'électrode de graphite avant (courbe 1) et après le greffage électrophile 5 couches (courbe 2) et 10 couches (courbe 3) de graphène.



**Figure 4.22 :** Voltamétrie cyclique sur une électrode de carbone vitreux ( $\varnothing = 3$  mm) avant modification (1) et après modification avec 5 (2) et 10 (3) fois d'électrogreffage radicalaire par le chloranil. Sonde redox : chloranil ( $1 \text{ mmol L}^{-1}$ )

Dans toutes voltammogrammes les pics dus à l'oxydation et à la réduction de chloranil ont de courants d'intensités élevées donc le courant faradique qui domine, et ça s'explique par la présence des couches de graphène immobilisées qui agit comme une barrière pour empêcher la charge et la décharge de la double couche (Surface de l'électrode et l'interface de solution) et par contre elle aide le transfert de charge entre les interfaces d'électrode et de la solution.

### 2.2.3.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique des surfaces modifiées par le greffage électrophile de 3-bromopropyne

La Figure 4.23. Présente un demi-cercle de la partie haute fréquence, caractéristique d'une résistance en parallèle avec une capacité et une partie linéaire qui apparaît aux basses fréquences et qui est due au phénomène de diffusion. Le diamètre du demi-cercle  $R_1$  (résistance ionique de l'interface) sur le diagramme de Nyquist augmente nettement après le greffage du 3-bromopropyne.

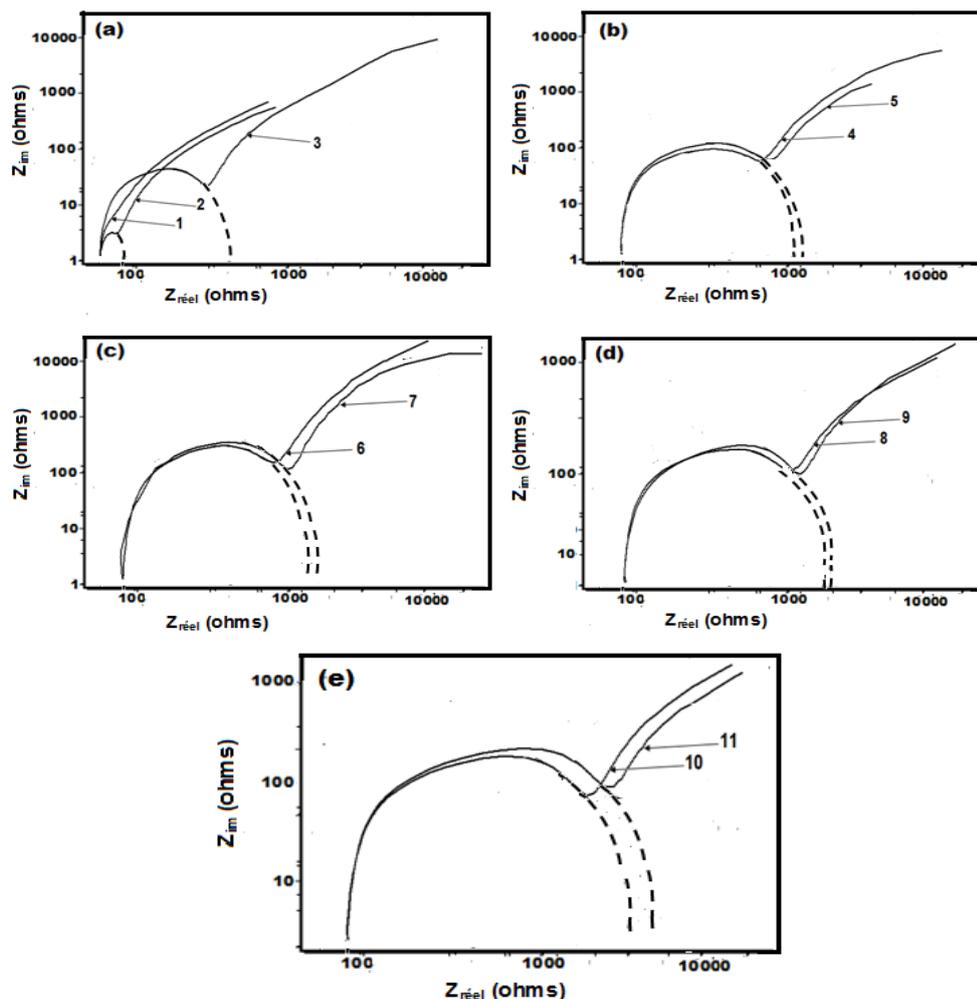
La première remarque qu'on puisse faire est que le greffage électrophile du bromopropyne engendre une augmentation importante de l'impédance par rapport au greffage d'iodométhyl. Ceci atteste que la taille de l'espaceur à greffer a une remarquable influence sur l'impédance.

Ce comportement reflète une augmentation de la résistivité au cours de l'assemblage par les immobilisations successives.

Les changements importants observés pour chaque phénomène physique peuvent trouver leurs origines dans la taille des groupements immobilisés.

En effet, la longueur totale de cette chaîne est égale :  $4.26 \text{ \AA}$  pour le groupement  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$ , alors que celle du fragment  $\text{C}-\text{CH}_2$  est égale  $1.50 \text{ \AA}$ .

L'encombrement stérique est donc beaucoup plus important lorsque 3-bromopropyne est greffé sur l'électrode, ce qui explique les variations au niveau des paramètres de transfert ionique, de transfert de charge et de la diffusion de l'espèce redox.



**Figure 4.23 :** Diagrammes de Nyquist du chloranil ( $1 \text{ mmol L}^{-1}$ ) sur une électrode de graphite sans modification (Courbe (a) :1) et pour une électrode passée consécutivement par 2 à 11 cycles donnant une surface ornée des groupements  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$ , (Courbes: (a) : 2, 3/ (b) : 4, 5/ (c) : 6, 7/ (d) : 8, 9/ (e) : 10, 11). Solution électrolytique: acétonitrile contenant  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  TBAPF<sub>6</sub>,  $E = -0.187 \text{ V}$ ,  $\Delta E = 10 \text{ mV}$ ,  $f = 0.5 \text{ MHz}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ .

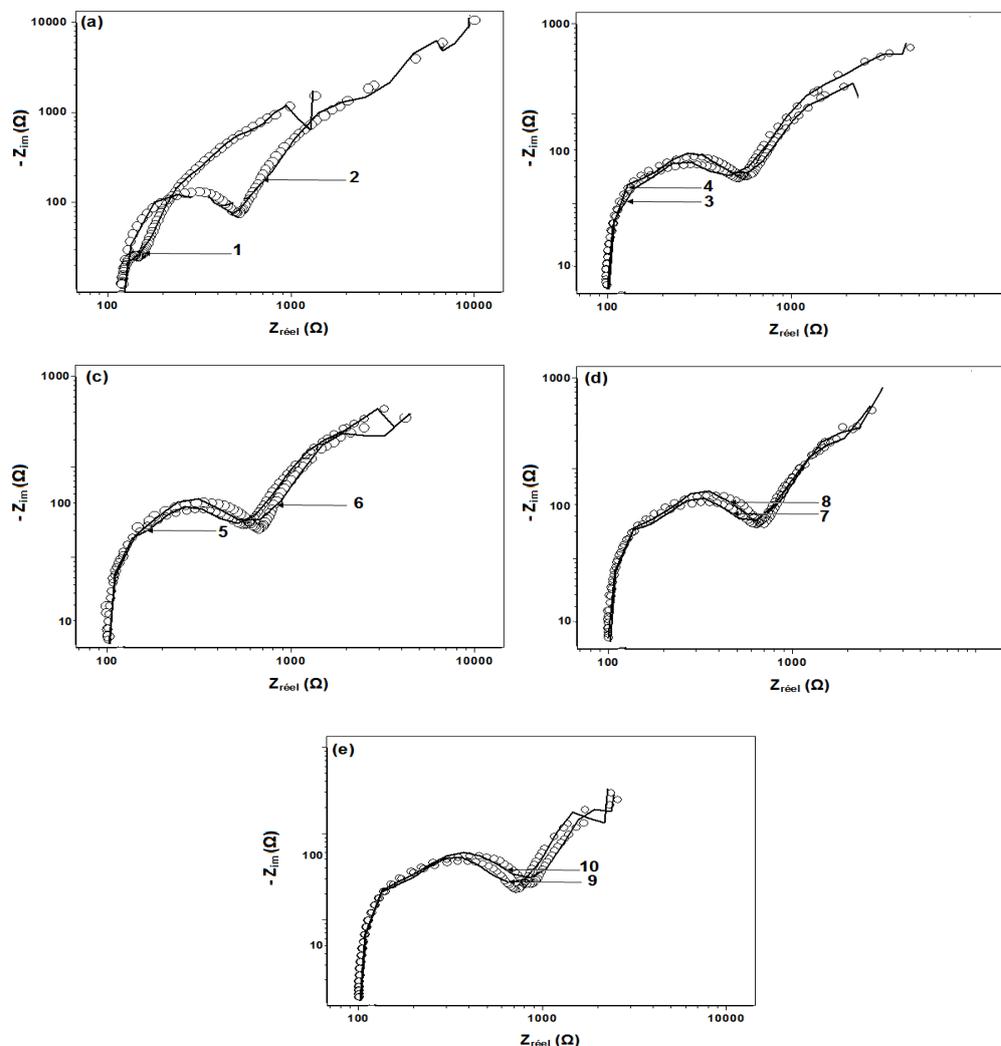
- **Choix du modèle électrique équivalent**

Pour analyser ces résultats expérimentaux, nous avons conservé le circuit du Figure 3.24 (Chapitre 3). Le dernier phénomène, dont la fréquence caractéristique est

de 13 mHz correspond à la diffusion de la sonde redox intervenant dans les couches de graphène immobilisé à la surface de l'électrode (Figure 4.24).

Le circuit électrique élémentaire utilisé dans le cas d'une diffusion illimitée est un élément de Warburg avec la couche de diffusion infinie noté  $W_{01}$  où  $R_s$  représente la résistance de la solution,  $R_1$  résistance ionique de l'interface et  $R_{TC}$  la résistance de transfert de charge,  $CPE_1$  l'élément de phase constante et  $W_{01}$  l'impédance de Warburg.

On constate, lors du dépouillement des résultats, que la capacité,  $CPE_1$ , et la résistance de transfert de charge,  $R_{TC}$ , sont les deux paramètres qui changent de manière assez importante. Pour se faire une idée plus précise et d'après le Tableau 4.2, on présente dans les diagrammes de la Figure 4.25 la variation l'éléments à phase constante ( $CPE_1$ ), la résistance de transfert de charge ( $R_{TC}$ ), la résistance ionique ( $R_1$ ) et la capacité de double couche ( $C_{DC}$ ) en fonction de nombre des couches de graphène fonctionnalisées sur l'électrode et que sont séparées par  $-C\equiv C-CH_2-$ .



**Figure 4.24** : Simulation de spectre d'impédance par le circuit équivalent présenté sur la Figure 3.24 d'une électrode de carbone vitreux passé par (a) : 1 et 2 cycles de greffage de groupements  $CH_2I$ , (b) : 3 et 4 cycles de greffage de groupements  $CH_2I$ , (c) : 5 et 6 cycles de

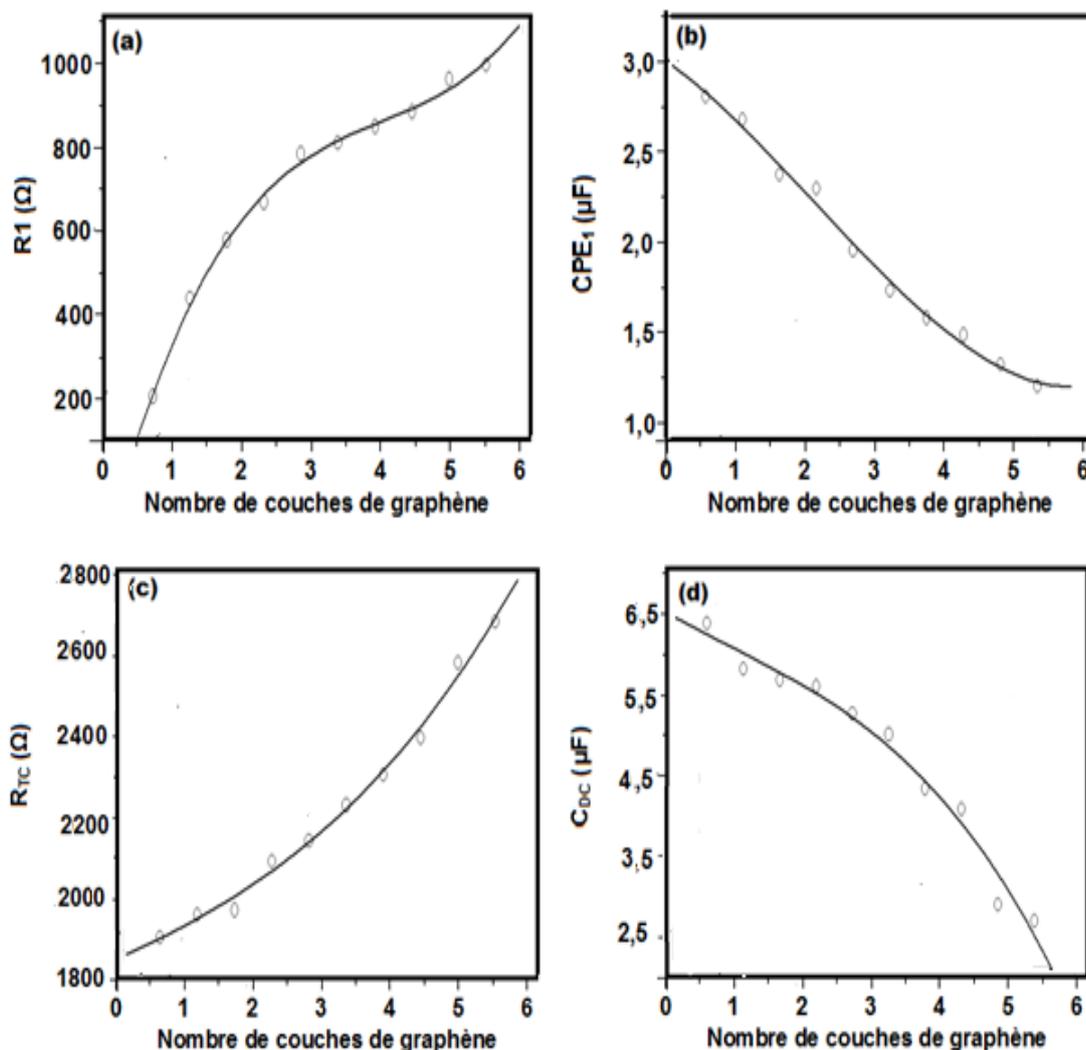
greffage de groupements  $\text{CH}_2\text{I}$ . Diagramme de Nyquist précédent (points), les valeurs issues de la modélisation (traits).

- **Résultat de la modélisation**

**Tableau 4.2** : Les paramètres de la simulation des spectres EIS (figure 4.24 ) par le circuit équivalent de la figure 4.23 . Logiciel de simulation : Z-view

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$R_s (\Omega)$	112	106	98	112	112	112	98	112	98	98
$R_1 (\Omega)$	520	625	687.5	728	780	792	809	825	860	875
$CPE_1 (\mu F)$	3.1810	3.0023	2.5700	2.4612	1.9821	1.6709	1.4552	1.3227	1.0916	0.9953
$R_2 (\Omega)$	1920	1987	2002	2150	2213	2319	2412	2523	2750	2875
$CPE_2 (\mu F)$	6.0200	5.5491	5.4420	5.3761	5.0950	4.8825	4.3253	4.1201	3.1500	2.9845
$W_{01} (\Omega)$	2.8301	3.5003	5.7320	6.0804	7.1610	7.5829	7.9252	8.1003	8.4670	9.2016

N : Nombre des couches de graphène

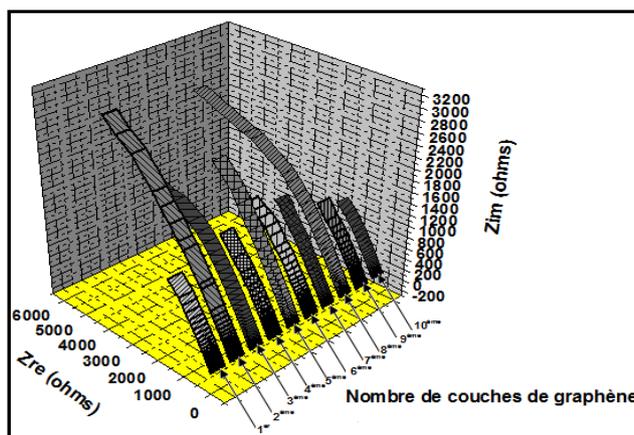


**Figure 4.25** : La variation l'éléments à phase constante  $CPE_1$ , la résistance de transfert de charge ( $R_{TC}$ ), la résistance ionique ( $R_1$ ) et la capacité de double couche ( $C_{DC}$ ) en fonction de nombre des couches de graphène fonctionnalisées sur l'électrode et que sont séparées par  $-C\equiv C-CH_2-$ .

### 2.2.3.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique après les greffages électrophiles successifs de plusieurs couches de graphène

Dans cette partie on au même raisonnement que dans le précédent pour appliquer la à l'étude de système stratifiés formées par les greffages du graphène avec l'iodométhyltriméthyl silane comme agent d'assemblage.

Il n y a pas de changement visible avant et après la modification d'électrode par le greffage de graphène de 1<sup>er</sup> jusqu'à 10<sup>ème</sup> couche, (Figure 4.26).

