

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF 1

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

Thèse

Présentée par :

Djamel Eddine HAMZA

En vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : **Chimie Appliquée**

THEME :

**Electrodéposition et électropolymérisation de monocouches
organiques conductrices**

Soutenue le : 01/03/2018

Devant le jury composé de :

Président :	L. Kaaboub	Professeur	UFA-Sétif-1
Rapporteur :	A. Azizi	Professeur	UFA-Sétif-1
Co-encadreur :	A. Ourari	Professeur	UFA-Sétif-1
Examineurs :	L. Telli	Professeur	UMB-M'Sila
	A. Merrouche	Professeur	UMB-M'Sila
	M. Redha Khelladi	MCA	UMEI-BBA
Invité	E. Bentouhami	Professeur	UFA-Sétif-1

Remerciements

Cette thèse a été réalisée dans le laboratoire de Chimie Ingénierie Moléculaire et Nanostructures (LCIMN) de l'Université de Ferhat Abbas de Sétif sous la direction de Monsieur le Professeur Amor Azizi. Je désire tout d'abord remercier le Professeur Amor Azizi mon directeur de thèse, d'avoir encadré cette thèse. J'ai beaucoup apprécié ses grandes qualités humaines, sa disponibilité et ses compétences scientifiques.

Je le remercie également pour m'avoir intégré dans son laboratoire de recherche ; Laboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire et Nanostructures. Je remercie aussi mon co-encadreur Monsieur Ourari Ali d'avoir accepté mon aide dans mes recherches actuelles et futures.

Je suis honoré que Monsieur L. Kaaboub, Professeur de l'Université de Sétif 1 préside le jury de cette thèse, je le remercie vivement.

Je remercie les professeurs L. Telli, A. Merrouche, M. Redha Khelladi et E. Bentouhami qui m'ont fait l'honneur d'être Examineurs de ce manuscrit.

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

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

Merci à vous tous.

	Page
Sommaire	1
Liste des figures	I
Liste des tableaux	V
Glossaire	VI
Introduction	1
Chapitre I : Revue bibliographique	
I.1 Polymères conducteurs.....	4
I.1.1 Historique des polymères	4
I.1.2 Conduction électronique des polymères organiques conducteurs (POC)	7
I.1.3 Données bibliographiques sur la polyaniline.....	9
I.1.3.1 Synthèse de la polyaniline	9
I.1.3.1. a) Méthode par oxydation chimique.....	10
I.1.3.1. b) Méthode par oxydation électrochimique	10
I.1.3.1. c) Influence des paramètres de dépôt	11
I.1.4 Description des différentes formes de polyaniline	12
I.1.5 Propriétés optiques des polyanilines	15
I.1.6 Caractérisation structurale par spectroscopie Raman.....	17
I.2 Matériaux composites	19
I.2.1 Electrocomposites	20
I.2.2 Composites Polymère/Métal.....	21
I.3 Electrodeposition des polymères organiques conducteurs	23
I.3.1 Electrodeposition de l'aniline	23
I.3.2 Mécanisme de polymérisation de l'aniline	23
I.4 Principe de l'électrodeposition de l'oxyde de zinc (ZnO).....	25
Références.....	27
Chapitre II : Techniques expérimentales	
II.1 Dispositif expérimental	31
II.2 Méthodes d'électrochimiques.....	34
II.2.1 Voltampérométrie cyclique (VC)	34
II.2.2 Chronoampérométrie (CA).....	35
II.3 Méthodes de caractérisation " <i>ex-situ</i> "	36

II.3.1 Diffraction de rayons X (DRX)	37
II.3.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	38
II.3.3 Microscopie à Force Atomique (AFM).....	39
II.3.4 Spectroscopie Infrarouge (FTIR).....	39
II.3.5 Spectroscopie Ultra Violet Visible (UV-vis)	41
II.3.6 Spectroscopie photoluminescence (PL)	43
Références.....	46

Chapitre III : Électropolymérisation et caractérisation de films minces de polyaniline

III.1 Etudes électrochimiques	47
III.1.1 Voltammétrie cyclique.....	47
III.1.2 Analyse cinétique	51
III.1.3 Etude du premier stade de la nucléation de PANI	53
III.2 Caractérisations " <i>ex-situ</i> " des couches minces de PANI	57
III.2.1 Détermination des épaisseurs des couches	57
III.2.2 Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage	59
III.2.3 Caractérisations spectroscopiques	60
III.2.3.1 Spectroscopie Infrarouge (IR).....	60
III.2.3.2 Spectroscopie Ultra-Violet Visible (UV-vis).....	63
III.2.3.3 Spectroscopie de réflectance	63
III.2.3.4 Spectroscopie de photoluminescence	64
III.2.3.5 Spectroscopie Raman.....	66
III.2.4 Caractérisations Photoélectrochimiques	67
III.3 Conclusion	69
Références	71

Chapitre IV : Electrodeposition et caractérisation de composite PANI/ZnO

IV.1 Synthèse et caractérisations des nanostructures de ZnO	73
IV.1.1 Voltammétrie cyclique.....	73
IV.1.2 Chronoampérométrie	75
IV.1.3 Quantité de charge consommée.....	77
IV.1.4 Mesures de Mott-Schottky (M-S).....	78
IV.1.5 Caractérisations optiques par spectroscopie Ultra-Violet Visible (UV-Vis).....	80

IV.1.6 Caractérisations morphologiques par microscopie à force atomique	82
IV.1.7 Caractérisation structurelle	84
IV.2 Elaboration et caractérisations des couches minces composites PANI/ZnO.....	85
IV.2.1 Voltammétrie cyclique	85
IV.2.2 Mesures de Mott-Schottky (M-S).....	86
IV.2.3 Caractérisations optiques	86
IV.2.3.1 Caractérisations optiques par UV- Vis	86
IV.2.3.2 Caractérisations optiques par Infra Rouge (IR).....	88
IV.2.4 Caractérisations morphologiques par AFM	89
IV.3 Conclusion	91
Références.....	93
Conclusion générale	94

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1. Structure du polyéthylène (a), du polyacétylène (b) et de la polyaniline (c).

Figure I.2. Modèle de conduction des métaux selon la théorie des bandes. BV et BC sont les bandes de valence et de conduction, respectivement.

Figure I.3. Modèle de conduction des polymères organiques conducteurs. BV et BC sont les bandes de valence et de conduction, respectivement.

Figure I.4. Les différentes formes de polyaniline d'après Monk et al.[41].

Figure I.5. Spectres UV-Visible de la leucoemeraldine base, de l'emeraldine base et de la pernigraniline.

Figure I.6. Formation du cation radical de l'aniline.

Figure I.7. Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline.

Figure I.8. Couplage de deux cations-radicaux

Figure I.9. Propagation de la chaîne de la polyaniline.

Figure I.10. Oxydation de la forme leucoéméraldine en pernigraniline

Figure I.11. Transformation de l'état totalement oxydé ($y = 0$) à l'état semi-oxydé ($y = 0,5$).

Figure I.12. Différentes étapes du mécanisme de formation du ZnO par réduction de NO_3^- .

Chapitre II

Figure II.1. Cellule d'électrochimie à trois électrodes.

Figure II.2. Représentation schématique du dispositif expérimental.

Figure II.3. Courbe courant-potentiel en régime de diffusion convective stationnaire pour un système rapide $\text{Red} \leftrightarrow \text{Ox} + n\text{e}^-$.

Figure II.4. Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (3D).

Figure II.5. Réflexion sélective sur une famille de plans réticulaires (hkl).

Figure II.6. Schéma général de la microscopie électronique à balayage.

Figure II.7. Spectromètre IRTF 8400 SHIMADZU.

Figure II.8. Domaine spectral de la lumière visible.

Figure II.9. Schéma du principe de spectroscopie photoluminescence.

Figure II.10. Schéma d'une expérience de spectroscopie photoluminescence.

Chapitre III

Figure III.1. Voltamogrammes de l'électro-polymérisation de PANI dans trois différents bains acides : a) HNO₃, b) H₂SO₄ et c) H₃PO₄ avec $v_b = 50$ mV/s et 7 cycles.

Figure III.2. Mécanismes des réactions intermédiaires de la PANI.

Figure III.3. Images photographiques des films minces de la polyaniline obtenus par électropolymérisation à différents électrolytes supports : a) HNO₃, b) H₂SO₄ et c) H₃PO₄.

Figure III.4. Courbes théorique de $(i/i_{max}) = f(t/t_{max})$ pour une nucléation 2D.

Figure III.5. Courbes théoriques de $(i/i_{max})^2 = f(t/t_{max})$ pour une nucléation 3D.

Figure III.6. Courant transitoire lors de l'électrodéposition de PANI dans : a) HNO₃, b) H₂SO₄ et c) H₃PO₄ sur la surface de l'ITO à différents potentiels appliquées.

Figure III.7. Transitoires du courant normalisés (i/i_{max}) en fonction (i/i_{max}) (nucléation 3D à gauche et 2D à droite) lors de l'électrodéposition de PANI dans : a, a') HNO₃, b, b') H₂SO₄ et c, c') H₃PO₄ sur la surface de l'ITO à différents potentiels appliquées.

Figure III.8. Dépendance du courant transitoire en fonction de $t^{1/2}$ et de $t^{3/2}$ pour les premiers stades de nucléation de PANI dans : a) HNO₃, b) H₂SO₄ et c) H₃PO₄.

Figure III.9. Images MEB à deux agrandissements différents de la surface d'un film de polyaniline obtenu à partir de : a, a') HNO₃, b, b') H₂SO₄ et c, c') H₃PO₄.

Figure III.10. Spectre infrarouge de la pastille de polyaniline (0.1 M) synthétisée à partir des bains de : a) HNO₃ (1 M), b) H₂SO₄ (1 M) et c) H₃PO₄ (1 M).

Figure III.11. Spectres UV-visible des films minces PANI électropolymérisés à partir d'aniline dans différents acides électrolytiques de support: a) HNO₃ (1 M), b) H₂SO₄ (1 M) et c) H₃PO₄ (1 M).

Figure III.12. Spectres de réflectance diffuse des films minces de PANI électropolymérisés à partir d'aniline dans différents acides électrolytiques de support: a) HNO₃ (1 M), b) H₂SO₄ (1 M) et c) H₃PO₄ (1 M).

Figure III.13. Spectres de photoluminescence à température ambiante (PL) de films minces de PANI électropolymérisés à partir d'aniline dans différents acides électrolytiques de support: a) HNO₃ (1 M), b) H₂SO₄ (1 M) et c) H₃PO₄ (1 M).

Figure III.14. Spectres Raman de film de polyaniline obtenus à partir des bains de :a) HNO₃ (1 M), b) H₂SO₄ (1 M) et c) H₃PO₄ (1 M).

Figure III.15. Des courbes de réponse photocourant des films minces de PANI déposés par électrodéposition sur le substrat d'ITO à partir des trois bains différents: a) HNO₃ (1 M), b) H₂SO₄ (1 M) et c) H₃PO₄ (1 M).

Chapitre IV

Figure IV.1. Voltampérogramme de substrat d'ITO plongé dans l'électrolyte support (1 M KNO₃) avec une vitesse de balayage $V_b = 50$ mV/s.