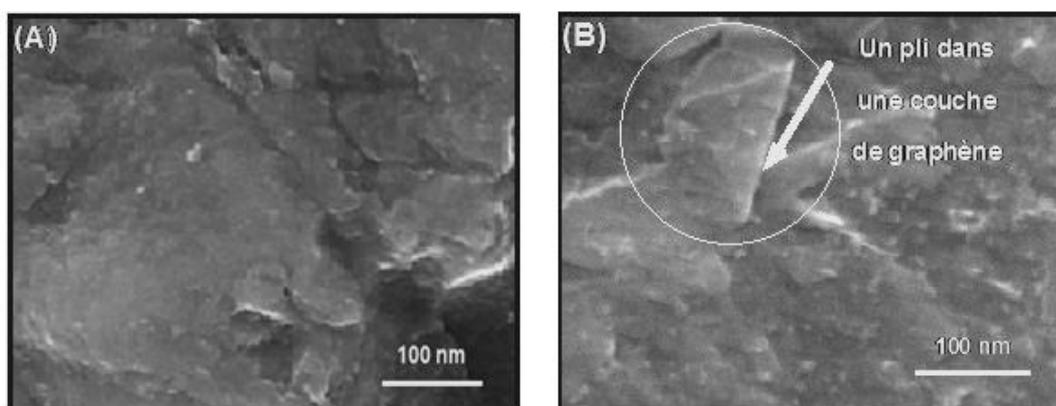


**Figure 4.26 :** Diagrammes d’une électrode de carbone vitreux ( $\varnothing = 3 \text{ mm}$ ) modifiée par 1 jusqu’à 10 greffages radicalaire de graphène séparés par  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$  Sonde rédox chloranil: ( $1 \text{ mmol L}^{-1}$ ),  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ .

#### 2.2.3.4. Étude de la morphologie de l’interface modifiée par électrogreffage de graphène

La Figure 4.27 présente une image de la surface du graphite avant et après la modification par 10 couches de graphène sont séparées par  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$ .

Une surface est grossie, contient de forage et bosses, c’est l’interface de graphite, (Figure 4.27. (A)), en revanche la Figure 4.27. (B) plaque de carbone vitreux greffé par 10 couche de graphène séparées par les lieurs  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$  : C’est une interface un peu rugueuse avec des faces parfois lisse et ils contiennent des plis. La flèche indique l’existence d’une flexion dans une couche de graphène, la présence des plis dus à longueur de lieurs utilisées que provoque un grande espace entre les couches de graphène.



**Figure 4.27 :** Clichés MEB d’une surface de carbone vitreux : (A) : avant la modification et (B) après 10 couches d’électro greffage nucléophile de  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$ .

## 5. Conclusion

La stratégie envisagée au cours de ce chapitre consiste précisément à modifier la surface de graphène par la fonctionnalisation électrochimique par deux différents séparateurs.

Les résultats obtenus montrent que l'efficacité de cette méthode est en progression avec la longueur de ponts introduits et le nombre de couches de graphène déposées.

On a prouvé ces résultats premièrement avec le calcul de nombre des molécules greffes au cours de l'oxydation et lors de la réduction, le nombre des séparateurs greffés est en progression avec leur longueur. Deuxièmement, à partir les caractéristiques après la modification électrochimique de l'électrode, d'après les courbes de voltamétrie cyclique on remarque que les pics dus à l'oxydation et à la réduction de chloranil presque sont remarquablement inhibés disparus, ce qui indique un ralentissement important voire un blocage du transfert électronique à travers la surface modifiée. Ce phénomène est très dominant avec les séparateurs  $-C\equiv C-CH_2-$  qu'avec  $CH_2-$ .

D'autre part, le greffage électrophile du bromopropyne engendre une augmentation importante de l'impédance par rapport au greffage d'iodométhyl. Ceci atteste que la taille de l'espaseur à greffer a une remarquable influence sur l'impédance. Ce comportement a une réflexion sur l'augmentation de la résistivité au cours de l'assemblage par les immobilisations successives.

Le but de ce chapitre est de mieux comprendre l'impact de cette stratégie sur les performances électrochimiques de graphène, par l'introduction de séparateurs à taille différente.

***Chapitre V : Greffage covalent du silsesquioxane  
F<sup>-</sup>@Ph<sub>8</sub>T<sub>8</sub> encapsulant l'ion fluorure sur le  
carbone vitreux***

Faire un capteur électrochimique implique généralement l'immobilisation d'un système approprié, une réponse redox spécifique à un événement externe, sur un support conducteur [100]. Les octaorganosilsesquioxanes récemment découverts avec un anion F<sup>-</sup>R<sub>8</sub>T<sub>8</sub> [101,102] encapsulé dans une cage R<sub>8</sub>T<sub>8</sub> ont au moins deux propriétés particulières qui pourraient être intéressantes pour la fabrication de dispositifs de détection: leur nature anionique non coordinante et non nucléophile [103,104] et la capacité de libérer l'anion F<sup>-</sup> en présence des ions Li<sup>+</sup> et H<sup>+</sup> et de leur structure de cage, par ailleurs stable [105].

Octaphenyl silsesquioxane Ph<sub>8</sub>T<sub>8</sub> présente une symétrie cubique avec six faces équivalentes, ressemblant à un dé (Figure 5.1), avec huit groupes Ph aux sommets permettant d'attacher ce système à la surface. Déposée sur un support conducteur, la cage Ph<sub>8</sub>T<sub>8</sub> a donc jusqu'à 4 possibilités pour l'immobilisation covalente - une pour chaque Ph. Pour s'en rendre compte, la greffe via la réduction des sels d'aryldiazonium semble être une méthode assez simple.

Cependant, cette méthode bien développée [106-107] nécessite de préparer des dérivés diazoder du substrat pour l'immobiliser [108,109]. Outre le fait que l'amination du parent Ph<sub>8</sub>T<sub>8</sub> est assez complexe [110], la voie d'immobilisation directe de l'aryldiazonium de F<sup>-</sup>@R<sub>8</sub>T<sub>8</sub> est impossible pour des raisons électroniques [111,112], car les silsesquioxanes à encapsulation F ne peuvent être préparés qu'avec des groupes non donneurs R (c'est-à-dire R ≠ C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub> [105,107]).

Par conséquent, pour immobiliser de manière covalente l'unité F<sup>-</sup>@R<sub>8</sub>T<sub>8</sub> telle quelle, sans la transformer en un diazoderivatif ou sans aucune autre modification chimique de ses groupes Ph, nous avons utilisé un réactif de greffage ambifonctionnel TMSCH<sub>2</sub>I permettant de préparer une surface "pré-collée", profitant de la greffe anodique récemment introduite avec des précurseurs ou des leurs contenant du TMS [113,114], suivie d'une greffe cathodique basée sur la réduction de CH<sub>2</sub>I. Nous rapportons ici l'immobilisation covalente de ce système particulier à une surface de carbone vitreux permettant d'obtenir une interface ionique chargée en F<sup>-</sup>, non fuyante et non lavable, sensible à la présence des ions Li<sup>+</sup> et H<sup>+</sup>.

## **1. Expérimental**

Les mesures électrochimiques et le greffage ont été effectués à l'aide d'un potentiostat PAR-2273 piloté par le boîtier Power Suite [115] en mode trois électrodes à l'aide d'une cellule électrochimique standard de 25 mL. Une analyse cartographique SEM-EDS a été effectuée au spectromètre JEOL JSM 7100 F avec un détecteur EDS SDD X-Max 50 mm<sup>2</sup> Oxford Instruments AZtecEnergy au CMEBA.

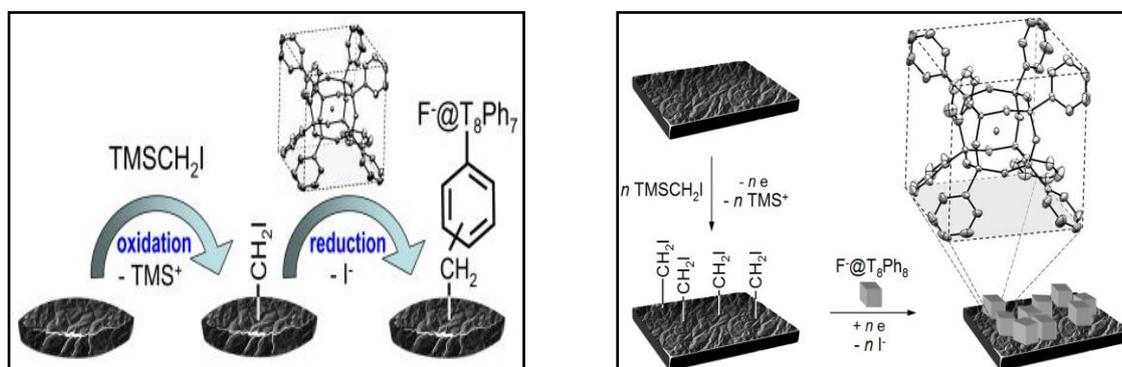
Le CH<sub>3</sub>CN (Acros) a été distillé sur CaH<sub>2</sub> sous argon et l'électrolyte support TBAPF<sub>6</sub> a été séché pendant une nuit sous vide à 80°C avant utilisation. Le sel silsesquioxane F<sup>-</sup> encapsulant F<sup>-</sup>@ Ph<sub>8</sub>T<sub>8</sub> [TBA<sup>+</sup>] a été préparé à partir de PhSi (OEt)<sub>3</sub>

(ABCR) et de TBAF (Acros) selon [102].  $TMSCH_2I$  a été acheté d'ABCR et utilisé tel que reçu.

## 2. Résultats et discussion

L'immobilisation de  $F^{-}@Ph_8T_8$  au niveau d'une électrode de carbone vitreux (GC) a été réalisée dans un processus anodique / cathodique en deux étapes (Figure 5.1). Dans un premier temps, 3 à 5 cycles anodiques à une électrode GC polie ont été réalisés dans l'intervalle de 1,2 à 2,2 V (Figure 5.2, A) dans la solution de  $TMSCH_2I$  (3 mmol L<sup>-1</sup> dans  $CH_3CN$  / 0,1 M  $TBAPF_6$ ) passivation de la surface de l'électrode par les groupes greffés  $-CH_2I$ , de manière similaire à la greffe anodique basée sur l'élimination de  $TMS^+$  récemment rapportée [116,117].

Cette étape implique deux processus en parallèle: l'oxydation de  $TMSCH_2I$  pour donner un carbocation  $^+CH_2I$  qui ajoute aux sites aromatiques en GC de manière Friedel-Craft, et l'oxydation des zones  $C_{sp}^2$  en GC pour former une interface polyélectrophile qui remplace le groupe TMS dans un processus de type  $S_E2$ . L'EDS montre la présence d'atomes d'iode à l'interface ainsi préparée, qui restent attachés même après un nettoyage ultrasonique intense.



**Figure 5.1** : Schéma d'immobilisation covalente de TBA ( $F^{-}@Ph_8T_8$ ) à une interface GC.

Ensuite, la surface recouverte de  $-CH_2I$  a été soumise à un balayage cathodique lent de -1,0 V à -1,8 V à  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$  (Figure 5.2, B) dans la solution de  $F^{-}@Ph_8T_8$  [ $TBA^+$ ] (3,5 mmol L<sup>-1</sup> dans  $CH_3CN$  / 0,1 M  $TBAPF_6$ ).

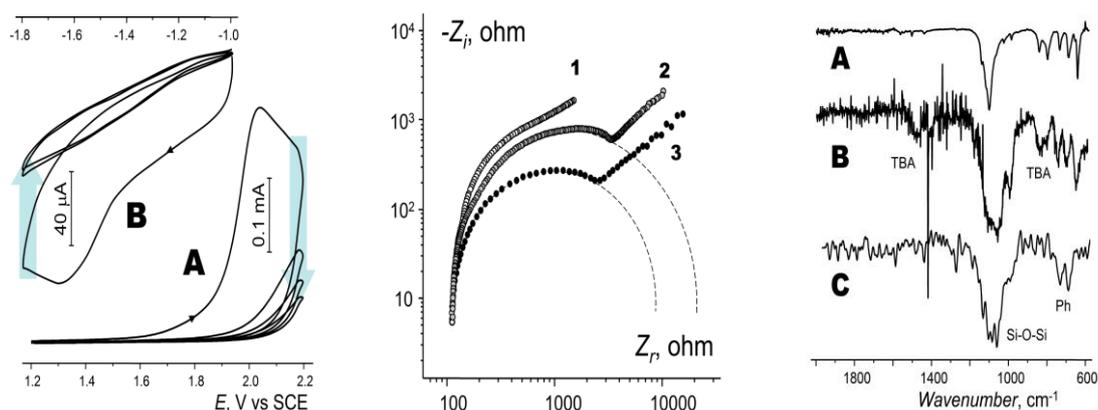
Après le premier balayage, l'interface ainsi traitée n'a plus montré de signal de réduction des groupes  $-CH_2I$  pré-greffés.

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) attestait une bonne conductivité de l'interface recouverte de  $F^{-}@Ph_8T_8$  (Figure 5.2), contrairement à celle de  $-CH_2I$  (ou  $-CH_3$  qui pourrait être formée par une réduction supplémentaire de  $-CH_2I$ ).

Le taux de balayage lent semble être un facteur important permettant un temps plus long pour la disposition appropriée du  $F^{-}@Ph_8T_8$  principalement greffé à la surface

afin de permettre plus que la fixation unitaire de n'importe quelle espèce  $F^{\cdot-}@Ph_8T_8$  et la formation d'une couche greffée compacte.

À des taux de balayage plus élevés,  $v > 50-100 \text{ mV s}^{-1}$ , la couche obtenue a un  $R_{CT}$  supérieur car de nombreuses unités  $F^{\cdot-}@Ph_8T_8$  sont attachées par un lieu  $-CH_2^{\cdot-}$  seulement par un ou deux de leurs quatre phényles disponibles pour la greffe formant ainsi une couche moins compacte; les groupes  $CH_2I$  restants non utilisés sont réduits en  $CH_3$



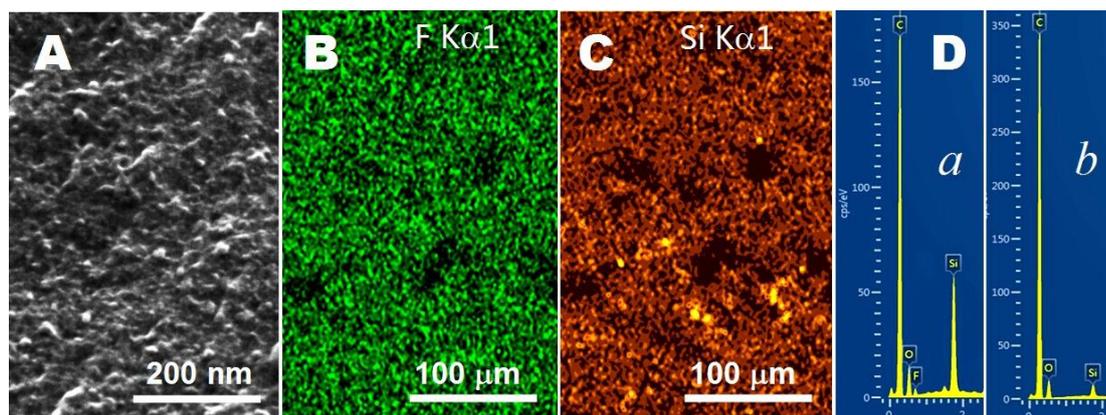
**Figure 5.2 :** Greffage en deux étapes de  $F^{\cdot-}@Ph_8T_8$  sur une électrode GC et EIS de chloranil sur: (1) CPG recouverte de  $F^{\cdot-}@Ph_8T_8$ , (2) CPG recouverte de couches greffées  $-CH_2I$  et (3)  $-CH_3$ . Spectres FTIR: (A) TBA moléculaire ( $F^{\cdot-}@Ph_8T_8$ ). Interface GC avec TBA greffé (B) ( $F^{\cdot-}@Ph_8T_8$ ). (C) Couche restante de  $Ph_8T_8$  sur la même électrode après son contact de 3 min avec la solution de  $LiClO_4$ .

L'intégration du courant de réduction de l'électrode recouverte de  $CH_2I$  (Figure 5.2, B) fournit la densité des groupes  $CH_2I$  (aire géométrique) sur celle-ci de  $\Gamma = 1,23 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ .

Compte tenu de la rotation libre autour de la liaison simple C-C, la projection d'un radical  $CH_2^{\cdot-}$  greffé ( $r = 1,62 \text{ \AA}$ ) sur l'électrode forme un cercle de surface  $\approx 8,24 \text{ \AA}^2$ . Par contre, l'aire de la projection de la zone autour de trois carbonnes Ph convenant à l'attaque radicale par  $CH_2^{\cdot-}$  (p- et 2×m-) est de ca.  $18 \text{ \AA}^2$  pour chacun des quatre phényles "d'atterrissage" de la cage de  $Ph_8T_8$ , c'est-à-dire couvrant plus de deux fois la portée d'un seul site de greffage de  $CH_2$ .

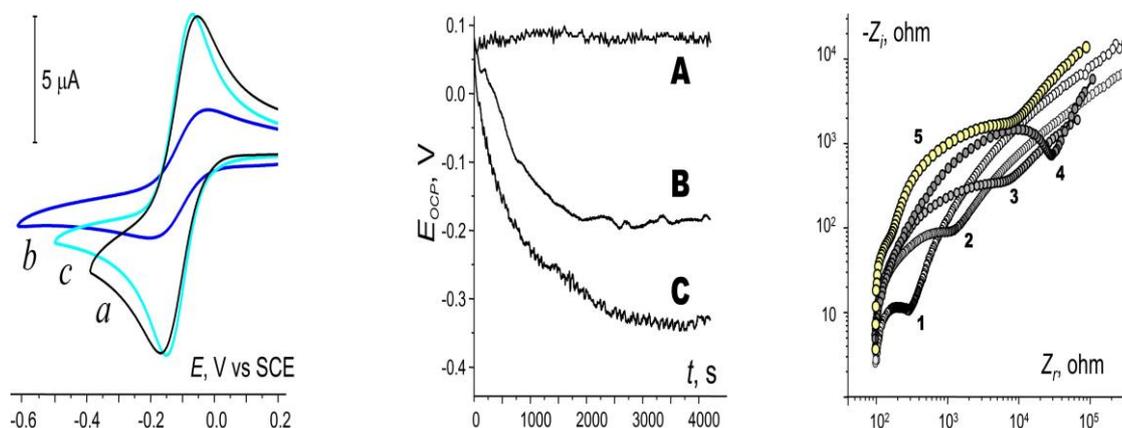
En d'autres termes, la probabilité de greffage multiple de l'unité  $Ph_8T_8$  est assez élevée puisque chacun des quatre Ph du silsesquioxane approchant l'interface des groupes couverts par  $CH_2I$  trouvera au moins deux points d'ancrage.