Figure IV.2. Voltampérogrammes de substrat d'ITO plongé dans l'électrolyte 1 M KNO₃ et 0.1 M Zn(NO₃)₂ avec une vitesse de balayage $V_b = 50$ mV/s

Figure IV.3. Chronoampérogrammes de la déposition de ZnO sur la surface d'ITO à différentes temps de déposition.

Figure IV.4. Courbes de Mott-Schottky des films minces de ZnO électrodéposées à différentes concentrations, sur l'ITO en contact avec une solution aqueuse de 1 M KNO₃ pour une fréquence de 0.2 kHz.

Figure IV.5. Courbes de transmission de ZnO électrodéposé à différents temps de déposition.

Figure IV.6. Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ du ZnO déposé à différents temps de déposition.

Figure IV.7. Images AFM 2D et 3D de ZnO électrodéposé sur l'ITO à trois temps différents : a) $t=50$, b) $t=100$ et c) $t=150$ s.

Figure VI.8. Diffractogrammes de rayons X pour les dépôts du ZnO obtenus sur l'ITO à $t= 50$ s.

Figure III.9. Voltampérogramme du substrat ZnO/ITO plongé dans l'électrolyte support 1M de KNO_3 avec 0.1 M d'aniline à une vitesse de balayage $V_b = 50$ mV/s.

Figure III.10. Courbes de Mott-Schottky des nanocomposites PANI/ZnO électrodéposées à différents temps, sur l'ITO en contact avec une solution aqueuse de 1 M KNO_3 pour une fréquence de 0.2 KHz.

Figure IV.11. Transmission des composite de PANI/ZnO.

Figure IV.12. Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des composite de PANI/ZnO.

Figure IV.13. Spectre Infrarouge de la pastille de PANI/ZnO.

Figure IV.14. Images AFM en 2D et en 3D de PANI/ZnO : a) $t=50$, b) $t=100$ et c) $t=150$ s.

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Conductivités de quelques polymères organiques conducteurs [13].

Tableau I.2 : Attributions des bandes d'absorption optique de la polyaniline d'après Huang et coll. [44].

Tableau I.3 : Attributions des bandes Raman (cm^{-1}) pour quatre formes de polyaniline d'après Quillard et coll. [60].

Chapitre II

Tableau II.1 : Composition des électrolytes pour l'électrodéposition de PANI.

Tableau II.2: Région du spectre électromagnétique ; les longueurs d'onde et les fréquences correspondantes [12].

Chapitre III

Tableau III.1: Etats de la PANI lors de l'électropolymérisation.

Tableau III.2 : Epaisseurs de la PANI obtenues théoriquement et expérimentalement pour les trois bains différents d'élaboration : HNO_3 , H_2SO_4 et H_3PO_4 .

Tableau III.3 : Principales bandes d'absorption IR de la polyaniline : a) HNO_3 , b) H_2SO_4 et c) H_3PO_4 .

Chapitre IV

Tableau IV.1 : Paramètres extraits des chronopotentiogrammes.

Tableau IV.2: Evolution des paramètres optiques de l'oxyde de zinc électrodéposé sur l'ITO à différentes temps de déposition.

Tableau IV.3: Evolution des paramètres optiques des composites de PANI/ZnO sur l'ITO à différentes temps de déposition.

Tableau IV.4: Principales bandes d'absorption IR du composé PANI/ZnO.

Glossaire

POC: Polymères organiques conducteurs.

PANI: Polyaniline.

PVC: Polychlorure de vinyle.

$[-S=N-]_x$: Polynitrure de soufre.

ZnO: Oxyde de zinc.

BV: la bande de valence.

BC: Bande de conduction.

E_0 : Potentiel standard.

$a_{M^{n+}}$: Activité de l'ion M^{n+} .

n : Nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction.

F : Constante de Faraday ($96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$).

T : Température absolue (K).

R : Constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

VC: Voltampérométrie cyclique.

CA: Chronoampérométrie.

ITO : Oxyde d'étain dopé en indium.

I_f : Courant faradique.

I_c : Courant capacitif.

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

n : Nombre d'électrons d'échange.

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

C : Concentration (mol/l).

t : Temps (s).

λ : Longueur d'onde.

n : Ordre de diffraction (n est un nombre entier).

d : Distance interréticulaire.

D : Taille moyenne des cristallits (D).

θ : Angle de Bragg.

β : Largeur angulaire à mi hauteur du pic exprimée en radian.

E : Energie absorbée au cours de la transition électronique.

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

ν : Fréquence (Hertz).

λ : Longueur d'onde (nm).

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

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

I : Intensité de radiation émise par l'échantillon.

ε : Coefficient d'extinction molaire.

C : Concentration de la substance à analyser.

l : Epaisseur de la cellule à échantillon.

A : Absorbance.

Q : Charge de l'électrodéposition potentiostatique.

M : Masse moléculaire de l'aniline.

ρ : Densité spécifique de l'aniline.

z : Nombre d'électrons échangés pour la réaction considérée.

n : Nombre de moles déposé au cours de la réaction.

m : Masse déposée (g).

M : Masse molaire ($M_{ZnO}=81$ g.mol⁻¹).

ρ : Masse volumique ($\rho =5,675$ g.cm⁻³).

V : Volume déposé (cm³).

A : Surface de déposition ($A =1$ cm²).

e : Epaisseur du dépôt (cm).

Introduction

INTRODUCTION

Durant les toutes dernières années, le monde de la recherche scientifique a été marqué par un intérêt croissant porté notamment sur deux types matériaux à savoir les polymères organiques conducteurs et les semi-conducteurs inorganiques. Parmi tous les polymères conducteurs, la polyaniline (PANI) est l'un des polymères conducteurs le plus intéressant à cause de son disponibilité et son facile élaboration [1]. Il présente des exceptionnelles propriétés chimiques, électriques et optiques [2,3]. Également, il a une bonne stabilité environnementale, activité redox réversible, et des applications potentielles dans la détection, la conversion, et le stockage de l'énergie. Il est obtenu par diverses méthodes et les propriétés de ces polymères sont intimement liées aux conditions de déposition et de la technique d'élaboration utilisée. Il est admis que les films minces de PANI sont synthétisés par polymérisation chimique [4], copolymérisation [5], polymérisation par plasma [6] et électropolymérisation [7]. De nombreux efforts ont été consacrés pour préparer des nanocomposites par des procédés chimique et électrochimique utilisant des oxydes métalliques nanostructurés, à savoir le TiO_2 , le SnO_2 , le SiO_2 , le CeO_2 et le ZnO en raison de leurs propriétés électrocatalytiques, piézoélectriques et photoniques. Ces nanocomposites présentent des propriétés différentes que les matériaux individuels. L'oxyde de zinc nanostructuré (ZnO) est un semi-conducteur transparent de type n possédant des propriétés uniques telles qu'une large bande interdite (3.37 eV), la non-toxicité, la haute stabilité chimique et la capacité de transfert d'électrons. Ces propriétés font de lui un candidat idéal pour plusieurs applications potentielles dans le domaine de capteurs de gaz, les capteurs biologiques, les diodes électroluminescentes ultraviolettes, les cellules solaires sensibilisées au colorant et les photocatalyseurs [8].

Donc, l'objectif de ce travail consiste à étudier l'électrodéposition de la polyaniline sur un substrat d'ITO (Oxyde d'Indium dopé à l'étain) dans trois bains d'acides différents : HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 . L'analyse approfondie de croissance électrochimique par l'utilisation du modèle théorique constitue l'axe principal sur lequel s'articule l'intérêt tout à fait particulier de notre étude expérimentale. Également, au cours de ce travail, un intérêt particulier a été consacré à une étude systématique de l'effet de les différents acides électrolytiques sur les propriétés des films minces de PANI. Aussi, une étude préliminaire sur l'électrodéposition de nanocomposite PANI/ ZnO sera abordée.

La présente thèse est organisée en quatre chapitres.

Le premier chapitre à été consacré à une étude bibliographique sur les polymères conducteurs, la conduction de ces polymères organiques, la polyaniline, l'oxyde de zinc et les composites polymère/métal.

L'intégralité du second chapitre à été consacré aux méthodes et techniques expérimentales utilisés pour la synthèse et la caractérisation des films minces de PANI et des composites PANI/ZnO.

Le troisième chapitre est réservé aux résultats de l'étude électrochimique des couches minces de PANI. Dans cette partie, nous-nous étalerons sur la synthèse, la caractérisation électrochimique, morphologiques et spectroscopiques des films minces de PANI obtenus à partir des trois bains différents : HNO_3 , H_2SO_4 et H_3PO_4 .

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude et la caractérisation des dépôts de ZnO/ITO et des nanocomposites PANI/ZnO/ITO.

Enfin, cette thèse se termine par une conclusion générale.

Références bibliographies

- [1] H.K. Hassan, N.F. Atta, A. Galal, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 11161.
- [2] G.Y. Zhao, H.L. Li, *Micropor. Mesopor. Mater.* 110 (2008) 590.
- [3] K. Ghanbari, M.F. Mousavi, M. Shamsipur, *Electrochim. Acta* 52 (2006) 1514.
- [4] H. Goto, K. Akagi, K. Itoh, *Synth. Met.* 117 (2001) 91.
- [5] L.Samuelson, W.Liu, R.Nagarajan, J.Kumar, F.Bruno, A.Cholli, S.Tripathy, *Synth. Met.* 119 (2001) 271.
- [6] G.J. Cruz, M.M.Casillo-Ortega, R.Olayo, *Synth. Met.* 88 (1997) 213.
- [7] B.C. Kim, G.M. Spinks, G.G. Wallace, R.John, *Polymer* 41 (2000) 1783.
- [8] M. Alam, N.M. Alandis, A.A. Ansari, M. Rafi Shaik, *J. Nanomat* (2013) 1.

Chapitre I

Revue bibliographique

Ce chapitre a pour objet de faire le point de quelques travaux sur des polymères organiques conducteurs (POC), notamment le polyaniline (PANI) qui fait l'objet de ce travail de thèse. Nous allons tout d'abord faire un bref historique des POC, ensuite voir leur mode de conduction électronique, avant d'étudier en détails ces POC.

I.1 Polymères conducteurs

I.1.1 Historique des polymères

Les polymères conducteurs sont de plus en plus utilisés pour réaliser des matériaux possédant des propriétés optoélectroniques en vue de leur introduction, entre autres, dans les diodes électroluminescentes et les cellules photovoltaïques. Ceci est essentiellement dû au fait que l'on peut accéder à un grand nombre de structures conduisant à des matériaux aux propriétés modulables.

En général les polymères prennent une place de plus en plus importante dans notre quotidien. En effet, on les retrouve sous les formes les plus diverses qui vont des emballages plastiques le polyéthylène (Figure I.1 a) aux châssis en polychlorure de vinyle (PVC) en passant par le bas nylon. A côté de ces polymères "usuels", il existe une catégorie de polymères moins connus mais tout aussi prometteurs: les polymères conjugués. Ils se différencient des autres polymères par la présence d'un squelette riche en doubles liaisons, par exemple le polyacétylène (Figure I.1 b) et en noyaux aromatiques, la polyaniline (Figure I.1 c).