La cartographie EDS Si / F de la surface de GC modifiée à  $F^{\cdot-}@Ph_8T_8$  (Figure 5.3) montre une répartition assez homogène des unités de silsesquioxane greffées sur la surface.



**Figure 5.3 :** (A) SEM de la surface GC avec TBA immobilisé ( $F^-@Ph_8T_8$ ) et cartographie de ses atomes (B) F et (C) Si. (D) Analyse EDS de (a) une interface fraîchement greffée et (b) après son contact de 5 min avec une solution de  $LiClO_4$  0,01 M.

L'affinité de l'anion non nucléophile  $F^-@Ph_8T_8$  à la surface de la GC semble être encore plus élevée que celle de l'anion  $ClO_4^-$  car, en utilisant  $TBAClO_4$  à la place de  $TBAPF_6$ , une interface similaire a été obtenue. Contrairement au greffage au diazonium, l'immobilisation des unités  $F^-@Ph_8T_8$  à l'aide de  $TMSCH_2I$  ne produit qu'une monocouche, car le greffage n'intervient qu'à l'interface pré-enduite  $-CH_2I$  piégeant les espèces qui entrent en contact avec la couche de solution; une fois la liaison  $CH_2-Ph$  formée, le site est désactivé pour une nouvelle greffe.



**Figure 5.4 :** Gauche: Réduction du chloranil ( $2 \text{ mmol L}^{-1}$ ) dans le  $CH_3CN/0.1 \text{ M TBAPF}_6$  Voltamétrie sur une électrode GC greffée avec : (a) des unités  $F^-@Ph_8T_8$  fixées par le (s) lieu (s)  $-CH_2-$ , (b) avec la cage  $Ph_8T_8$  vidée et (c) la GC nue pour comparaison. Au milieu: tracés  $E_{ocp}$  -  $t$  en circuit ouvert pour une électrode GC greffée  $F^-@Ph_8T_8$  dans (A)  $CH_3CN/0.1 \text{ M TBAPF}_6$ . Même électrode, après addition de (B)  $HCl$  (0,01 M) et (C)  $LiClO_4$  (0,01 M). Nyquist trace la réduction de chloranil ( $2 \text{ mmol L}^{-1}$ ) à l'électrode greffée  $F^-@Ph_8T_8$  après son contact avec  $CH_3CN/0.01 \text{ M LiClO}_4$  pendant (1) 10 s, (2) 1 min, (3) 3 min et (4) 35 min. (5) Électrode GC avec cage d'octaphenylsilsesquioxane greffée à vide  $Ph_8T_8$ . Notez plusieurs constantes de temps liées à la structure.

L'interface ionique obtenue est stable dans l'air et dans le temps, mais lors de l'exposition aux solutions contenant des ions Li<sup>+</sup> ou H<sup>+</sup> (Figure 5.4, a et b, respectivement), les mesures de potentiel en circuit ouvert montrent son évolution rapide provoquée par extraction de F<sup>-</sup> encapsulé de l'intérieur de la cage Ph<sub>8</sub>T<sub>8</sub>.

Le temps nécessaire à l'interface F<sup>-</sup>@Ph<sub>8</sub>T<sub>8</sub> pour libérer tous ses F<sup>-</sup> est assez similaire pour Li<sup>+</sup> et H<sup>+</sup> (solutions 0,01 M). Après que tous les ions F<sup>-</sup> soient partis de la couche F<sup>-</sup>@Ph<sub>8</sub>T<sub>8</sub> immobilisée, l'analyse EDS montre que seuls les atomes O et Si sont présents à cette interface (Figure 5.3.D).

La R<sub>CT</sub> de la couverture d'électrode Ph<sub>8</sub>T<sub>8</sub> à cage vide restante, déterminée par EIS, est beaucoup plus élevée que celle de la couche ionique d'origine et est pratiquement identique à celle des surfaces greffées avec du silsesquioxane creux Ph<sub>8</sub>T<sub>8</sub> en utilisant une procédure similaire (Figure 5.4).

### **3. Conclusion**

Le réactif de "colle" TMSCH<sub>2</sub>I, disponible dans le commerce, a été utilisé pour réaliser un nouveau greffage combiné anodique/cathodique d'une structure de cage anionique aromatique-organosiliciée complexe sur du carbone vitreux.

Ce système peut être utilisé comme interface de détection sensible à l'exposition aux ions Li<sup>+</sup> et H<sup>+</sup> ou comme support solide pour stabiliser / manipuler des cations hautement électrophiles.

De manière plus générale, l'immobilisation électrochimique à l'aide de TMSCH<sub>2</sub>I présente une méthode simple et commode pour la liaison du méthylène de deux unités (poly) aromatiques.

Cette méthode rend inutile tout traitement chimique préalable des substrats, ce qui est nécessaire dans d'autres méthodes de greffage pour leur conférer un groupe d'ancrage fonctionnel qui permettrait leur électrogreffage.

Des travaux supplémentaires sur l'utilisation de ce procédé pour préparer des matériaux carbonés en couches souples avec des distances interstitielles à la demande sont en cours.

*Chapitre VI: Assemblage des couches  
graphitiques*

La chimie de surface est définie principalement comme l'étude et le contrôle de la formation de monocouches, de couches ou de polymères organiques à la surface d'un substrat solide, ainsi que la caractérisation des molécules greffées à sa surface. Les monocouches organiques formées à la surface d'un substrat ont en général seulement quelques nanomètres d'épaisseur.

Leurs propriétés électroniques peuvent être aussi variées en changeant les substituants sur les systèmes conjugués, en l'occurrence aromatique [118].

La caractérisation d'assemblages des couches graphitiques par électrochimie nécessite l'utilisation de surface conductrice électronique. Pour réaliser un assemblage couche par couche sur une surface d'électrode (comme sur toute autre surface), il faut tout d'abord fonctionnaliser cette surface pour lui conférer une charge (positive ou négative).

Il existe de nombreuses possibilités pour fonctionnaliser une surface par greffage d'une monocouche anionique ou cationique, qui dépendent de la nature de la surface étudiée.

Cependant, dans le cas où l'électrochimie est utilisée comme outil de caractérisation, il sera indispensable de vérifier que cette monocouche ne perturbe pas le transfert d'électron mis en jeu à l'interface électrode/couche. La majorité des travaux consacrés à la modification d'électrodes utilisent des surfaces de carbone vitreux, de platine et d'or.

Les études plus récentes nous montrent également que pour bien connaître et maîtriser l'influence des interactions régissant l'organisation de ces superstructures graphitiques, il ne suffit pas d'étudier leurs assemblages à l'équilibre thermodynamique [119].

La formation de ces réseaux est souvent le fruit d'une multitude d'étapes consécutives correspondant à l'apparition de phases, stables ou non, dynamiques ou statiques, chacune étant tributaire des propriétés intrinsèques des molécules individuelles et de leurs interactions.

Dans le chapitre 4, on étudie l'électrogreffage avec deux séparateurs différents –  $\text{CH}_2-$  et  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$ .

On remarque que l'augmentation de la longueur de chaîne fonctionnalisée engendre une augmentation importante de la résistance de transfert de charge à travers de cette interface testée avec un couple redox utilisé précédemment.

Ceci atteste que la taille de pont à greffé a une remarquable influence sur l'impédance de l'interface. Ce comportement reflète une augmentation de la résistivité au cours de l'assemblage par les immobilisations successives.

Dans ce chapitre, avec le changement de la chaîne immobilisée entre les couches graphitiques on change aussi la méthode de fonctionnalisation afin d'obtenir le modèle parfait de greffage et la meilleure résistance de l'interface (test de chloranil).

## 1. Expérimental

On dépose manuellement une petite couche graphitique (graphite, graphène, nanotube ou bien fullerène) sur l'électrode, puis on la rince à ultrasons pendant 3 minutes et on le passera à la réduction de l'agent d'ancrage  $\text{Br}(\text{CH}_2)_5\text{Br}$ . La modification électrochimique de l'électrode est réalisée dans une solution (0.1 M TBAPF<sub>6</sub>, 3 mL acétonitrile) préalablement dégazée en barbotant l'argon sec pendant 10 min.

L'assemblage des éléments de cette couche a été réalisé par la réduction électrochimique avec le control par la voltammétrie cyclique on utilisant un système électrochimique à trois électrodes.

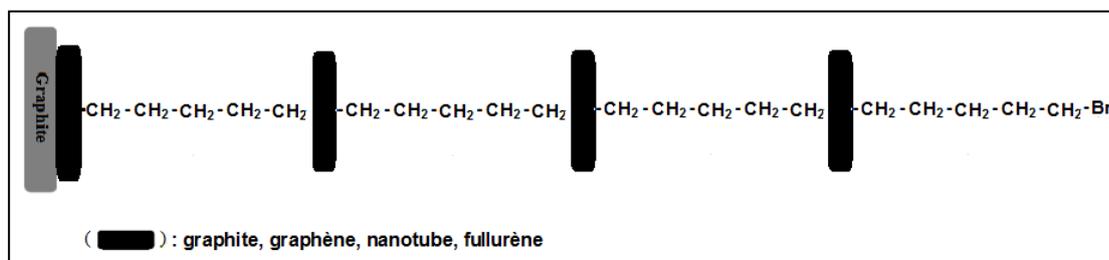
## 2. Résultats et discussions

### 2.1. Assemblage radicalaire d'une couche du graphite, du graphène, de nanotubes ou du fullerène sur une électrode de carbone vitreux

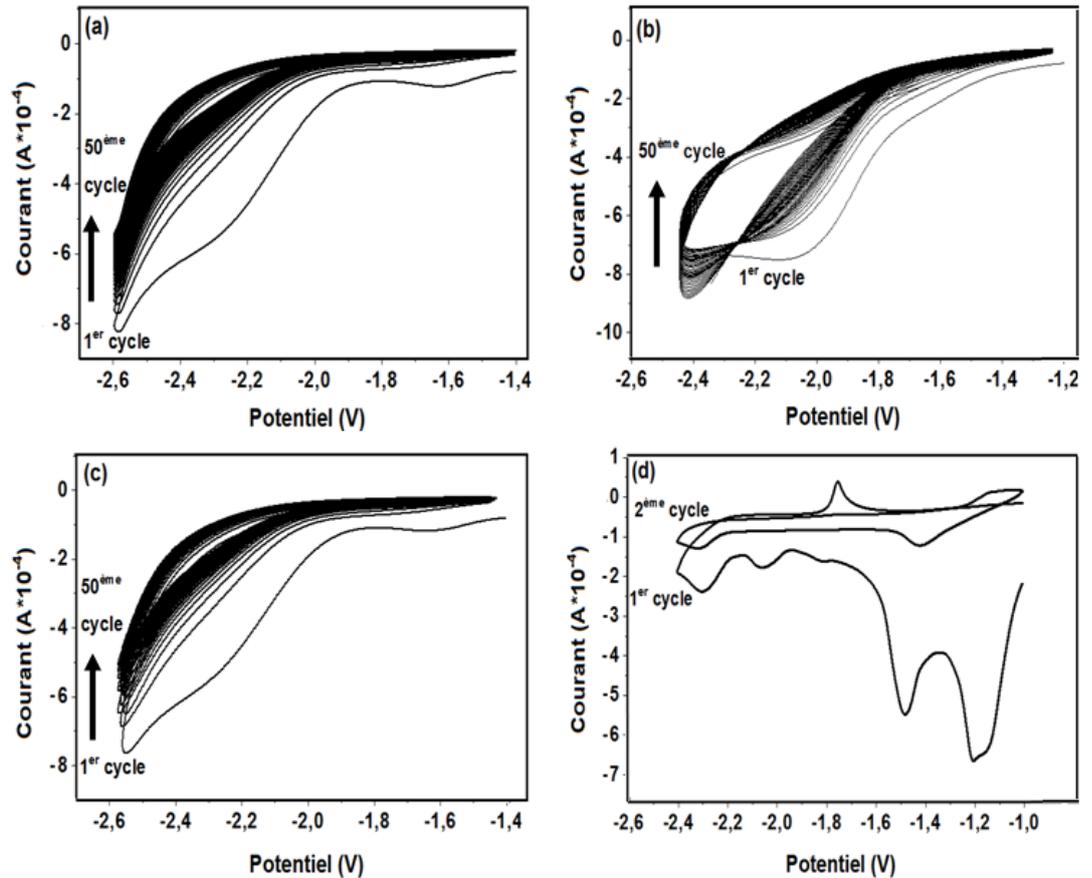
Des études électrochimiques ont été effectuées par voltammétrie cyclique à température ambiante d'une solution d'acétonitrile (3 ml) utilisant le tétrabutyl ammonium hexafluorophosphate (TBAPF<sub>6</sub>) (0.1 mol.L<sup>-1</sup>) comme électrolyte support et quelques gouttes de 1,5-dibromopentane, préalablement dégazée en barbotant l'argon sec pendant 10 min. On dépose manuellement une petite quantité de différents allotropique de carbone vitreux (graphite, graphène, nanotube et/ou fullerène) sur l'électrode, on l'étale par le frottement, puis on la passé à ultrasons 3 minutes pour enlever l'excès et on le passera à la réduction des groupements d'ancrage  $\text{Br}(\text{CH}_2)_5\text{Br}$

Le greffage de cette couche a été réalisé par la réduction électrochimique avec le contrôle par la voltammétrie cyclique, qui permet de visualiser facilement le potentiel de réduction des groupements bromopenthyl.

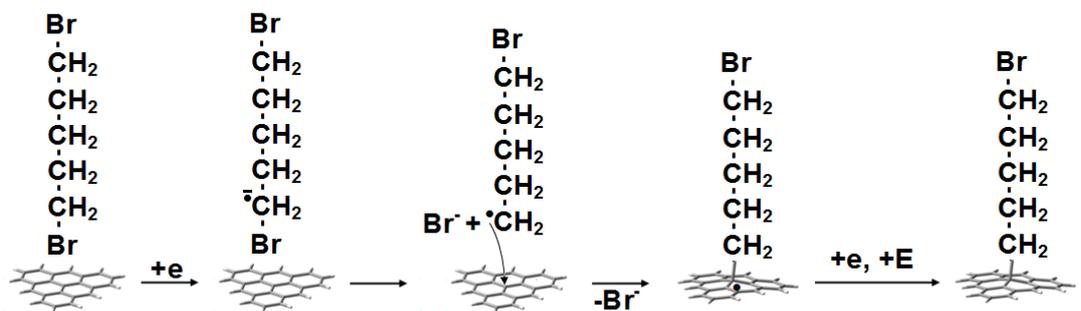
Les trois électrodes du système électrochimique sont alors plongées dans la solution. L'électrode de travail utilisée est une électrode de carbone vitreux ( $\varnothing = 3$  mm). La réduction des groupements bromopenthyl est réalisée au cours d'une variation linéaire du potentiel à la vitesse de 100 mV par seconde, entre -1.4 et -2.6 V/ECS pour le graphite et le nanotube, entre -1.2 et -2.5 V/ECS pour le graphène, Figure 6.2 : (a), (b), (c) et enfin entre -1.2 et -2.4 V/ECS pour le fullerène (Figure 6.2) : (d).



**Figure 6.1 :** Assemblage de nano-formes du carbone différent de formes allotropique de carbone greffé par 1,5-dibromopentane.



**Figure 6.2 :** Voltampérogramme de l'électrogreffage radicalaire d'une couche de : (a) graphite, (b) graphène, (c) nanotube et (d) fullerène étalés sur l'électrode (vitesse de balayage  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ).



**Figure 6.3 :** Schéma réactionnel de réduction du dibromopentane par voie électrochimique.

Un pic de réduction à  $E = -1.6 \text{ V}$  est visible en premier balayage avec (a) le graphite, (b), graphène et (c) le nanotube (Figure 6.2 : (a), (b), (c)) ; il a pratiquement disparu en cours de balayages suivantes. Il est à noter qu'au delà de ce pic une nouvelle réduction se produit comme le montre la vague de réduction finale vers  $E = -2.2 \text{ V/ECS}$

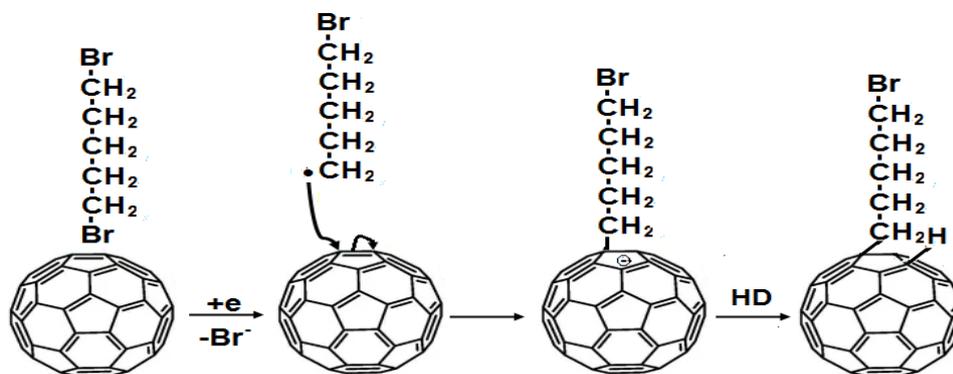
avec graphite et le nanotube et vers  $E = -2$  V/ECS avec le graphène. Sur le voltammogramme : un autre phénomène semble débiter.

Une telle différence pourrait être due à des états de surfaces différentes des carbones utilisés. Ce pic est attribué à la formation d'un radical anion qui subit une rupture de la liaison C-Br pour donner un radical  $\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4$ . Le pic observé alors correspond à la réduction des groupements bromopenthyl, et à la formation du radical [120, 121], c'est donc à ce potentiel que va se produire l'assemblage de la couche poreuse, ressemblant à une mousse, de différentes formes allotropiques du carbone (graphite, graphène, nanotube et fullurène).