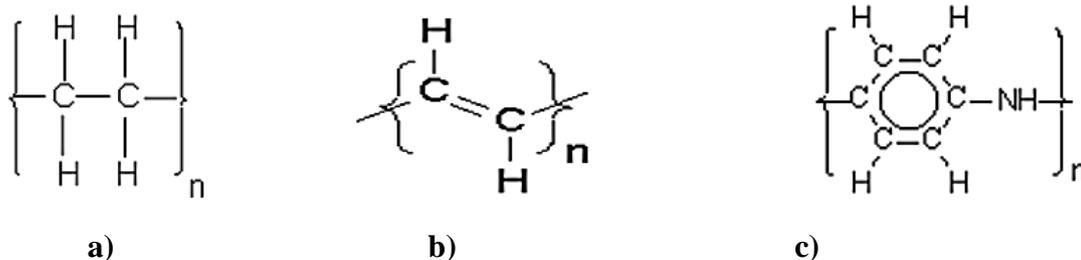


Figure I.1. Structure du polyéthylène a), du polyacétylène b) et de la polyaniline c).

L'étude des propriétés de conduction des matériaux organiques moléculaires a commencé au début du XX^{ème} siècle par la découverte de la photoconductivité de l'anthracène [1]. L'apparition dans les années 1930, des premiers matériaux macromoléculaires synthétiques a suscité un regain d'intérêt pour la conductivité électrique. Les idées ont rapidement évolué vers un consensus portant sur le fait que des chaînes macromoléculaires à doubles liaisons conjuguées devraient permettre

d'obtenir des matériaux possédant des conductivités électroniques relativement élevées.

L'histoire des polymères conjugués commence au début des années 1970 avec la découverte de la polynitrure de soufre $[(-S=N-)_x]$, présente à température ambiante une conductivité proche de celle d'un métal ($\sim 10^3 \text{ S.cm}^{-1}$) [2]. Cette propriété remarquable suscita l'intérêt de la communauté scientifique, qui allait rapidement étudier d'autres composés pouvant présenter des propriétés analogues. C'est ainsi qu'en 1977, les professeurs Mac Diarmid et Heeger et Shirakawa [3] découvrent qu'il est possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène (Figure I.1 b) moyennant l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou accepteuses d'électrons (c'est le phénomène de dopage) faisant alors passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteur [3]. Depuis lors, l'imagination des chercheurs a permis la création de nombreux polymères conjugués stables présentant des conductivités électriques élevées. Suite à ces premiers résultats très prometteurs, de nombreux travaux de recherches ont été entrepris sur ces polymères, pour synthétiser de nouveaux matériaux conducteurs.

Afin d'améliorer leurs propriétés physicochimiques, mieux comprendre les mécanismes de conduction et développer de nombreuses applications telles que l'affichage électrochromique, les accumulateurs, les cellules photovoltaïques, la catalyse, les composants électroniques, les revêtements organiques pour la protection de métaux oxydables, les diodes électroluminescentes, etc.

Les polymères conducteurs obtenus à partir des molécules organiques π -conjuguées ont des caractéristiques spéciales en raison des propriétés du système conjugué. Ceux issus de l'aniline, du pyrrole, du thiophène, et de leurs dérivés ont une place particulière dans la recherche à cause de leur stabilité et de leur gap proche de celui des semi-conducteurs. Les premiers matériaux polymériques réalisés à partir de dérivés du thiophène ont été obtenus dès 1950 [4,5]. Néanmoins, les recherches intensives portant sur l'optimisation des conditions d'obtention des polythiophènes (PT), l'étude de leurs caractéristiques électrochimiques, spectroscopiques etc. n'ont débuté que dans les années quatre-vingts, en raison de l'engouement suscité par l'avènement des polymères organiques conducteurs (POC). Comparés à la plupart des autres polymères, les PT présentent [6-9] une grande stabilité chimique et électrochimique, aussi bien à l'état neutre qu'à l'état oxydé (dopé), une meilleure réversibilité des processus de dopage/dédopage et une plus grande souplesse

moléculaire, ce qui permet de mieux contrôler la structure et la régularité des chaînes du polymère.

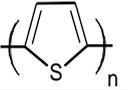
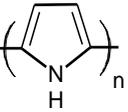
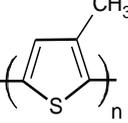
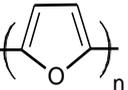
Avant la fin des années 1970, peu de travaux ont été consacrés aux polymères organiques conducteurs. En 1977, le polyacétylène $(CH)_n$ a été synthétisé par la méthode développée par le groupe de Shirakawa [10] et traité avec des vapeurs d'iode. Le polyacétylène ainsi chimiquement p dopé (ou partiellement oxydé) possède une bonne conductivité pouvant atteindre 10^3 - 10^5 S.cm⁻¹. Peu de temps après, le même laboratoire de département Chimie des polymères de l'université Kyoto Japon [11] a pu montrer que la conductivité du polyacétylène pouvait se rapprocher de celle des métaux par dopage de type n (réductions partielles). Ce n'est qu'à partir de 1979 que les dopages n et p du $(CH)_n$ ont pu être accomplis de façon réversible par la voie électrochimique [12]. En revanche, le polyacétylène présentait des problèmes de stabilité limitant les applications potentielles de ce composé.

Les hétérocycles ont alors attiré l'attention des chercheurs puisqu'ils présentent un système d'électrons π -conjugués. Parmi les hétérocycles les plus étudiés en électropolymérisation, on retrouve le thiophène, le pyrrole et le furane. Les polymères obtenus sont plus stables que le polyacétylène. Mais sur la base de leur conductivité, ceux qui présentent un grand intérêt pour l'électrocatalyse sont le polythiophène, le polypyrrole et le poly(3-méthylthiophène) [13].