Le voltammogramme de la Figure 6.2 : (d) présente clairement trois vagues de réduction monoélectroniques, un seul entre eux est réversible qui correspondent à la réduction du noyau fullerène et qui est associées au potentiels de réduction  $E_{1/2} = -1.90$  V, (potentiel de demi-vague  $E_{1/2} = \frac{1}{2} (E_{pa} + E_{pc})$ ), attribuables à la génération de l'anion radical  $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ , du dianion  $\text{C}_{60}^{2-}$  et du trianion  $\text{C}_{60}^{3-}$  respectivement. Ces résultats sont caractéristiques du comportement électrochimique des fullerènes [122].

Sous la polarisation cathodique, on observe les pics vers (-2.05), (-1.8), (-1.48), (-1.2), (-1.14) et (-2,3) V/Ag/AgCl (1,5-dibromopentane), la réduction directe du chaine bromure à la cathode (fullerène) en radical-anion suite au transfert d'électron.

Cette espèce réagit par le radical avec la surface et se greffe sur le fullerène pour conduire à un anion attaché de façon covalente à la surface. En effet, on comprend aisément que plus le noyau aromatique est appauvri en électrons (groupement électro attracteur), plus le 1,5-dibromopropane est facile à réduire et réciproquement. Lorsque le potentiel de réduction du 1,5-dibromopentane est atteint, celui-ci se réduit en espèce radicalaire capable de s'accrocher sur le fullerène qu'est déjà déposé sur l'électrode. Cette couche formée bloque progressivement le transfert électrochimique (Figure 6.4). Durant le balayage retour du premier cycle, on remarque une vague anodique de faible intensité, qui correspond à la réadsorption de 1,5-dibromopentane désorbé durant le balayage cathodique [123]. Les balayages successifs montrent une diminution progressive des vagues cathodiques, qui sont une conséquence de la diffusion en solution des molécules de 1,5-dibromopentane désorbées.



**Figure 6.4 :** Schéma réactionnel de réduction du dibromopentane sur le fullerène par voie électrochimique.

## 2.2. Caractérisation électrochimique des surfaces modifiées à 1,5-dibromopentane

### 2.2.1. Voltamétrie cyclique : Voltamétrie cyclique de l'électrode recouverte d'un seul traitement fullerène/1,5-dibromopentane

Une solution de chloranil à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  est préparée dans l'acétonitrile en présence de  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  de tetrabutylammonium hexafluorophosphate ( $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$ ) comme sel support. Le système est soumis à une voltampérométrie cyclique de  $0,5 \text{ V}$  à  $-0,5 \text{ mV}$  à une vitesse de balayage de  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Les quatre CV enregistrées (électrode recouverte par une couche fonctionnalisée par 1,5-dibromopentane : (1) graphite / (2) le graphène / (3) les nanotubes / (4) le fullerène) sont représentées (Figure 6.5).

Nous avons évalué l'uniformité du revêtement, la densité de greffage et la compacité des couches de 1,5-dibromopentane en mesurant la résistance au transfert de charge à l'aide d'une sonde électrochimique (chloranil).

Il s'agit d'un système redox réversible (réduction-oxydation) dont les courants de réduction et d'oxydation peuvent être modifiés en intensité  $I_p$  et/ou en potentiel  $E_p$  (aux pics de réduction et d'oxydation) par la présence de 1,5-dibromopentane greffé sur une couche de variété allotropique du carbone vitreux (graphite, graphène, nanotubes, fullerène) qui est déposée sur l'électrode.

Les changements observés par voltampérométrie cyclique, autrement dit l'allure du voltampérogramme de la sonde redox, peuvent nous renseigner sur plusieurs points : La densité et/ou l'épaisseur de couche de 1,5-dibromopentane et l'uniformité du greffage. Si le taux d'occupation ou de recouvrement de la surface est faible ou bien si le greffage n'est pas uniformément réparti sur toute la surface, il subsiste alors des zones de variété allotropique de carbone vierges découvertes susceptibles de laisser passer les électrons.

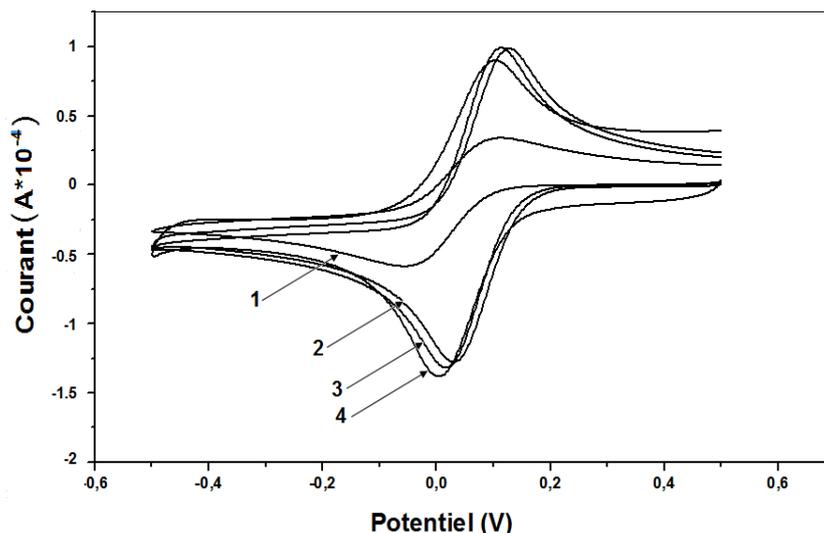
Dans la Figure 6.5.Courbe 4, seule l'intensité ( $I_p$ ) des courants aux pics de réduction et d'oxydation de fullerène sont atténuée par rapport aux intensités de courant mesurées sur le graphite, graphène et nanotube déposés par une couche de 1,5-dibromopentane (Figure 6.5.Courbes 1, 2, 3).

En effet, dans ce cas l'aire de la surface électroactive diminue par rapport à l'électrode maintenue de graphite, graphène ou bien nanotube mais la sonde redox n'a aucune difficulté à accéder à l'électrode ( $E_p$  inchangés).

Plus la couche de 1,5-dibromopentane est épaisse et/ou compacte, plus la résistance au transfert de charge (électrons) est importante en raison de la faible pénétration de la sonde à travers la couche.

De ce fait, l'intensité  $I_p$  diminue et les potentiels  $E_p$  varient : les pics d'oxydation et de réduction s'écartent respectivement vers des potentiels plus anodiques et plus cathodiques (Figure 6.5. Courbe 4).

L'allure du voltampérogramme de la sonde redox traduit la résistivité et donc la densité de la couche de 1,5-dibromopentane greffé sur l'électrode.



**Figure 6.5 :** Voltampérogramme de la solution aqueuse de chloranil ( $1 \text{ mmol L}^{-1}$ ) sur une électrode de carbone vitreux : (1) déposé par le graphite (2) déposé par le graphène (3) déposé par les nanotubes et (4) déposé par le fullerène et greffé la couche déposée par 1,5-dibromopentane ( $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ),  $T = 298 \text{ K}$ .

Le chloranil se réduit à  $-0.05 \text{ V}$  et s'oxyde à  $0.1 \text{ V}$  avec des intensités de courants respectives de  $-0.06 \cdot 10^{-4} \text{ A}$  et  $0.35 \cdot 10^{-4} \text{ A}$ . On constate que la CV du chloranil obtenue avec le fullerène est énormément modifiée par rapport à celle obtenue avec les autres allotropies de carbone donc la sonde redox pénètre plus difficilement à l'intérieur des couches gonflées de fullerène qui totalement bloquant au passage du courant ce qui témoigne d'une densité de greffage élevée (Figure 6.5 : (1)).

### 2.2.2. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (fullerène/1,5-dibromopentane)

On peut observer que pour la surface couverte de graphite et graphène, dans la Figure 6.6, il n'y a pratiquement pas de changement avant (courbe 5) et après (courbe 3 et 4) la modification d'électrode par le greffage de couche fonctionnalisée par 1.5 dibromopentane.

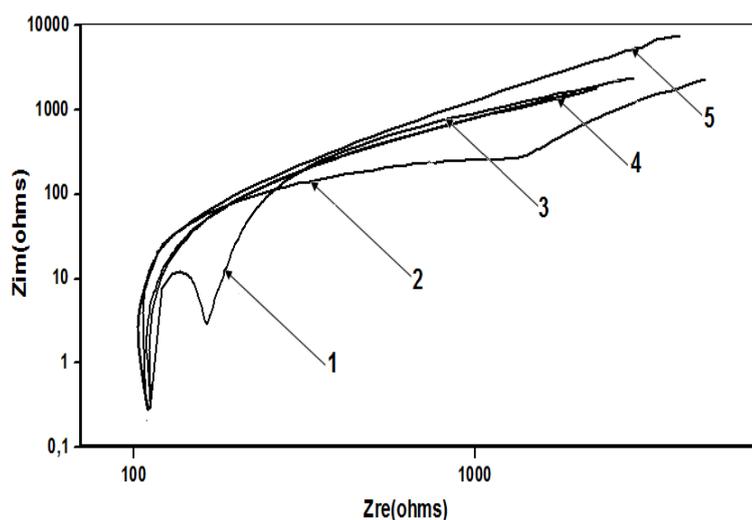
Il est intéressant de constater l'excellent accord avec le voltampérogramme de la Figure 6.5 qui montre des courants plus élevés aux potentiels plus cathodiques et plus anodiques, où le processus d'oxydoréduction se manifeste de manière plus importante.

Le diagramme de Nyquist obtenu avec le nanotube et le fullerène (Figure 6.6 : Courbe 1 et 2), il fait apparaître deux boucles fortement décentrées.

La 1<sup>er</sup> boucle c'est le demi-cercle à haute fréquence observé correspond à la résistance de l'interface entre le surface de solution et les couches de matière active (nanotubes ou

fullerène) fonctionnalisé par 1,5-dibromopentane, comprenant la résistance de contact ainsi que la résistance des couches présente à la surface de l'électrode [124].

Aux moyennes fréquences, la pente égale à  $45^\circ$  correspond à la résistance due à la mobilité ionique dans la porosité du carbone vitreux de l'électrode. Aux basses fréquences, une droite s'approchant de la verticalité correspondant à un comportement purement capacitif est mesuré.



**Figure 6.6 :** Les diagrammes de Nyquist du chloranil ( $1 \text{ mmol L}^{-1}$ ) sur une électrode de graphite sans modification (5) et pour une électrode passe consécutivement par assemblage d'une couche de : (3) graphite, (4) graphène, (1) nanotubes, (2) fullerène. Solution électrolytique: acétonitrile contenant  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  TBAPF<sub>6</sub>,  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ .

On utilise le même circuit équivalent Figure 3.24 du chapitre 3. Dans la gamme des hautes fréquences, entre 50 kHz et 80 Hz, le demi-cercle est attribué au transfert ionique à l'interface couche/solution qui est donc assimilé à une résistance RII (résistance ionique de l'interface) en parallèle avec un condensateur CII (capacitance au niveau de l'interface couche/solution).

Les valeurs de résistance RII pour les nanotubes et le fullerène successivement sont  $170 \Omega$  et  $510 \Omega$ .

### 2.2.3. Étude de la morphologie de l'interface de l'électrode avant et après leur modification par électrogreffage

#### 2.2.3.1. Le MEB de la plaque greffée par fullerène

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été employée pour visualiser la morphologie de carbone vitreux premièrement après l'assemblage des couches (fullerène/1,5-dibromopentane) et (nanotubes/1,5-dibromopentane).

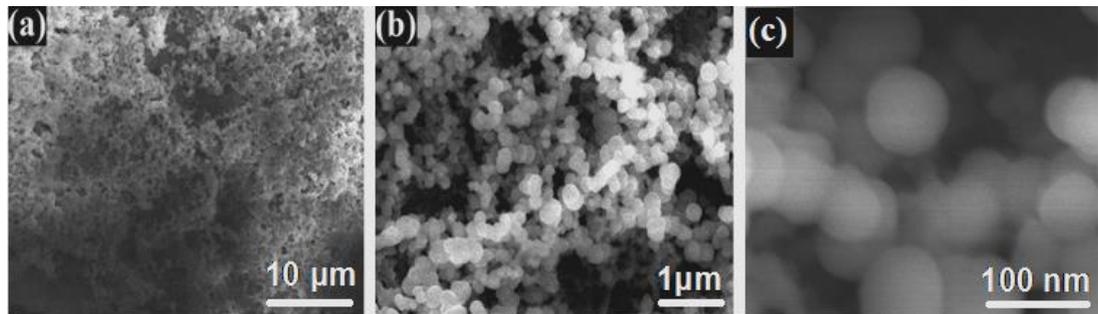
On étale manuellement une petite couche de fullerène sur la plaque de graphite ensuite on greffe cette couche cathodiquement par 1,5-dibromopentane (Figure 6.7). La répétition de ces étapes 4 fois sur une plaque de graphite et sur une plaque de cuivre provoque respectivement les Figures 6.8 et la Figure 6.9.

Les images MEB ont montré que la macrostructure des fullerènes était la sphère avec différentes morphologies irrégulières. La taille des sphères était homogène et moyenne. Ils ont des tailles de sphère allant de 30 nm à 80 nm [125].

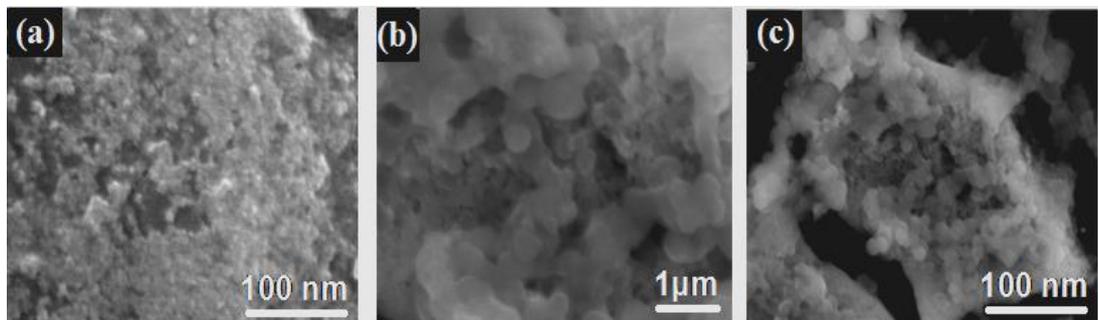
Le nombre de couches de fullerène joue un rôle important dans l'assemblage et les changements morphologiques des dérivés de fullerènes. Pour la plaque d'une seule couche montre une surface d'éponge (Figure 6.7.(a)), les sphères sont bien claires et dispersées sur toute la surface de plaque (Figure 6.7.c), en revanche l'assemblage de 4 couches de (fullerène/1,5-dibromopentane) montre une surface avec cortex calleux (Figure 6.8.a) et des congglomérats des sphères (Figure 6.8.c).

En changeant la nature de surface utilisée – surface graphitique par le cuivre, on constate la clarté des images de la plaque de cuivre, il y a un bosselage des petites sphères de fullerène (Figure 6.9.a), des tailles moyenne et homogène (Figure 6.9 : (b), (c)).

L'analyse MEB montre que le diamètre moyen des particules d'une nanobille dérivée du fullerène est d'environ 55 nm [126].



**Figure 6.7 :** Clichés MEB d'une surface de graphite d'une seule couche de (fullerène/1,5-dibromopentane).



**Figure 6.8 :** Clichés MEB d'une surface de graphite à 4 couches de (fullerène/1,5-dibromopentane).

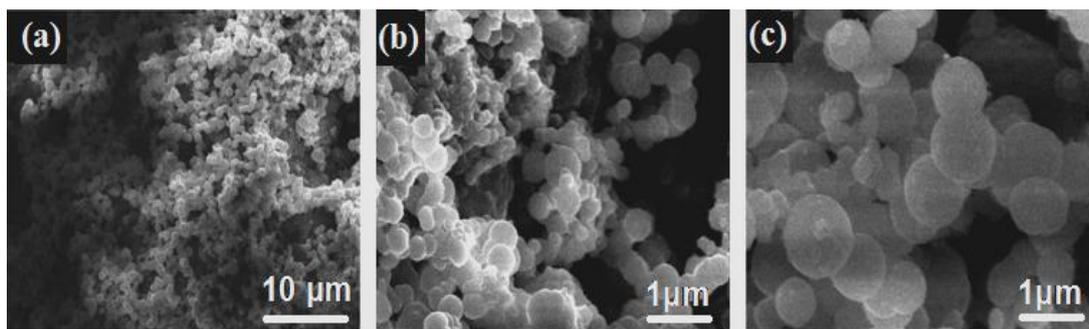


Figure 6.9 : Clichés MEB d'une surface de cuivre d'une seule couche de (fullerène/1,5-dibromopentane).

### 2.2.3.2. MEB de fullerène greffé sur papier aluminium

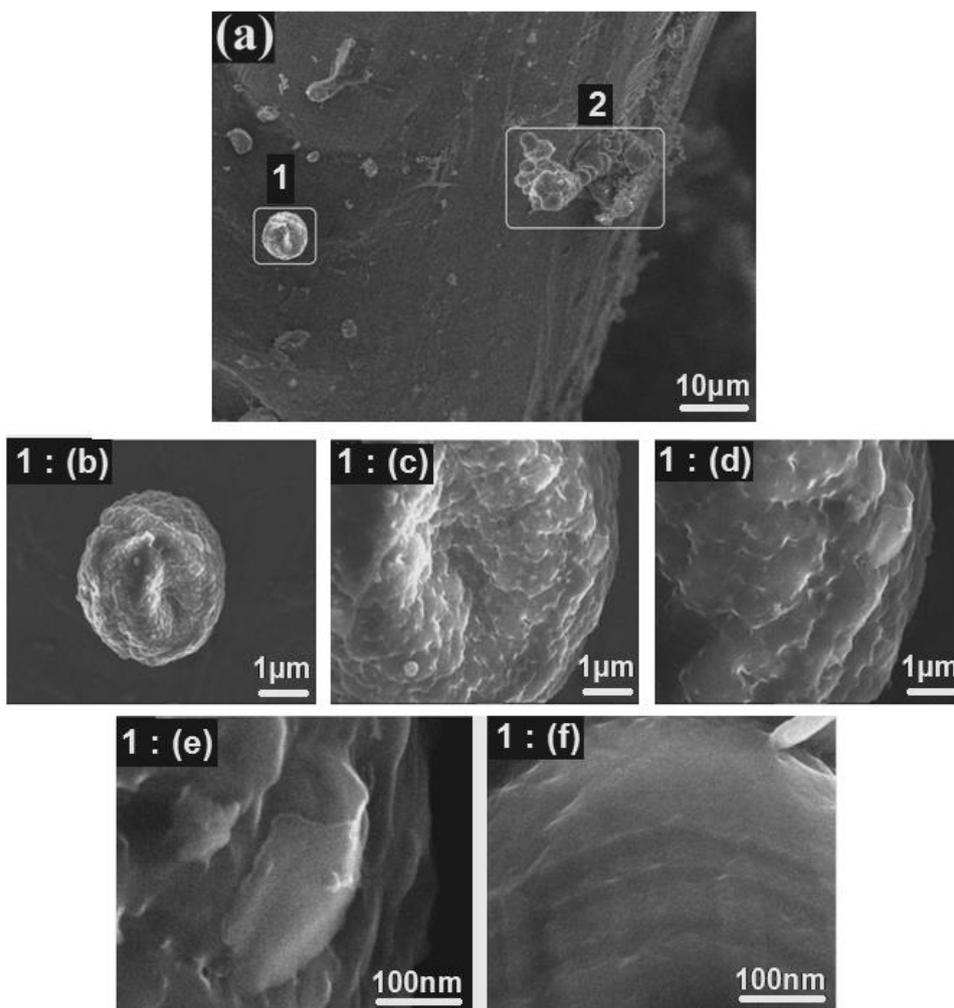


Figure 6.10 : Clichés MEB d'une surface de graphène fonctionnalisée par 1,5-dibromopentane sur un grille inox, (a) : 1: représentation d'un fragment de ce greffage.

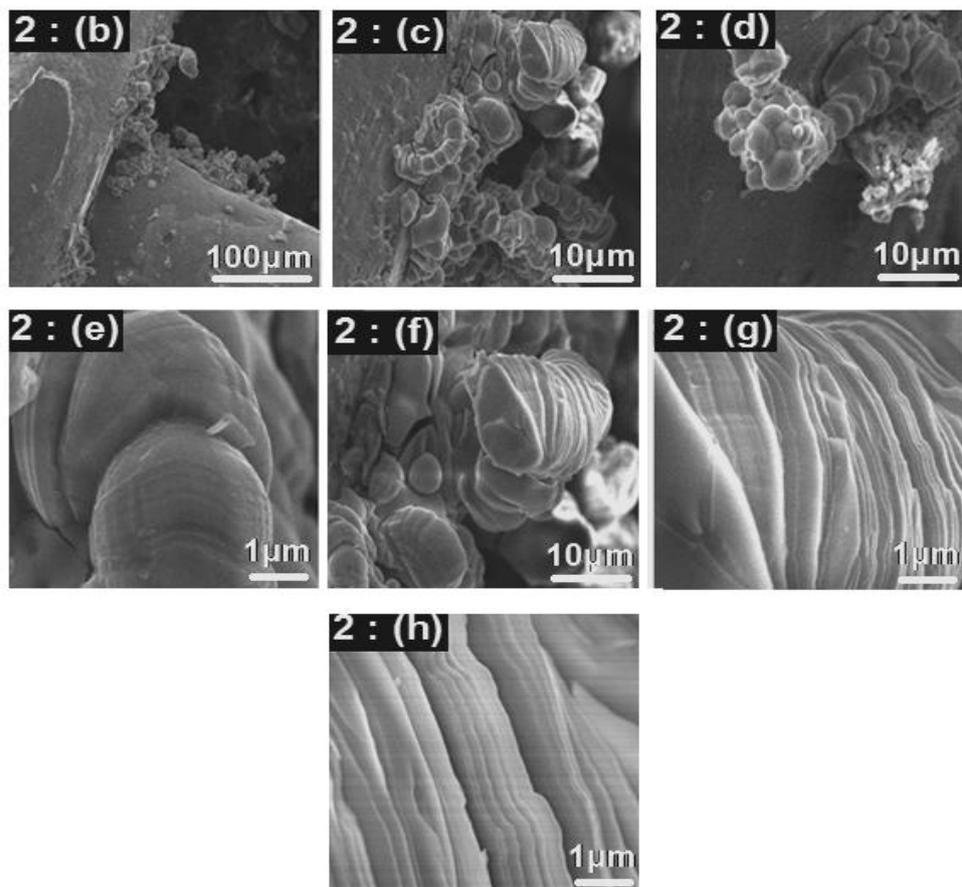
Les étapes poursuivre pour préparer une couche de graphène greffé par 1,5-dibromopentane sans support :

1. Étaler une petite couche de graphène sur papier Aluminium.
2. On le passe au greffage cathodique par 1,5-dibromopentane.
3. On dépose ce papier sur un anneau en inox.
4. On le met dans une solution aqueuse de 0.2 g de  $\text{FeCl}_3$ , a fin de dissoudre le papier d'aluminium et récupérer la couche de graphène greffée par 1,5-dibromopentane sans support.

La (Figure 6.10.(a).1) montre un conglomérat sphérique des feuillets de graphène fonctionnalisé par 1,5-dibromopentane.

La surface d'une seule feuille a présenté bien dans (Figure 6.10. (a).1 : (e)) en revanche (Figure 6.11. (a).2) c'est un assemblage des feuillets de graphène sous forme d'un tube cylindrique.

Une coupe transversale de ce tube montre les feuillets de graphène arrangée de manière successive (Figure 6.11. (a).2 : (f)) et de façon à séparer entre eux dans la Figure 6.11. (a).2 : (g) et la Figure 6.11. (a).2 : (h).



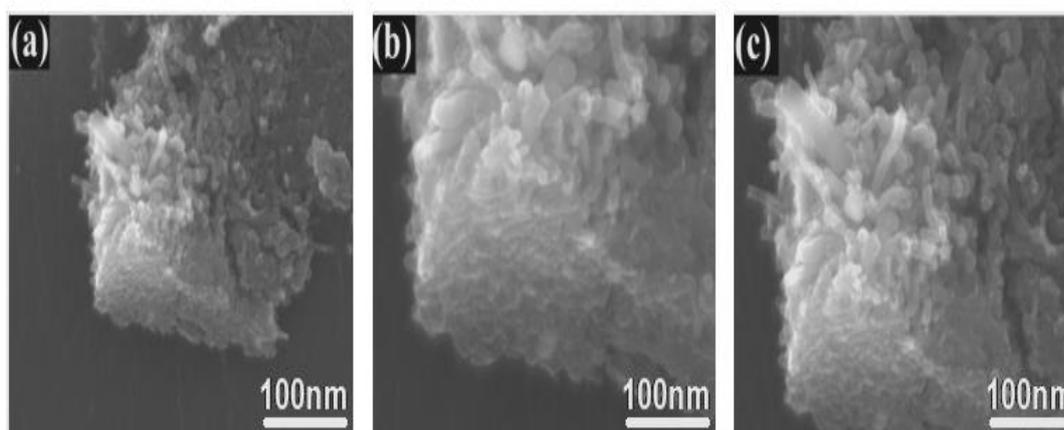
**Figure 6.11 :** Clichés MEB d'une surface de graphene fonctionnalisée par 1,5-dibromopentane sur un grille inox, (a) : 2 : représentation d'un fragment de ce greffage.

### 2.2.3.3. MEB de nanotubes fonctionnalisés par 1,5-dibromopentane

- Préparation le plaque de graphite :

Étaler une petite couche de nanotube sur une plaque de graphite ensuite on le passe au greffage cathodique par 1,5 dibromopentyl. On répète ces étapes 4 fois et on l'a cassé.

Les caractéristiques MEB montre des nanotubes sont diffusé de façon aléatoires sur plusieurs microns, et dont les parois sont parfaites du point de vue cristallin et bien structuré qui montrent à une très bonne cristallinité de nanotubes assemblé sous formes des couche sur la plaque de graphite (Figure 6.12).



**Figure 6.12 :** Clichés MEB d'une surface de graphite fonctionnalisés par 4 couches (nanotubes/ 1,5-dibromopentane).

### 3. Conclusion

En conclusion, le greffage de couches organiques par réduction électrochimique a connu un essor considérable depuis ces dernières années en raison des nombreux avantages de cette méthode : rapidité, facilité de mise en oeuvre, diversité des fonctions greffables, diversité des substrats modifiables.

De plus, depuis la découverte du greffage avec assemblage des couches de ces différents espaceurs sur des métaux réducteurs tels que le fer et le cuivre, et également sur des surfaces non conductrices en ajoutant un réducteur, l'engouement autour de cette technique n'en est que plus important.

La construction d'un assemblage multicouche sur une surface d'électrode nécessite la reproductibilité de la fonctionnalisation de cette surface par une monocouche chargée.

De plus, cette monocouche, composée de groupes ioniques, ne doit pas inhiber le processus de transfert d'électron.

La plupart des travaux consacrés au domaine des multicouches de polyélectrolytes a été réalisée en utilisant des surfaces graphitiques fonctionnalisées par une chaîne carbonée.

Ceci s'explique par le fait qu'en contrôlant la nature de la chaîne immobilisée, on peut contrôler des propriétés de la surface de l'électrode.

Ainsi, on peut fonctionnaliser ces surfaces de façon reproductible. Cependant, les surfaces graphitiques modifiées par greffage ont un domaine d'électroactivité relativement restreint et pour cela la recherche est orientée vers le greffage sur les métaux.

## *Chapitre VII : Intercalations des métaux*

Les batteries aux ions de lithium (LIB) avec une densité d'énergie de plus en plus élevée sont très nécessaires pour répondre à la demande croissante de dispositifs avec de meilleures performances. Avec le succès commercial du graphite lithié, d'autres composés d'intercalation de graphite ont également été intensivement rapportés, non seulement pour les LIB, mais aussi pour d'autres batteries à ions de métal ( $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Al^{3+}$ ).

Depuis sa découverte en 2004 [127], le graphène, constitué d'une couche d'atomes de carbone  $sp^2$  disposés dans un réseau hexagonal ou en nid d'abeille, a reçu une attention particulière. En raison de sa grande surface ( $\approx 2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), de sa conductivité thermique élevée ( $\approx 5000 \text{ W mK}^{-1}$ ), de sa grande mobilité ( $\approx 200\,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), de sa forte résistance mécanique ( $\approx 130 \text{ GPa}$ ), et le grand module de Young ( $\approx 1 \text{ TPa}$ ), le graphène est très prometteur pour des applications pratiques dans les systèmes de stockage / conversion d'énergie tels que les supercapacités, les batteries lithium-ion, les piles à combustible et les cellules solaires [128]. Graphite est un matériel avec une structure en couches, qui est composée de plusieurs couches de graphène.

Les composés d'intercalation de graphite (CIG), avec des espèces intercalées entre les couches de graphène, présentent d'excellentes propriétés physiques et chimiques comparables à celles du graphite vierge.

Les propriétés physiques et chimiques des CIG sont principalement liées aux espèces intercalaires, y compris les métaux alcalins, les oxydes métalliques, les chlorures, les bromures, les fluorures, les oxyhalogénures, les ox-acides et les acides de Lewis, ainsi qu'à la qualité du graphène (par ex. taille, degré d'exfoliation, conductivité et défauts) [129].

Depuis la publication du concept du GIC en 1841, le développement des GIC a connu plusieurs périodes historiques, conduisant des GIC à conductivité élevée, supraconductivité (par exemple, température de transition élevée), et superbe stockage d'ions hydrogène / lithium [130].

De nombreuses approches ont été développées pour la production en masse de CIG, ainsi que l'exfoliation de graphène de haute qualité à l'aide de CIG [131]. La plupart de ces CIG ont déjà été rapporté intensivement pour diverses applications dans les conducteurs électriques / thermiques, la catalyse et le stockage de l'énergie [132,133].

L'un des systèmes de stockage d'énergie les plus prometteurs, les systèmes Batteries aux ions de lithium (LIBs) ont été largement utilisés dans les appareils portables et intelligents, en raison de leur densité énergétique élevée, de leur durée de vie prolongée, de leur faible coût et de leur respect de l'environnement.

Récemment, les LIBs ont également été considérés comme l'un des candidats les plus prometteurs pour une application à grande échelle dans les véhicules électriques et le stockage d'énergie à l'échelle du réseau.

Il est bien connu que les composants fonctionnels primaires d'un LIB sont les électrodes positives (cathode) et négative (anode), l'électrolyte et le séparateur (membrane).

## 1. Le protocole expérimental

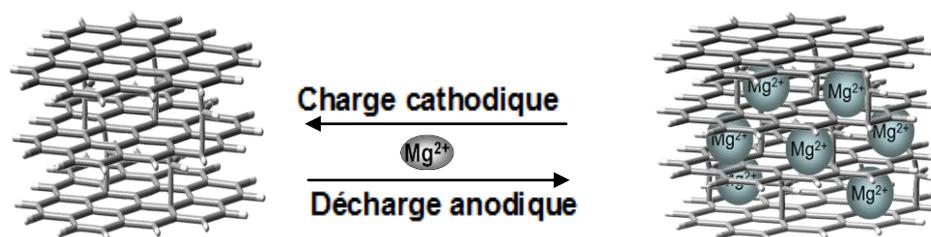
Le tracé des courbes électrochimiques est obtenu dans un montage à trois électrodes. Le montage comprend une électrode de travail où ont lieu les réactions d'insertion et de désinsertion ( $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ), une électrode de référence permettant de mesurer le potentiel de l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire qui assure le passage du courant. Les trois électrodes sont plongées dans l'électrolyte qui contient les éléments à analyser sous forme de sels solubles dans l'acétonitrile et un électrolyte ( $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ TBAPF}_6$ ) pour assurer la conductivité de la solution. Avant de réaliser une mesure, l'électrolyte est purgé par un gaz inerte (argon) afin d'éliminer l'oxygène dissous, également électronégatif.

## 2. Résultat et discussion

### 2.1. Insertion de perchlorat de magnésium $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$

Le chronopotentiogramme permet, pour chaque cas, de définir les potentiels des points d'inflexion ou des paliers qui correspondent à la réduction d'une espèce insérée dans une électrode.

Lorsque les points d'inflexion sont peu visibles, leur position est déterminée à l'aide de la dérivée  $dE/dt = f(E)$  de la courbe. La longueur des paliers étant proportionnelle à la quantité de matière réduite.



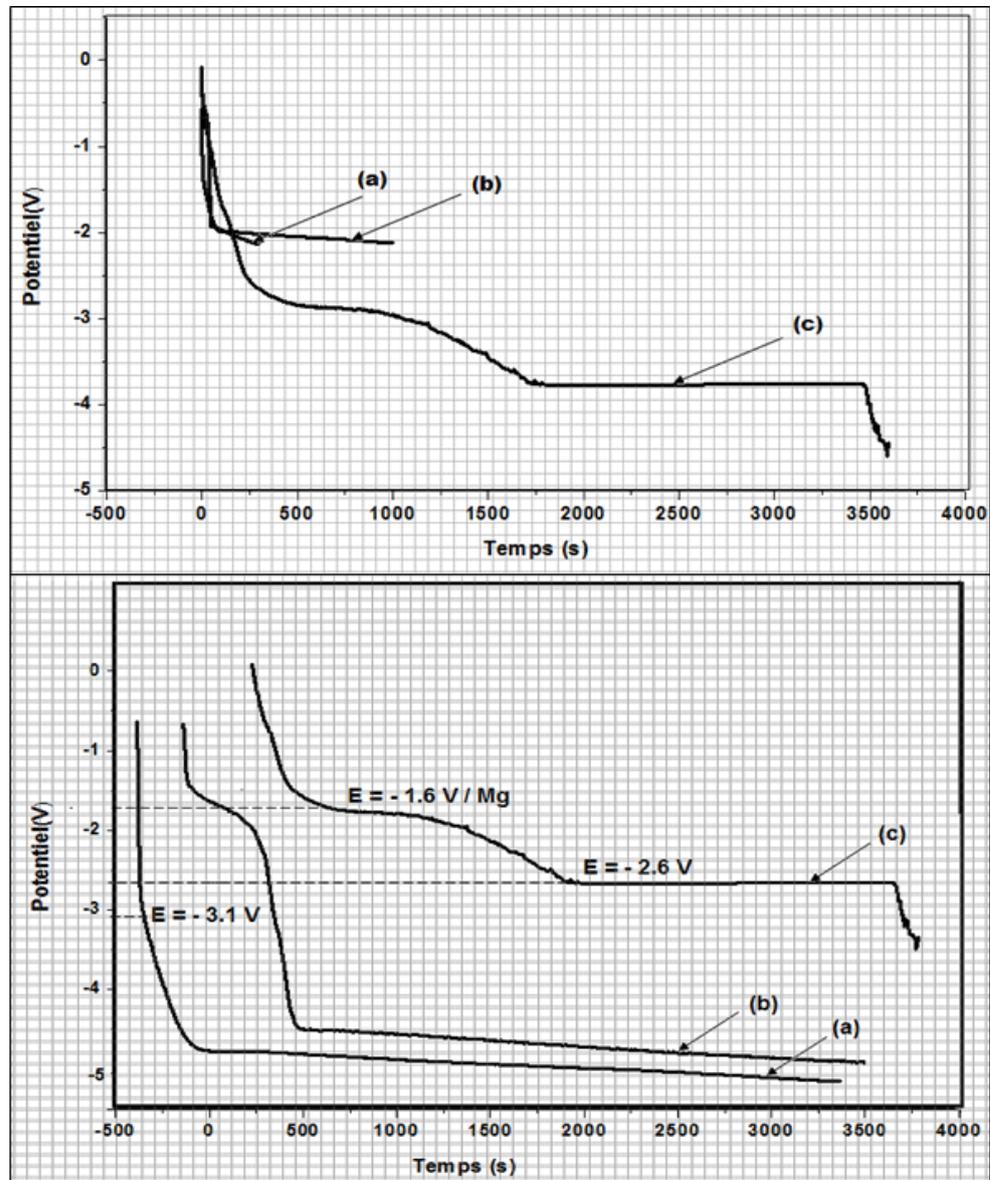
**Figure 7.1 :** Schéma représentative l'insertion les cations  $\text{Mg}^{2+}$  dans des couches de graphène.