Au sens large, le terme polymérisation désigne l'ensemble des procédés de formation de chaînes à partir de molécules plus petites (monomères). Il existe deux types de polymérisation : la polycondensation et la polymérisation en chaîne, communément appelée polymérisation. Dans la polymérisation en chaîne, les monomères s'associent sans réaction d'élimination simultanée. C'est le procédé le plus utilisé dans l'industrie : le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, l'alcool polyvinylique et le polytétrafluoroéthylène (Téflon) sont des exemples de polymères obtenus par polymérisation en chaîne. Comme toute réaction en chaîne, cette polymérisation comporte les étapes suivantes : l'amorçage (formation des centres actifs à partir du monomère), la propagation (croissance des chaînes de polymère par additions successives) et l'achèvement (destruction du centre actif et interruption de la croissance des chaînes). La polymérisation peut être radicalaire, cationique ou anionique selon la nature de l'espèce active. Dans le cas des polymérisations radicalaires, les plus courantes, l'amorçage s'effectue sous l'action de la chaleur, par irradiation ou par des molécules spécifiques. Les espèces actives sont des radicaux

libres. Le polymère ainsi obtenu est dit atactique : il a une structure totalement désorganisée, ou amorphe.

Tableau I.1: Conductivités de quelques polymères organiques conducteurs [13].

Polymère	Structure	Conductivité (S.cm ⁻¹)
Polyacétylène	(CH) _n	10000
Polythiophène		1000
Polypyrrole		500-7500
Poly(3-méthylthiophène)		1000-10000
Polyfurane		100

I.1.2 Conduction électronique des polymères organiques conducteurs (POC)

Une propriété générale des polymères, qui les distingue des métaux, est leur faible capacité à transporter le courant. Néanmoins, la propriété isolante des polymères est un avantage pour plusieurs applications dans le domaine des plastiques. Les fils électriques, par exemple, sont protégés par des polymères isolants. Cependant, depuis les vingt dernières années, une nouvelle classe de polymères organiques a présenté une remarquable aptitude à conduire le courant. Une grande partie de ces polymères, appelés "métaux synthétiques", sont en développement pour des applications pratiques telles que les batteries, les capteurs et les biocapteurs [13-15]. Récemment, cette classe de polymères a été employée pour modifier des surfaces d'électrodes servant d'électrocatalyseurs. Lorsqu'on parle d'électrocatalyseurs, on implique deux phénomènes : la conduction et la catalyse. Les polymères organiques conducteurs ont une caractéristique commune: ils possèdent tous un système π -conjugué le long de la chaîne polymérique. Par contre, la compréhension du mécanisme de transport du courant à travers les polymères constitué un des grands obstacles à leur développement. Les propriétés électriques des matériaux, métalliques ou organiques, sont déterminées par leurs structures électroniques. Ainsi, la meilleure

approche pour expliquer le phénomène de la conduction d'un matériau est la théorie des bandes [12, 14,15].

D'après cette théorie, nous pouvons distinguer deux catégories de bandes : la bande de valence qui contient l'orbitale occupée la plus haute en énergie (HOMO) et la bande de conduction contenant l'orbitale vacante la plus basse en énergie (LUMO) (Figure I.2). Chacune de ces bandes est un continuum d'énergie créé par les orbitales moléculaires du matériau. L'énergie qui sépare l'HOMO de la LUMO est appelée la bande interdite (gap énergétique). De plus, les propriétés électriques des matériaux dépendent de la façon dont les bandes sont remplies. Les polymères conducteurs ont la particularité de conduire le courant sans avoir de bandes partiellement remplies ou vides. Leur conductivité ne peut être expliquée simplement par la théorie des bandes. Pour expliquer les phénomènes électroniques dans les polymères organiques, des concepts de la physique incluant les polarons et bipolarons sont appliqués aux polymères conducteurs depuis le début des années 80 [16].

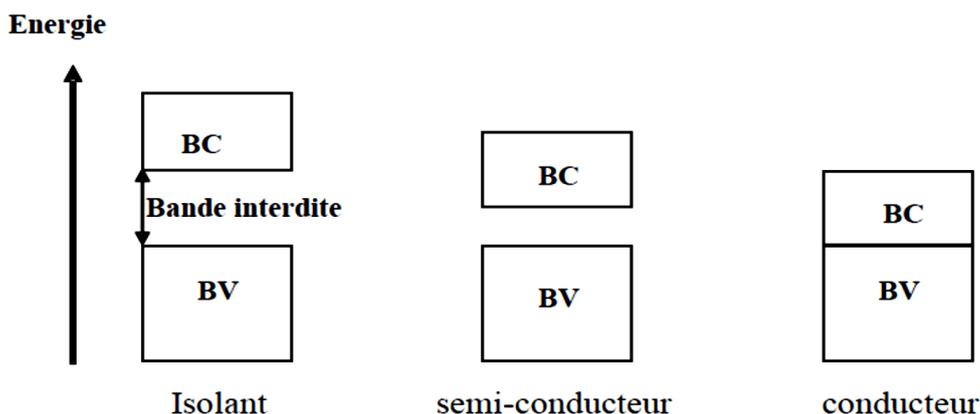
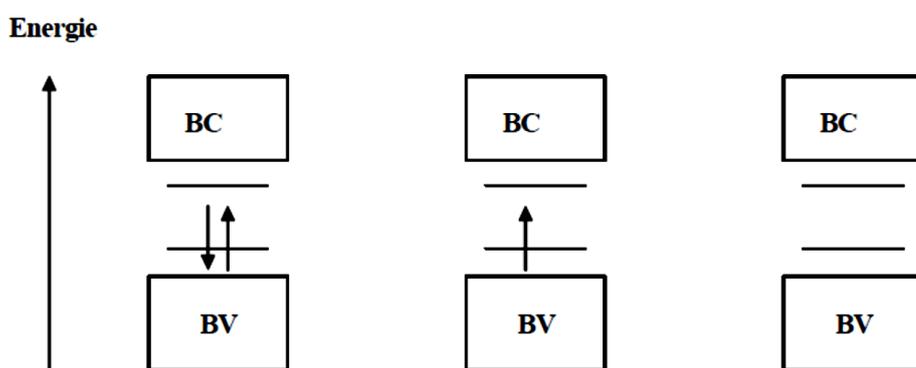


Figure I.2. Modèle de conduction des métaux selon la théorie des bandes. BV et BC sont les bandes de valence et de conduction, respectivement.