D'après la Figure 7.2 on remarque que l'épaisseur de la couche augmente avec la valeur du potentiel d'oxydation.

La réduction galvanostatique de perchlorat de magnésium sur une électrode à 10 couches de graphite séparées par  $\text{CH}_2^-$  et de même d'une électrode de 10 couches de graphène durant 60 minutes présente un palier à  $-1,65 \text{ V/ECS}$ .

Ce palier peut être attribué à la réduction des cations  $\text{Mg}^{2+}$  insérés dans la couche de graphite.

L'insertion de  $Mg^{2+}$  dans les 10 couches de graphite et de mêmes 10 couches de graphène (Figure 7.1), présentent un même potentiel de réduction à  $-1,65$  V/ECS (Figure 7.2)



**Figure 7.2** : Réduction à courant imposé de  $-10 \mu A$  des ions  $Mg^{2+}$  sur : une électrode de carbone vitreux sans modification, (b) une électrode à 10 couches de graphites (c) une électrode à 10 couches de graphène avec  $CH_2-$  comme séparateur.

Les courbes de Figure 7.2 permettent de définir le temps de réduction  $\tau$  de l'électrode, qui correspond au temps que mettent successivement les espèces insérées à se réduire. Graphiquement, la valeur de  $\tau$  correspond à l'intersection entre le palier du composé se réduisant à la valeur la plus cathodique et la tangente à la courbe après ce

palier. Le produit  $Q_{red} = i_{red} \cdot \tau$ , du temps de réduction  $\tau$  avec le courant de réduction  $i_{red}$  permet de déterminer la quantité d'électricité échangée  $Q_{red}$  au cours de la réduction  $Mg^{2+}$  ou d'autre espèce insérée.

## 2.2. Caractérisation électrochimique du carbone vitreux

Dans une électrode à 10 couches de graphène insérée par Mg, l'électrode joue le rôle d'électrode négative, mettant en jeu l'adsorption des ions  $Mg^+$  de l'électrolyte. Il est largement reconnu qu'une couche de passivation se forme à la surface des matériaux carbonés d'électrodes négatives lors du premier cycle d'insertion des ions  $Mg^{2+}$ , spécialement dans le cas du graphite [134,135]. Cette couche, appelée en anglais « Solid Electrolyte Interphase » (SEI) [136], permet le fonctionnement de l'électrode négative, s'accompagne cependant d'une consommation irréversible d'ions  $Mg^{2+}$  lors du premier cycle, qui diminue la conductivité ionique de l'électrolyte et l'efficacité coulombique de l'électrode. Dans le cas d'un carbone activé, la formation d'une telle couche de passivation est indésirable car elle provoquerait d'une part l'obstruction partielle de la porosité via la déposition de clusters de Magnésium dans les pores et l'intercalation entre les plans de graphènes, et d'autre part consommerait une grande partie des ions  $Mg^+$  de l'électrolyte par la grande aire de surface spécifique de ces matériaux [137].

Il est donc nécessaire de déterminer le potentiel auquel une SEI se forme à la surface carbone vitreux, ce qui peut être fait par voltampérométrie cyclique qui est un outil de caractérisation efficace pour déterminer la fenêtre de stabilité électrochimique d'un matériau.

### 2.2.1. Voltampérométrie cyclique

L'électrode épaisse a été caractérisée par voltampérométrie cyclique entre -3.5 et -0.5V afin de déterminer le potentiel redox ainsi que d'analyser la dépendance du courant en fonction de la vitesse appliquée.

La Figure 7.3 montre le voltampérogramme à  $1 \text{ mV s}^{-1}$  d'une électrode composite de 10 couches de graphène séparées par  $CH_2-$  et insérée par  $Mg^{2+}$  dans un électrolyte acétonitrile  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  TBAPF<sub>6</sub>.

Pour la plupart des matériaux à insertion de  $Mg^{2+}$ , l'intensité du courant de pic est proportionnelle à la racine carré de la vitesse de balayage  $v^{1/2}$ , caractéristique d'un processus limité par la cinétique du transport de masse dans l'électrode.

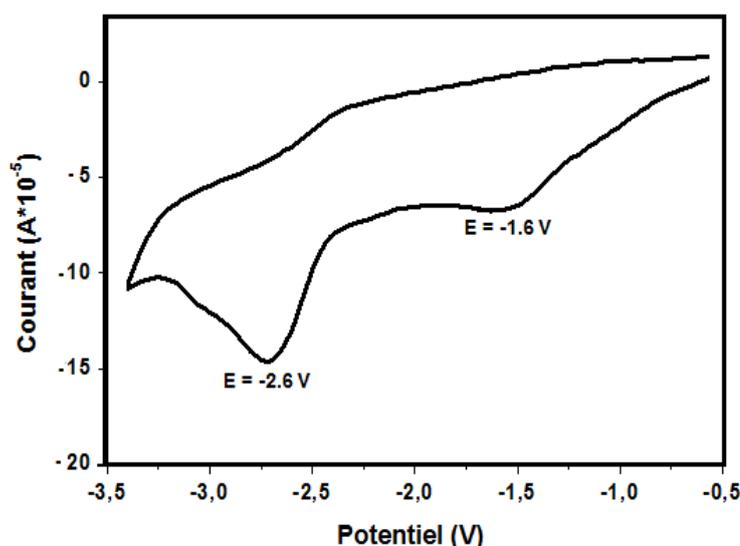
Dans l'électrode de 10 couches de graphène/Mg<sup>2+</sup> l'électrode joue le rôle d'électrode négative, mettant en jeu l'adsorption des ions  $Mg^{2+}$  de l'électrolyte. Il est largement reconnu qu'une couche de passivation se forme à la surface des matériaux carbonés d'électrodes négatives lors du premier cycle d'insertion des ions  $Mg^{2+}$ , spécialement dans le cas graphène [138,139]. Cette couche, appelée en anglais « Solid Electrolyte Interphase » (SEI) est constituée d'un mélange de composés issus en majorité de la

réduction de l'électrolyte, et dont la nature exacte reste encore aujourd'hui partiellement indéterminée [140].

Cette SEI, qui permet le fonctionnement de l'électrode négative, s'accompagne cependant d'une consommation irréversible d'ions  $Mg^{2+}$  lors premier cycle, qui diminue la conductivité ionique de l'électrolyte et l'efficacité coulombique de l'électrode. La formation d'une telle couche de passivation est indésirable car elle provoquerait d'une part l'obstruction partielle de la porosité via la déposition de clusters de Magnésium dans les pores et l'intercalation entre les plans de graphènes, et d'autre part consommerait une grande partie des ions  $Mg^{2+}$  de l'électrolyte de par la grande aire de surface spécifique de ces matériaux [141].

Il est donc nécessaire de déterminer le potentiel auquel une SEI se forme à la surface du carbone microporeux, ce qui peut être fait par voltampérométrie cyclique qui est un outil de caractérisation efficace pour déterminer la fenêtre de stabilité électrochimique d'un matériau.

Les deux paliers d'intercalation de  $Mg^{2+}$  en -1.6 V et -2.6 V (Figure 7.2) sont semblables bien à deux pic de la voltamétrie cyclique (Figure 7.3).



**Figure 7.3 :** Voltampérogramme cyclique entre -0.5 et -3.5 d'une électrode de 10 couche de graphène intercalé par les ions  $Mg^{2+}$ , vitesse de balayage =  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ .

Afin de vérifier l'effet de la modification sur le transfert électronique à la surface de l'électrode, nous avons étudié par voltamétrie cyclique sur cette électrode du chloranil.

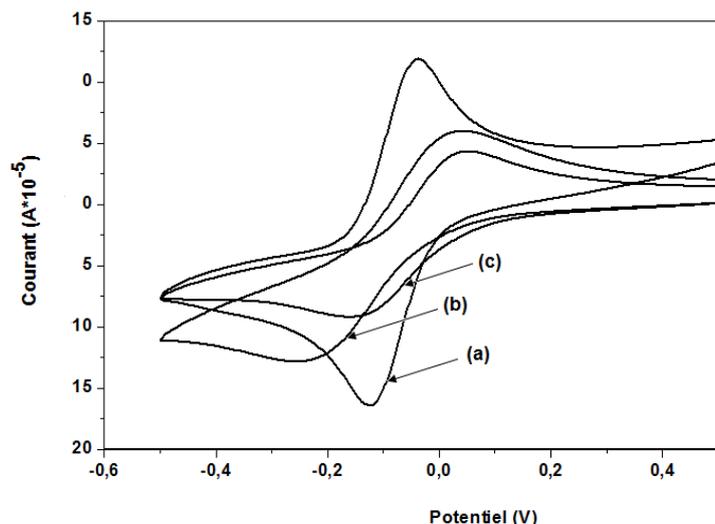
De la même façon, une solution de chloranil à ( $1 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) dans l'acétonitrile a été utilisée pour caractériser les propriétés électrochimiques de la surface insérée par les ions  $Mg^{2+}$  avant et après l'intercalation.

La courbe (a) montre une bonne réversibilité du couple redox ( $\Delta E(p) = 100 \text{ mV}$ ) sur l'électrode de carbone vitreux avant modification.

Par contre pour l'électrode modifiée, les pics du courant anodique et cathodique sont nettement faibles. Cette diminution s'explique par l'effet de blocage de la surface épaisse par les couches insérée par  $Mg^{2+}$ .

Sur électrode avant modification, l'écart faible ( $\Delta E = 100$  mV) entre le pic de réduction témoin d'un transfert électronique relativement rapide.

Après la modification, les pics dus à l'oxydation puis à la réduction des chloranil ont presque disparus laissant la place au courant capacitif, ce qui indique un ralentissement important voire un blocage du transfert électronique à travers la surface modifiée.



**Figure 7.4 :** Voltampérométrie d'une électrode de carbone vitreux insérée par  $Mg^{2+}$  : (a) électrode sans modification, (b) électrode de 10 couches de graphite, (c) électrode de 10 couches de graphène.

### 2.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

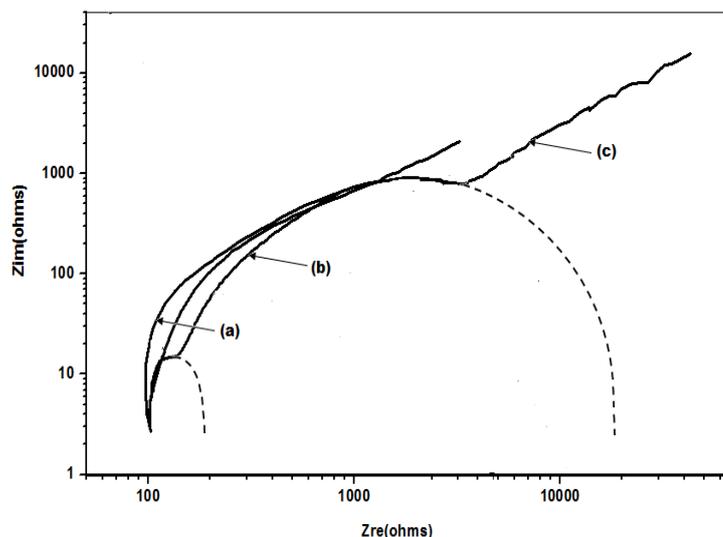
La Figure 7.5 montre le diagramme de Nyquist d'une électrode à 10 couches de graphène séparées par  $CH_2-$ .

Il présente la forme typique d'un phénomène de stockage des charges dans la double couche électrochimique (l'interface de solution et la surface de l'électrode).

Le demi-cercle à haute fréquence observé correspond à la résistance de l'interface entre électrolyte et les 10 couches de graphène, comprenant la résistance de contact ainsi que la résistance de 10 couches de graphène présente à la surface de l'électrode de carbone vitreux.

Aux moyennes fréquences, la pente à près égale à  $45^\circ$  correspond à la résistance due à la mobilité ionique dans les pores du matériel stratifié.

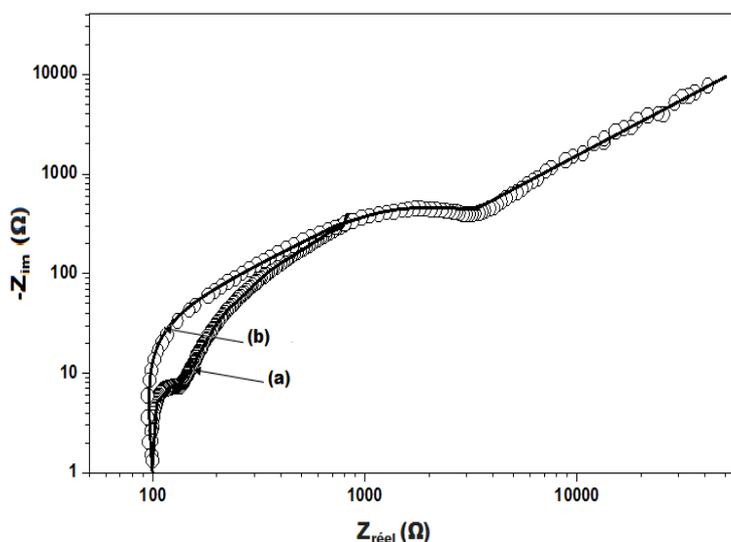
Aux basses fréquences, une droite correspondant à un comportement purement capacitif est mesurée.



**Figure 7.5 :** Diagramme de Nyquist d'une électrode en CV insérée par  $Mg^{2+}$  : (a) électrode de CV sans modification, (b) électrode en CV avec 10 couches de graphite séparées par  $CH_2^-$ , (c) électrode de 10 couches de graphène séparées par  $CH_2^-$ .

### 2.2.3. Simulation de spectre d'impédance par le circuit équivalent

D'après le circuit équivalent (Figure 3.24, Chapitre 3), on obtient cette simulation des courbes d'impédances de 10 couches de graphite (a) et 10 couches de graphène (b)



**Figure 7.6 :** Simulation de spectre d'impédance par le circuit équivalent présenté sur le Figure 3.24 dans le Chapitre 3 d'une électrode de carbone vitreux passée par (a) : 10 couches de graphite, (b) : 10 couches de graphène. On représente le diagramme de Nyquist précédent (Figure 7.5) par des points et les valeurs issues de la modélisation par des traits.

#### 2.2.4. Le cyclage galvanostatique

Les cyclages galvanostatiques sont une expérience complémentaire à la voltammétrie et dont le montage utilise également une électrode de travail, une contre électrode et une électrode de référence.

Le potentiostat va ici imposer des courants constants faisant varier le potentiel de l'électrode de travail entre des valeurs prédéfinies.

Dès qu'une borne de potentiel est atteinte le courant est inversé jusqu'à ce que l'autre borne soit atteinte et ainsi de suite (Figure 7.7).

Dans le domaine du stockage de l'énergie, il est nécessaire de préciser la terminologie relative aux processus mis en jeu aux différentes électrodes.

On parle généralement de cathode pour une électrode positive, et d'une anode pour une électrode négative, malgré les processus opposés qui ont lieu lors de l'inversion du courant.

Ainsi, la cathode subit une réduction lorsque le courant est négatif, et subit une oxydation lorsque le courant est positif, et réciproquement pour l'anode.

Par convention, la charge de l'électrode positive correspond à son oxydation, la décharge à sa réduction.

Inversement, la charge de l'électrode négative correspond à sa réduction, et la décharge à son oxydation.

Le cyclage galvanostatique permet de caractériser le comportement d'un condensateur dans ces conditions d'utilisation.

Au cours du cyclage, une augmentation de la résistance est en général observée, issue de la corrosion des collecteurs de courant, de la présence de groupes fonctionnels sur la surface, de la dégradation des matériaux actifs, et de la décomposition de l'électrolyte.

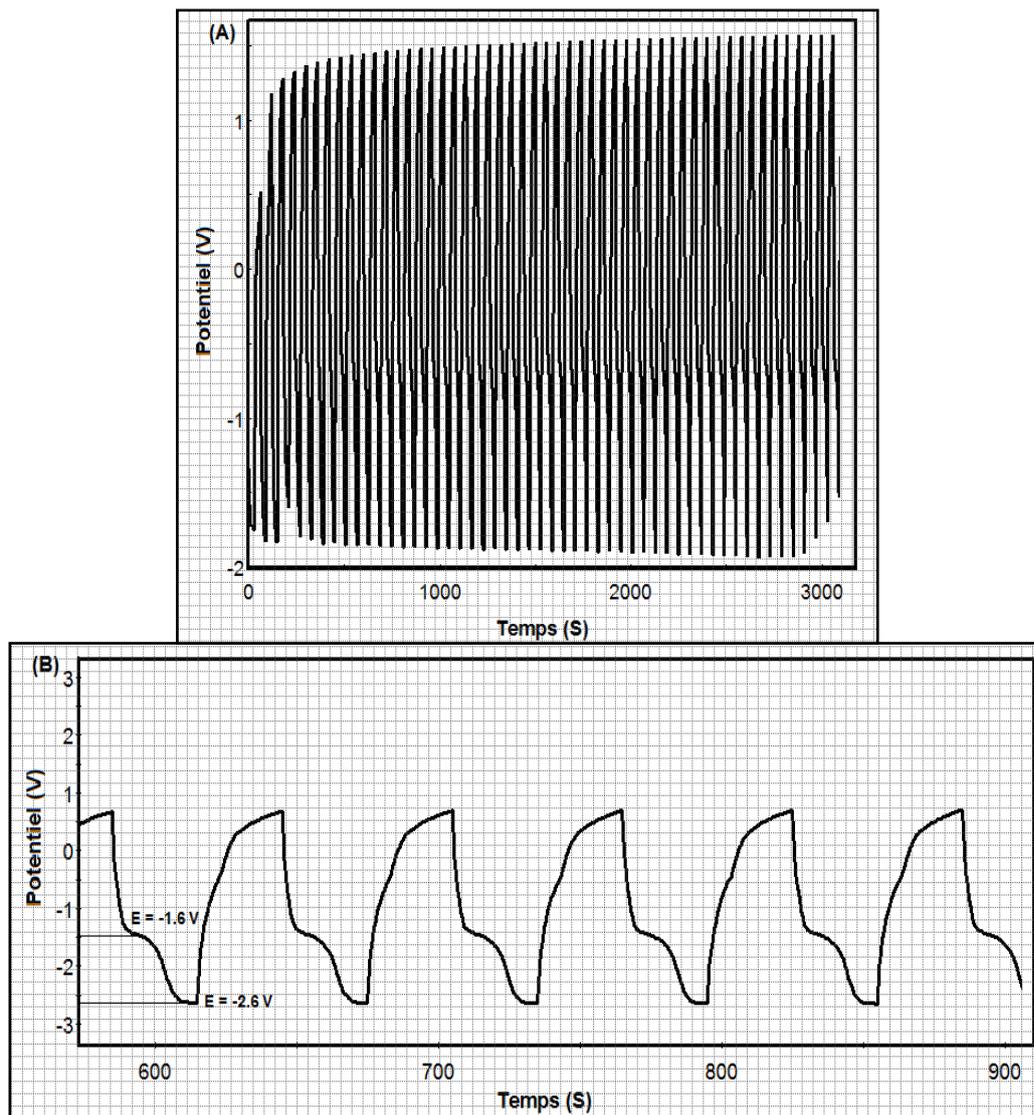
Elle est accompagnée par une baisse de la capacité et est efficacement mesurée lors d'un cyclage galvanostatique de plusieurs centaines de milliers de cycles.

Apparemment, le cycle galvanostatique montre une réversibilité élevée de l'intercalation et de la désintercalation des ions  $Mg^{2+}$  dans et à partir du graphène pendant plus de 100 cycles dans la cellule.

De plus, les plateaux de charge et de décharge sont en accord avec les pics cathodiques montrés dans les voltammogrammes cycliques (Figure 7.3).

Les plateaux des étapes de charge sont proches de - 0,5 V par rapport à  $Mg^{2+} / Mg$  et peuvent ainsi être attribués à l'intercalation des ions  $Mg^{2+}$  entre les 10 couches de graphène.

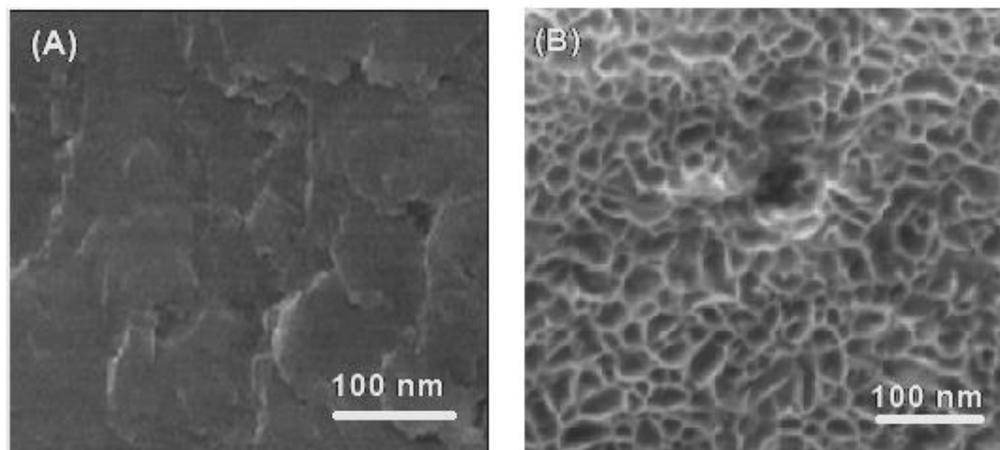
Avec l'augmentation du nombre de cycles électrochimiques, le plateau d'intercalation se raccourcit continuellement.



**Figure 7.7 :** Courbes de charge et décharge galvanostatiques : (a) d'une électrode de 10 couches de graphène séparées par les groupements  $\text{CH}_2^-$  et insérée par les ions  $\text{Mg}^{2+}$  dans une solution d'acétonitrile et  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  TBAPF<sub>6</sub> et  $0.1 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $t = 50$  minutes et (b) un coupe entre  $t = 625$  minutes et  $t = 900$  minutes où on peut déterminer bien le potentiel de palier : le 1<sup>er</sup>  $E = -1.6 \text{ V}$  et la 2<sup>ème</sup> deuxième en  $-2.6 \text{ V}$ .

## 2.2. Étude de la morphologie de l'interface de l'électrode avant et après leur modification par l'insertion des ions $\text{Mg}^{2+}$

Les Figures 7.8. (A) et 7.8. (B) montrent les images de microscopie électronique à balayage de 10 couches de graphène séparée par  $\text{CH}_2^-$  avant et après le l'insertion de  $\text{Mg}^{2+}$ . Les images confirment l'ouverture de la structure des couches de graphène, puisque les feuillets sont distinctement séparés et perforé, contrairement à la morphologie massif qui on 'a observé avant l'intercalation de  $\text{Mg}^{2+}$ .



**Figure 7.8 :** Les images MEB, (A) : la surface d'une plaque de 10 couches de graphène, (B) : la surface de 10 couches de graphène séparées par CH<sub>2</sub>- et insérée par Mg<sup>2+</sup>.

### 3. Conclusion

D'après ce chapitre, on peut conclure que :

- D'après les caractéristique électrochimique, on remarque que l'insertion du métal dans une électrode de 10 couches de graphène provoque une augmentation de résistance par rapport à une électrode de 10 couches de graphite et ça revient à la délicatement des couches de graphène.
- La réduction galvanostatique de perchlorate de magnésium sur une électrode à 10 couches de graphène séparées par CH<sub>2</sub> présente un palier qui attribué à la réduction des cations Mg<sup>2+</sup> insérés.
- Le cycle galvanostatique montre une réversibilité élevée de l'intercalation et de la désintercalation des ions Mg<sup>2+</sup> dans et à partir du graphène pendant plus de 100 cycles dans la cellule. Les plateaux de charge et de décharge sont en accord avec les pics cathodiques montrés dans les voltammogrammes cycliques.
- La réussite d'insérer des ions plus grand que Li<sup>+</sup>, comme le Mg<sup>2+</sup>, nous donne l'espoire de modéliser une batterie similaire à la batterie aux ions de Li<sup>+</sup>

## *Conclusion Générale*

## Conclusion Générale

Dans le but de modéliser un capteur électrochimique, le travail de thèse est basé sur la modification de surfaces de carbone vitreux par la fonctionnalisation principalement par des matériaux qui jouent le rôle d'un pont entre les couches graphitiques immobilisées sur l'électrode de carbone vitreux.

Dans le troisième chapitre de ce travail, l'exfoliation assistée électrochimiquement du graphite consiste en l'application d'un potentiel cathodique à une électrode de travail en graphite dans l'électrolyte organique.

Un potentiel négatif (cathodique) entraîne l'intercalation des ions positifs de l'électrolyte vers les couches de graphite, suivi d'une expansion et d'une exfoliation. Cependant, l'exfoliation cathodique produit des flocons de graphène de meilleure qualité. L'exfoliation est précédée par l'intercalation des ions entre les couches du graphite. L'intercalation de perchlorate de tétraméthylammonium, dans une électrode de 10 couches de graphites séparées par les lieurs  $-CH_2I$  provoque une structure de ces couches plus organisées.

On arrive dans ce chapitre de construire une structure bien stratifiée de graphite et aussi par le graphène séparés chacun entre eux par des lieurs  $-CH_2-$  et par  $-C\equiv C-CH_2-$  provenant respectivement d'iodométhyl triméthyl silane et 3-bromopropynyltriméthylsilane.

La fonctionnalisation de la surface des électrodes de carbone vitreux par des fonctions iodométhyl ou 3-bromopropynyle se fait par voie électrochimique (électrogreffage).

Le processus est fondé sur le greffage de type électrophile, avec ensuite un dépôt mécanique d'une couche de graphite (ou graphène) pour effectuer la deuxième étape (radicalaire) du greffage.

Le calcul de charge  $Q$  correspondante au pic d'oxydation ou de la réduction aussi que le calcul de nombre des groupements greffés ont été effectués dans ce chapitre, il montre l'augmentation de nombre des lieurs oxydés sur les couches par rapport à leur nombre lors de la réduction et ceci dû aux plusieurs facteurs, par exemple la durée de temps de réduction, les encombrements de séparateurs, la structure des couches non idéale des matériaux graphitiques.

Nous avons pu choisir dans ce chapitre le système le circuit électrique convenable pour notre système stratifié de matériaux carbonés et ainsi de modéliser leurs courbes de spectroscopie d'impédance.

Le quatrième chapitre est consacré à l'immobilisation de  $F^-@Ph_8T_8$  au niveau d'une électrode de carbone vitreux (GC), ce qui a été réalisé par un processus anodique / cathodique en deux étapes.

La passivation de la surface de l'électrode par les groupes greffés  $-CH_2I$ , de manière similaire à la greffe anodique basée sur l'élimination de  $TMS^+$  récemment rapportée. Cette étape implique deux processus en parallèle: l'oxydation de  $TMSCH_2I$  pour donner un carbocation  $^+CH_2I$  qui ajoute aux sites aromatiques en GC de manière Friedel-Craft, et l'oxydation des zones  $C_{sp}^2$  en GC pour former une interface

polyélectrophile qui substitue le groupe TMS dans un processus de type  $S_E2$ . L'EDS montre la présence d'atomes d'iode à l'interface ainsi préparée, qui restent attachés même après un nettoyage ultrasonique intense de cette interface.

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) attestait une bonne conductivité de l'interface recouverte de  $F^-@Ph_8T_8$ , contrairement à celle de  $-CH_2I$  (ou  $-CH_3$  qui pourrait être formée par une réduction supplémentaire de  $-CH_2I$ ). Le balayage lent semble être un facteur important permettant un temps plus long pour la disposition appropriée du  $F^-@Ph_8T_8$  principalement greffé à la surface afin de permettre la fixation plus que unitaire  $F^-@Ph_8T_8$  et la formation d'une couche greffée compacte.

La cartographie EDS Si / F de la surface de GC modifiée à  $F^-@Ph_8T_8$  montre une répartition assez homogène des unités de silsesquioxane greffées sur la surface. On a montré aussi que lors de l'exposition de l'interface ionique aux solutions contenant des ions  $Li^+$  ou  $H^+$ , les mesures de potentiel en circuit ouvert montrent son évolution rapide provoquée par extraction de  $F^-$  encapsulé de l'intérieur de la cage  $Ph_8T_8$ .

La spectroscopie d'impédance électrochimique montre que la  $R_{CT}$  de la couverture d'électrode  $Ph_8T_8$  à cage vide restante, est beaucoup plus élevée que celle de la couche ionique d'origine et est pratiquement identique à celle des surfaces greffées avec du silsesquioxane creux  $Ph_8T_8$  en utilisant une procédure similaire.

Dans le cinquième chapitre, on a dans la même cinétique que le quatrième chapitre mais avec un autre type d'assemblage de couche où on a seulement le greffage nucléophile de 1,5-dibromopentane sur la couche graphitique (graphène, nanotube et fullerène) qui présente.

La sous-couche d'ancrage de l'assemblage joue un rôle prépondérant dans la structure et les propriétés finales du matériau. En effet, la nature et la structure de la monocouche anionique peut influencer sur les propriétés de la surface d'électrode. Nous avons vu, par exemple, qu'une monocouche des groupements bromopenthyl assemblée sur une surface d'électrode de carbone vitreux bloque le transfert d'électrons vis-à-vis du processus électrochimique du chloranil.

Ces assemblages ont été caractérisés du point de vue structural par les caractéristiques électrochimiques déjà connu, on termine ce chapitre par l'étude de la morphologie de l'interface de l'électrode avant et après leur modification par électro-greffage, les images prouvent très bien l'existence d'une couche greffée.

Le sixième chapitre en conclusion, nous avons démontré l'insertion des ions  $Mg^{2+}$  dans d'une électrode à 10 couches de graphène, ce système à multicouche joue le rôle d'électrode négative, mettant en jeu l'adsorption des ions  $Mg^{2+}$  de l'électrolyte. Il est largement reconnu qu'une couche de passivation se forme à la surface des matériaux carbonés d'électrodes négatives lors du premier cycle d'insertion des ions  $Mg^{2+}$ , spécialement dans le cas du graphite. Ensuite, nous avons vérifié l'intercalation de  $Mg^{2+}$  par les caractéristiques électrochimiques usuelles : voltamétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance qui montre un changement radicale après l'insertion de  $Mg^{2+}$ .

L'utilisation des métaux (Au, Pt, Cu, ...), pour l'immobilisation des espèces redox (dans des polymères, par couplage covalent), sont autant de pistes qu'il faut encore arpenter dans la quête de l'augmentation des performances des capteurs et des piles.

## *Références*

---

## Références

- [1] E Frackowiak, F Beguin, *Carbon*, 39, 937, 2001.
- [2] S.L Candelaria, Y Shao, W D Zhou, X Li, J Xiao, J.G Zhang, Y Wang, J Liu, J Li, G Cao, *Nano Energy*, 195,1, 2012.
- [3] R.L McCreery, *Chemical Reviews*, 2646, 108, 2008.
- [4] M Schwander, K Partes, *Diam. Relat.Mater*, 1287-1301, 20, 2011.
- [5] Pierre Delhaès, *Phases carbonées et analogues, Lavoisier, Solides et matériaux carbonés, Hermes*, 3, 2009
- [6] P Delhaès, *Graphite and Precursors, Taylor & Francis Ltd*, 2000.
- [7] M.S Dresselhaus, *Graphite Fibers and Filaments, Springer*, 1988.
- [8] M S Dresselhaus, G Dresselhaus, P C Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, 1995.
- [9] D. Lucio-Arias, L. Leydesdorff, *Scientometrics*, 70, 603, 2007.
- [10] H.W Kroto, J.R Heath, S.C O'Brien, R.F Curl and R.E Smalley, *Nature*, 318, 162, 1985.
- [11] K.S Novoselov, A.K Geim, S.V Morozov, D jiang, Y Zhang, S.V Dubonos, I.V Grigorieva, and A.A Firsov, *Science*, 306, 666, 2004.
- [12] P.R Wallace et al, *Band theory of graphite, Physical Review* 622, 71, 1947.
- [13] J Guttinger, F Molitor, C Stampfer, S Schnez, A Jacobsen, S Droscher, T Ihn, and K Ensslin, *Rep. Prog. Phys*, 126502, 75, 2012.
- [14] L Liao, *Advanced Materials*, 22, 2010.
- [15] F Rafika, H Gualous, R Gally, A Crausaz, A Berthon, *Journal of Power Sources*, 928–934, 165, 2007.
- [16] P Gupta, S Paul, *Catal. Today*, 236, 153, 2014.
- [17] A Bianco, *Angew. Chem, Int. Ed.* 52, 4986, 2013.
- [18] J Hilding, E.A Grulke, Z.G Zhang, F Lockwood, *International Journal of Materials Research* 1, 24, 2003.
- [19] R Rajter, Roger, H French, *International Journal of Materials Research*, 27, 101, 2010.
- [20] K Balasubramanian, M Burghard, *Small*, 1, 180, 2005.
- [21] A Hirsch and M Brettreich, *Fullerences: Chemistry and Reactions – Wiley Online Library*, 2005
- [22] C.J Brabec, S Gowrisanker, J.J M Halls, D Laird, S Jia and S.P Williams, *Adv. Mater*, 22, 3839-56, 2010.
- [23] B.C Thompson and J.M.J Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*, 58-77, 47, 2008
- [24] J.C Hummelen, B.W Knight, F LePeq, F Wudl, J Yao and C.L Wilkins, *Org. Chem*, 532-538, 60, 1995.
- [25] D.J Chung, *Mater. Res*, 554, 51, 2016.
- [26] C Sole, N.E Drewett, L.J Hardwick *Farad. Discuss*, 172, 223, 2014.
- [27] G Schmuelling, T Placke, R Kloepsch, O Fromm, H.W Meyer, S Passerini M.J Winter *Power Sources*, 239, 563, 2013.
- [28] T Placke, G Schmuelling, R Kloepsch, P Meister, O Fromm, P Hilbig, H.W Meyer, M Winter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 640, 2014, 1996.
- [29] R.A Sperling W.J Parak, *Electrochimica Acta* 368, 1333, 2010.
- [30] F Orsini, M Dollé et J.M Tarascon, *Nat Mater* 213–221, 135, 2000.