Lorsqu'un électron est retiré (oxydation) du sommet de la bande de valence d'un polymère conjugué (non dopé), par exemple le polyacétylène ou le polypyrrole, un site libre (un trou ou un radical-cation) est créé et ne se délocalise pas complètement, contrairement aux prédictions de la théorie classique des bandes. Seulement, une délocalisation partielle survient sur quelques unités monomériques, causant un défaut structurel. Le niveau d'énergie associé à ce radical-cation représente une orbitale liante déstabilisée et possède ainsi une énergie plus grande que l'énergie de la bande de valence. En d'autres mots, son énergie est située exactement à l'intérieur de la bande

interdite (Figure I.3). Le radical-cation (R) qui est partiellement délocalisé sur quelques segments polymériques est appelé polaron. R est stabilisé en polarisant le milieu environnant, d'où le nom de polaron. Si un autre électron est retiré du polymère oxydé contenant le polaron, deux choses peuvent survenir : cet électron peut provenir d'un segment de polymère autre que celui qui était oxydé où provenir du même segment de polymère oxydé pour créer un dication qui porte le nom de bipolaron pour les physicochimistes.



Polymère non dopé ; Polymère partiellement dopé ; Polymère dopé

Figure I.3. Modèle de conduction des polymères organiques conducteurs. BV et BC sont les bandes de valence et de conduction.

I.1.3 Données bibliographiques sur la polyaniline

La synthèse de la polyaniline (PANI) est connue depuis longtemps déjà. C'est en 1862 que Letheby [17] la réalise pour la première fois ; il décrit ce produit comme un précipité vert foncé, déposé sur l'électrode de platine. Ce n'est qu'au début du siècle dernier (1910) que Green et Woodhead [18] reprennent la synthèse de la polyaniline, par oxydation de l'aniline avec le persulfate d'ammonium. En 1986, MacDiarmid [19] décrit la polyaniline comme un nouveau polymère conducteur.

I.1.3.1 Synthèse de la polyaniline

La polyaniline est synthétisée par polymérisation oxydante du monomère aniline dissous dans une solution acide aqueuse ou organique [20]. La polymérisation peut être réalisée soit par oxydation chimique, soit par oxydation électrochimique. Le processus de polymérisation et les propriétés du polymère obtenu dépendent fortement des méthodes et des conditions de synthèse [21].

I.1.3.1.a) Méthode par oxydation chimique

De nombreuses variantes de la synthèse de la polyaniline par voie chimique existent dans la littérature [22]. La polyaniline formée par oxydation chimique est généralement précipitée à partir d'une solution aqueuse contenant du peroxydisulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, de l'acide chlorhydrique, sulfurique, nitrique ou perchlorique, et de l'aniline. Pendant la condensation oxydante de l'aniline, la solution devient progressivement colorée et il se forme un précipité vert foncé de polyaniline. Cette méthode permet d'obtenir des quantités importantes de produit, par contre, elle nécessite au moins une étape de purification.

I.1.3.1.b) Méthode par oxydation électrochimique

La méthode de synthèse de la polyaniline par oxydation électrochimique se réalise généralement sur des substrats de métal noble [23] ou d'oxydes conducteurs [24]. Cette méthode présente des avantages par rapport à l'oxydation chimique : la polymérisation électrochimique permet de bien contrôler le processus du dépôt en enregistrant le potentiel, la charge et l'intensité du courant traversant la cellule ; elle permet de contrôler précisément la quantité de polymère déposée, donc l'épaisseur ; elle permet aussi de préparer des couches minces homogènes qui sont bien adhérentes au substrat [25]. Enfin, les réactions d'électropolymerisation des polymères conducteurs permettent d'en contrôler la stoechiométrie, afin de préparer des films polymères ayant des propriétés électroactives et de bons comportements d'électrode [26].

Les méthodes de dépôt électrochimiques utilisées sont les suivantes :

- 1) La polymérisation à courant constant – méthode galvanostatique [27],
- 2) La polymérisation à potentiel constant – méthode potentiostatique [28],
- 3) La polymérisation par cyclage de potentiel - méthode potentiodynamique [29, 30, 31].

On admet généralement que la méthode potentiostatique permet d'éviter les effets de suroxydation, car le potentiel d'oxydation est strictement contrôlé ; elle est également très efficace pour préparer des films épais sur une courte période. Cependant, Cui et coll. [32] montrent que la réduction due uniquement à la fixation du monomère sur la chaîne de PANI pendant le dépôt potentiostatique est incomplète. Ceci conduit à l'accumulation de PANI oxydé résiduelle et de produits d'hydrolyse dans le film. Le film de PANI obtenu par cyclage de potentiel est très adhérent à la surface de l'électrode [32] ; cette méthode permet de suivre l'activité redox du

polymère forme sur l'électrode car le premier couple redox de PANI est constamment contrôlé pendant le cyclage. Par conséquent, la polymérisation peut être arrêtée au moment où les caractéristiques voltamétriques du polymère formé sont optimales, l'inconvénient de la méthode par cyclage est qu'une grande partie du temps de dépôt correspond à des potentiels où il n'y a pas de polymérisation ; ceci explique que le rendement de cette méthode soit moins élevé que celui des deux autres [32].