- [31] Y.C Chang et H.J Sohn, *Nat Mater* 50–58, 147, 2000.
- [32] O Yamada, M Ishikawa et M Morita, *Langmuir*, 2197–2201, 45, 2000.
- [33] S.A Piletsky, E.V Piletskaya, K Yano, I Karube, *ACS Nano*, 959-964, 10, 1995.
- [34] C Samantha, Pak, W Penrose, J Peter, *Biosens. Bioelectron*, 371-379, 16, 2001.
- [35] A Martinent, *Journal of Power Sources*, 63–94, 70, 2001.
- [36] M Dollé, F Orsini, A.S Gozdz, J.M Tarascon, *Journal of The Electrochemical Society*, A851–A857, 148, 2001.
- [37] J.P Diard, B Le Gorrec et C Montella, *Journal of Power Sources*, 78–84, 70, 1998.
- [38] J.P Diard, B Le Gorrec, C Montella et P Landaud, *Electrochimica Acta*, 3417-3420, 42, 1997.
- [39] J.P Diard, B Le Gorrec, C Montella, C Poinsignon, G Vitter, *Journal of Power Sources*, 244–245, 74, 1998.
- [40] M Dollé, 2002.
- [41] T.J. Kemp, *Ellis Horwood Ltd, Chichester, UK* 1985.
- [42] K Kalinathan, D.P DesRoches, X.R Liu, P.G Picku, *Journal of Power Sources*, 181, 182, 2008.
- [43] S Suematsu, K Naoi, *Journal of Power Sources*, 816, 97-8, 2001.
- [44] P Allongue, M Delamar, B Desbat, O Fagebaume, R Hitmi, J Pinson, J.M Saveant, *Journal of the American Chemical Society*, 119, 201, 1997.
- [45] D Belanger, J Pinson, *Chemical Society Reviews*, 40, 3995, 2011.
- [46] A.J Downard, *Electroanalysis*, 1085, 12, 2000.
- [47] B Barbier, J Pinson, G Desarmot, M Sanchez, *Journal of the Electrochemical Society*, 137, 1757, 1990.
- [48] R.S Deinhammer, M Ho, J.W Anderegg, M.D Porter, *Langmuir*, 1306, 10, 1994.
- [49] C.P Andrieux, F Gonzalez, J.M Saveant, *Journal of the American Chemical Society*, 119, 4292, 1997.
- [50] H Maeda, Y Yamauchi, M Hosoe, T.X Li, E Yamaguchi, M Kasamatsu, H Ohmori, *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 42, 1994, 1870.
- [51] K Malmos, J Iruthayaraj, S.U Pedersen, K Daasbjerg, *Journal of the American Chemical Society*, 131, 13926, 2009.
- [52] S Palacin, C Bureau, J Charlier, G Deniau, B Mouanda, P Viel, *Chemphyschem*, 1469, 5, 2004.
- [53] M Delamar, R Hitmi, J Pinson, J.M Saveant, *Journal of the American Chemical Society*, 114, 5883, 1992.
- [54] K H Vase, A H Holm, S U Pedersen, K Daasbjerg, *Langmuir*, 21, 8085, 2005.
- [55] V Jouikov, J Simonet, *Journal of Applied Electrochemistry*, 42, 527, 2012.
- [56] D Lorcy, K S Shin, M Guerro, J Simonet, *Electrochimica Acta*, 89, 784, 2013.
- [57] M Toupin, D Belanger, *Langmuir*, 24, 1910, 2008.
- [58] S De, T.M Higgins, P.E Lyons, E.M Doherty, P.N Nirmalraj, W.J Blau, J.J Boland, J.N Coleman, *ACS Nano* 3, 1767, 2009.
- [59] C.Y Su, A.Y Lu, Y Xu, F.R Chen, A.N Khlobystov, L.J Li, *ACS Nano* 5, 2332, 2011.
- [60] C.M Gee, C.C Tseng, F.Y Wu, H.P Chang, L.J Li, Y.P Hsieh, C.T Lin, *Jyh-Chen Chen, Displays* 2012.
- [61] K Parvez, R Li, S.R Puniredd, Y Hernandez, F Hinkel, S Wang, X Feng, K Mullen, *ACS Nano* 7, 3598, 2013.
- [62] K.S Novoselov, A.K Geim, S.V Morozov, D Jiang, Y Zhang, S.V Dubonos, I.V Grigorieva, A.A Firsov, *Science* 306, 666, 2004.

- [63] H Seidel, L Csepregi, A Heubeger, and H Baumgärtel, *Journal of the Electrochemical Society*, 137, 3612, 1990.
- [64] M Ochiai, K Sumi, Y Takaoka, Y Kunishima, Y Nagao, M Shiro, E Fujita, *Tetrahedron*, 4095-4112,44, 1988.
- [65] A.S Kumar, P Swetha, *Langmuir*, 6874, 26, 2010.
- [66] S Isikli, R Diaz, *Journal of Power Sources*, 53, 206, 2012.
- [67] R.D.L Smith, P.G Pickup, *Electrochimica Acta*, 2305, 54,2009.
- [68] L.A Dissado and R.M Hill, *J Chem. Soc. Farad. Trans.*, 291, 80, 1984.
- [69] J. F Young, H. S Tong and P. L Berger, *J Am. Ceram. Soc.*193, 60 1977.
- [70] J.R Macdonald, Ed, *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York, NY, USA, 1988.
- [71] H.B Martin, A Argoitia, U Landau, A.B Anderson, and J.C Angus, *Journal of the Electrochemical Society*, 133-136, 143, 1996.
- [72] Ch Comninellis, I Duo, P.A Michaud, D Marselli, and S.M Park, A Fujishima, Ya Einaga, T.N Rao, and D.A Tryk Eds, *Elsevier, Amsterdam, The Netherlands*, 2005.
- [73] Z.B Stoynov, B.M Grafov, B.S. Savova-Stoynova, and V.V Elkin, *Elektrokhimicheskii Impedans (Electrochemical Impedance)*, Nauka, Moscow, Russia, 1991.
- [74] M Fryda, T Matth'ee, S Mulcahy, A Hampel, L Sch"afner, and I.T.R oster, *Diamond and Related Materials*, 10-11, 12, 2003
- [75] R.T.S Oliveira, G.R Salazar-Banda, M.C Santosetal *Chemosphere*, 2152–2158, 66, 2007.
- [76] Yu.V Pleskov, M. D Krotova, V. V Elkin, V. P Varnin, and I.G Teremetskaya, *Elektrokimiya. In press.*
- [77] V.V Elkin, V.Y Mishuk, M.A.A baturon, and B.M Grafov, *Russian Journal of Electrochemistry*, 116, 34,
- [78] M. S Freund, *Self-doped conducting polymers*, Ed. John Wiley and Sons Ltd, 2007.
- [79] W.R Salaneck, R Lazzaroni, N Sato, M.P Keane, N Correia, S Lunell, *Conjugated polymeric materials* édité par J. L Brédas, R. R Chance, *Nato Series*, 101-113, 182, 1990.
- [80] P.G Pickup, *Modern Aspects of Electrochemistry*, édité par R.E White, J.O.M Bockris, B.E Conway, *Kluwer Academic, Plenum Publishers*, 549-597, 33, 1999.
- [81] G Inzelt, M Pineri, J.W Schultze, M.A Vorotyntsev, *Electrochim. Acta* 2403, 45, 2000.
- [82] G Inzelt, M Pineri, J W. Schultze, M.A Vorotyntsev, *Electrochim. Acta* 2403, 45, 2000.
- [83] E Lankinen, G Sundholm, P Talonen, H Granö, F Sundholm, *J Electroanal. Chem* 176-187, 460, 1999.
- [84] V.I Krinichnyi, *Synthetic Metals*, 173-222, 108, 2000.
- [85] D Fichou, G Horowitz, F Garnier, *Synthetic Metals*, 125-131, 39, 1990.
- [86] V. I Krinichnyi, *Synthetic Metals*, 173-222,108, 2000.
- [87] E. Yurtsever, *Synthetic Metals*, 179-183, 105, 2000.
- [88] T Yamamoto, K Saneshika, A Yamamoto, *J Polym. Sci, Letters Ed*, 9-12, 18, 1980.
- [89] J W. Lin, *Polym. Sci, Polym. Chem. Ed*, 2869-2873, 18, 1980.
- [90] T Yamamoto, K Saneshika, A Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1497-1502, 56, 1983.
- [91] M Trznadel, O Chauvet, M Lapkowski, A Pron, *Synthetic Metals*, 358, 1999.
- [92] R Sugimoto, S Takeda, H.B Gu, K Yoshino, *Chemistry Express* 1, 635, 1986.
- [93] I Wharf, A.M Lehuis, G.A Roper, *Inorg. Chim. Acta* 294, 224, 1999.

- [95] A.S Hashmi, C Lothschuetz, R Doepp, M Rudolph, T.D Ramamurthi, F. Rominger, *Angew. Chem, Int. Ed*, 8243, 48, 2009.
- [96] A Satheskumar, K Ganesh, KP Elango, 993-1003, 38, 2014.
- [97] S Gafner, J.L Wolfender, M Nianga, H Stoeckli-Evans, K Hostettmann. *Phytochemistry*, 1315-1320, 42, 1996.
- [98] Q Wu, Y.Q Sun, H Bai, G.Q Shi, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1193, 13, 2011.
- [99] R Collier, And J Kandel, *J BiolChem* 1496-1503, 246, 1971.
- [100] S Alegret, A Merkoci (Eds), *Electrochemical Sensor Analysis, Elsevier*, 2007.
- [101] A.R Bassindale, M Pourny, P.G Taylor, M.B Hursthouse, M.E Light, *Chem. Int. Ed*, 3488–3489, 42, 2003.
- [102] A.R Bassindale, D.J Parker, M Pourny, P.G Taylor, P.N Horton, M.B Hursthouse, *Organometallics*, 4400–4405, 23, 2004.
- [103] M Syroeshkin, Y Wang, M Dieng, V Gul'tyai, V Jouikov, *Electrochem. Commun.* 254–257, 13, 2011.
- [105] Y El Aziz, P.G Taylor, A.R Bassindale, S.J Coles, M.B Pitak, *Organometallics* 4004–4013, 35, 2016.
- [106] J Pinson, F Podvorica, *Chem. Soc. Rev*, 429, 34, 2005.
- [107] D Bélanger, J Pinson, *Chem. Soc. Rev*. 3995, 40, 2011.
- [108] F.I Podvorica, *Wiley-VCH, Ed. M. Chehini*, 255, 2012.
- [109] C.S.J.N O'Donoghue, G Fomo, T Nyokong, *Electroanalysis* 3019–3027, 28 (12), 2016.
- [110] W. Laure, K. De Bruycker, P. Espeel, D. Fournier, P.Woisel, F.E Du Prez, J. Lyskawa, *Langmuir* 2397–2402, 34 (7), 2018.
- [111] S. Nagendiran, M. Alagar, I. Hamerton, *Acta Mater*, 3345–3356, 58, 2010.
- [112] S.E Anderson, D.J Bodzin, T.S Haddad, J.A Boatz, J.M Mabry, C Mitchell, M.T Bowers, *Chem. Mater*. 4299–4309, 20, 2008.
- [113] M.Z Asuncion, R.M Laine, *J. Am. Chem. Soc.* 3723–3736, 132, 2010.
- [114] V Jouikov, J Simonet, *Langmuir*, 5556–5562, 29, 2013.
- [115] V Jouikov, J Simonet, *Electrochem. Commun.* 49–52, 93, 2018.
- [116] *PowerSuite v. 2.58, PAR - Advanced Measurement Technology*, 2003.
- [117] M.A Ratner, B Davis, M Kemp, V Mujica, A Roitberg et S Yalirak. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 852, 22, 1998.
- [118] G.E Poirier. *Langmuir* 1167, 15, 1999.
- [119] T VondraK, C.J Cramer et X.Y Zhu. *Journal of Physical Chemistry B*, 8915, 103, 1999.
- [120] D.G Kurth, F Caruso, C Schuler. *Chem. Commun. (Cambridge)*, 1579-1580, 1999.
- [121] C Portet, P.L Taberna, P Simon, C Laberty-Robert, *Electrochimica Acta*, 905–912, 49, 2004
- [122] F. Bonaccorso, L. Colombo, G. Yu, M. Stoller, V. Tozzini, A. C. Ferrari, R. S. Ruoff and V. Pellegrini, *Science*, 347, 1246501-1246501
- [123] M. D Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An and R. S Ruoff, *Nano Lett*, 8, 3498-502, 2008.
- [124] A. Fasolino, J. H Los and M. I Katsnelson, *Nat Mater*, 6, 858-61, 2007.
- [125] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J Booth and S. Roth, *Nature*, 446, 60-3, 2007.
- [126] K. S Novoselov et al, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* 306, 666, 2004.
- [127] Y. Zhang et al, *Nature* 438, 201, 2005.

- [128] S Amokrane et J.P Badiali: *Modern aspects of electrochemistry, chapitre Analysis of the capacitance of the metal–solution interface*, 1–91, 22, 1992
- [129] X Yang, J Loos, S.C Venstra, W.J.H Verhees, M.M Wienk, J.M Kroon, M.A.J Michels, R. A J Janssen, *Nano Lett*, 579, 5, 2005.
- [130] P Liu, J.L Huang, W.Z Pan, M.S Huang, W.J Deng, Y.L Mai, A.B Luan, *Chinese Chem. Lett*, 437, 18, 2007.
- [131] K.S Novoselov, K.A Geim, S.V Morozov, D Jiang, Y Zhang, S.V Dubonos, I.V Grigorieva, A.A Firsov, *Science*, 306, 666. 2004.
- [132] K.S Novoselov, V Fal, L Colombo, P Gellert, M Schwab, Kim, *Nature*, 490,192, 2012.
- [133] M.S Dresselhaus, G Dresselhaus, *Adv. Phys*, 51, 1, 2002.
- [134] M.J Inagaki, *Mater. Res.* 1560, 4, 1989.
- [135] F Bonaccorso, A Lombardo, T Hasan, Z Sun, L Colombo, A.C Ferrari, *Mater. Today*, 564, 15, 2012.
- [136] A Chambers, C Park, R.T.K Baker, N.M.J Rodriguez. *Phys. Chem. B*, 4253, 1998, 102.
- [137] M. Noel, R.J Santhanam, *Power Sources* 72, 53, 1998.
- [138] A. Unsinn, H Wunderlich, J Anukul. K Karaghiosoff and K Paul, *Chemistry – A European Journal*, 14687-14696, 19(43), 2013.
- [139] S Zhi-Liang and C Paul Knochel, *ACS Catalysis*, 2324-2328, 5, 2015.
- [140] J Xuejiao, W Junya, D Xue, Y Jun, N Li, N Zhao and Z Huang, *Journal of Organic Chemistry*, 10874, 80, 2015.
- [141] S Bernhardt, S Zhi-Liang and P Knochel, *Chemistry – A European Journal*, 828, 56,1991.

**Résumé:** Ce travail est consacré au développement d'une approche électrochimique permettant préparer, à base de formes allotropiques différentes du carbone, des divers matériaux poreux ayant comme les particularités : i) leurs éléments (feuilletés de graphite, graphène, nanotubes et fullerène C<sub>60</sub>) sont attachés entre eux de façon covalente par les chaînes d'atomes du carbone de longueur différents, ii) les larges espaces internes (interstices ou les pores aléatoires) pouvant accommoder les cations, premièrement de métaux, plus grandes que Li<sup>+</sup> (K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, mais aussi Alk<sub>4</sub>N<sup>+</sup> etc.), iii) flexibilité tout en gardant la stabilité chimique des formes du carbone utilisées pour leur assemblage. Ainsi, une structure lamellaire à multicouches a été élaborée, une sorte de "graphite artificiel" avec les distances interstitielles à la demande : de 4.48 Å (avec -CH<sub>2</sub>- comme l'espaceur entre les couches) à 5.15 Å (avec -CH<sub>2</sub>C≡C-), contre 3.35 Å dans le graphite naturel.

Elaborée dans ce travail, la méthode d'assemblage des matériaux stratifiés à base du graphite/graphène s'appuie sur le nouveau paradigme de greffage électrochimique aux interfaces carbonées (greffage électrophile, permettant de fixer à l'interface le linker CH<sub>2</sub>I ou CH<sub>2</sub>Br), et la fixation radicalaire d'une couche suivante par la réduction monoélectronique de sa liaison C-Hal. Les agents d'assemblage, Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>I ou Me<sub>3</sub>SiC≡CCH<sub>2</sub>Br, dans un milieu universel CH<sub>3</sub>CN/0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> ont été montrés être très efficaces pour ce processus. Un autre agent de couplage, 1,5-dibromopentane, a été utilisé pour assemblage cathodique (nucléophile/radicalaire) des nano-formes du carbone entre eux pour donner les matériaux poreux sans une structure spécifique régulière, les "nano-mousses", potentiellement convenable pour les anodes des batteries aux ions de Li et les batteries "post-Li-ions". Par la méthode combinée anodique/cathodique en utilisant Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>I comme l'agent de fixation, un silsesquioxane F<sup>-</sup>@Ph<sub>8</sub>T<sub>8</sub> avec l'ion fluorure encapsulé a été immobilisé sur le carbone vitreux ; l'interface ainsi préparée a montré son potentiel pour la détection d'exposition aux ions de Li<sup>+</sup> ou de H<sup>+</sup>.

Les structures préparées ont été étudiées par la voltampérométrie cyclique, chronocoulométrie, la spectroscopie d'impédance électrochimique et la spectroscopie électronique à balayage.

**Abstract:** This work is dedicated to the development of an electrochemical approach to prepare, starting from different allotropic forms of carbon, various porous materials having particular features: i) their constituting elements (graphite sheets, graphene, nanotubes and fullerene C<sub>60</sub>) are covalently attached between them by the chains of carbon atoms of different length, ii) their large internal spaces (interstices or random pores) can accommodate the cations, - primarily metals, - larger than Li<sup>+</sup> (e.g. K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, and also Alk<sub>4</sub>N<sup>+</sup> etc.), iii) they are flexible while keeping the chemical stability of the carbon forms used for their assembly. Thus, a multilayered lamellar structure was developed, a kind of "artificial graphite" with interstitial distances on demand: from 4.48 Å (with -CH<sub>2</sub>- as the linker) to 5.15 Å (with -CH<sub>2</sub>C≡C-), against 3.35 Å in natural graphite.

The method of assembly of graphite/graphene-based laminated materials developed in this work is based on the new electrochemical paradigm of grafting to carbon interfaces (electrophilic grafting, making possible to fix the CH<sub>2</sub>I or CH<sub>2</sub>Br functions at the interface) and the radical grafting of the subsequent layer by the mono electronic reduction of their C-Hal bond. New coupling agents, Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>I or Me<sub>3</sub>SiC≡CCH<sub>2</sub>Br, in a universal CH<sub>3</sub>CN/0.1M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> medium, have been shown to be very effective for this process. Another coupling agent, 1,5-dibromopentane, was used for cathodic (nucleophilic/radical) assembling of carbon nano forms between them to give porous materials without a regular specific structure, the "nano-sponges", potentially suitable for making the anodes of Li-ion batteries and "post-Li-ion" batteries. Using the combined anodic/cathodic grafting method using Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>I as the fixing agent, the fluoride encapsulating silsesquioxane F<sup>-</sup>@Ph<sub>8</sub>T<sub>8</sub> was immobilized on glassy carbon; the thus prepared interface has shown its promise for devices detecting the exposure to Li<sup>+</sup> or H<sup>+</sup> ions.

The prepared structures were studied by cyclic voltammetry, chronocoulometry, electrochemical impedance spectroscopy and scanning electron spectroscopy.

**MOTS-CLES:** greffage covalent, électrophile, nucléophile, batterie, graphite, graphène, matériaux carbonés stratifiés, assemblage, interfaces, électrochimie.