I.1.3.1.c) Influence des paramètres de dépôt

Le potentiel appliqué et la solution utilisée pendant le processus de dépôt de PANI par voie électrochimique, sont les deux paramètres essentiels qui affectent les processus réactionnels et la nature des couches finales. Dans des conditions de potentiel appliquées convenables, Lapkowski [33] souligne que la dimerisation et la réaction ultérieure de formation du radical cation $(C_6H_5)NH_2^{\cdot+}$ donnent à PANI une structure linéaire satisfaisante avec couplage en para ; par contre, les cations nitrenium $(C_6H_5)NH^+$ formés à potentiel élevé favorisent la réaction avec l'aniline en position ortho, et entraînent des défauts de réticulation sur la chaîne de PANI.

La nature, la concentration de l'électrolyte, ainsi que la concentration de l'aniline sont également des paramètres importants. L'anion de l'électrolyte a une influence sur la vitesse de polymérisation de l'aniline ainsi que sur la conductivité de PANI. Brett et coll. [34] remarquent que la couche de PANI formée dans l'électrolyte contenant le contre-ion nitrate possède une conductivité plus élevée et une réponse électrochimique plus rapide comparée aux contre-ions perchlorate, chlorure ou sulfate. Kitani et coll. [35] rapportent que la vitesse de croissance du film est 3 fois plus rapide dans l'acide sulfurique que dans l'acide perchlorique, nitrique ou chlorhydrique. Ce phénomène est dû à une structure poreuse et granulaire, plus facilement accessible à l'électrolyte, du polymère synthétisé en milieu sulfurique, par rapport à la structure compacte formée en milieu chlorhydrique et perchlorique [36]. Nunziante et coll. [36] remarquent que le maximum du rendement en PANI est observé dans une solution sulfurique composée d'aniline (0.25 M), de H_2SO_4 (0.6 M) et de Na_2SO_4 (0.5 M). Une concentration élevée en H_2SO_4 entraîne la formation de nombreuses paires ioniques qui limitent la réaction entre le monomère aniline et les espèces radicaliques cation; elle limite donc les sites de croissance de polymère. L'élévation de la concentration de l'aniline a un effet similaire.

I.1.4 Description des différentes formes de polyaniline

La polyaniline est l'un des polymères conducteurs les plus étudiés après le polyacétyle; elle possède des propriétés particulières par rapport aux autres polymères conducteurs. La polyaniline existe sous six formes reliées les unes aux autres par des réactions d'oxydo-réduction et des réactions acido-basiques [37,39]. Les différentes formes de PANI sont représentées sur la Figure I.4, il existe plusieurs possibilités théoriques d'arrangement en fonction du nombre de cycles quinoïde (Q) ou benzenoïde (B) et de la protonation ou non protonation du groupe imine :

- Leucoemeraldine base (LB) : La leucoemeraldine base est la forme la plus réduite, incolore, elle contient 4 cycles benzenoïdes (4B) séparés par des groupes $-NH-$ qui empêchent la conjugaison entre les cycles. Cette forme isolante est théoriquement stable au potentiel cathodique.
- Leucoemeraldine sel (LS) : La leucoemeraldine base peut être protonée en milieu très acide, pour donner la leucoemeraldine sel. Les dosages sur des échantillons de LS traités dans des solutions de $pH = 0$ montrent qu'en pratique environ 25 % des groupes NH sont convertis en NH_2^+ avec $pK_a = 2.5$ [40]. La leucoemeraldine sel est isolante, comme la forme base.
- Emeraldine base (EB) : L'emeraldine base de couleur bleue est la forme intermédiaire, oxydée et isolante et elle contient 3 cycles benzenoïdes et 1 cycle quinoïde (3B+1Q). Elle est obtenue par polarisation anodique ou en milieu acide faible ($pK_a = 3 - 4$) [41].
- Emeraldine sel (ES) : L'emeraldine base peut être protonée en milieu acide et devient l'emeraldine sel de couleur verte, suivant la réaction : $EB + 2 H^+ + 2 A^- \rightarrow ES$. Le contre ion est inséré dans le film pour assurer la neutralité.

L'emeraldine sel peut être décrite sous deux formes différentes : l'emeraldine sel bipolaronique quand les électrons sont localisés sur les sites imines protonés, ou bien l'emeraldine sel avec réseau polaronique quand les électrons sont délocalisés sur la chaîne dont l'unité est appelée semi-quinone ; sous cette dernière forme, le polymère présente une caractéristique métallique (la conductivité est supérieure à 10 S/cm) [42].

- Pernigraniline base (PB) et Pernigraniline sel (PS) : La pernigraniline base pourpre est la forme la plus oxydée du polymère. Elle contient 2 cycles benzenoïdes et 2 cycles quinoïdes (2B+2Q). Cette forme isolante est stable à un potentiel anodique élevé, mais elle est sensible à la dégradation par hydrolyse en milieu aqueux. La

pernigraniline base peut être protonée en milieu très acide ou en liquide ionique [43] et devient la pernigraniline sel, forme conductrice stable et réversible.

Les transitions entre les différentes formes de PANI sont réalisées par protonation et oxydation. Au cours de la polarisation électrochimique en milieu acide, des équilibres successifs pour des potentiels croissants peuvent être observés : leucoemeraldine base transparente → leucoemeraldine protonée transparente → emeraldine sel verte → emeraldine base bleue → pernigraniline pourpre.

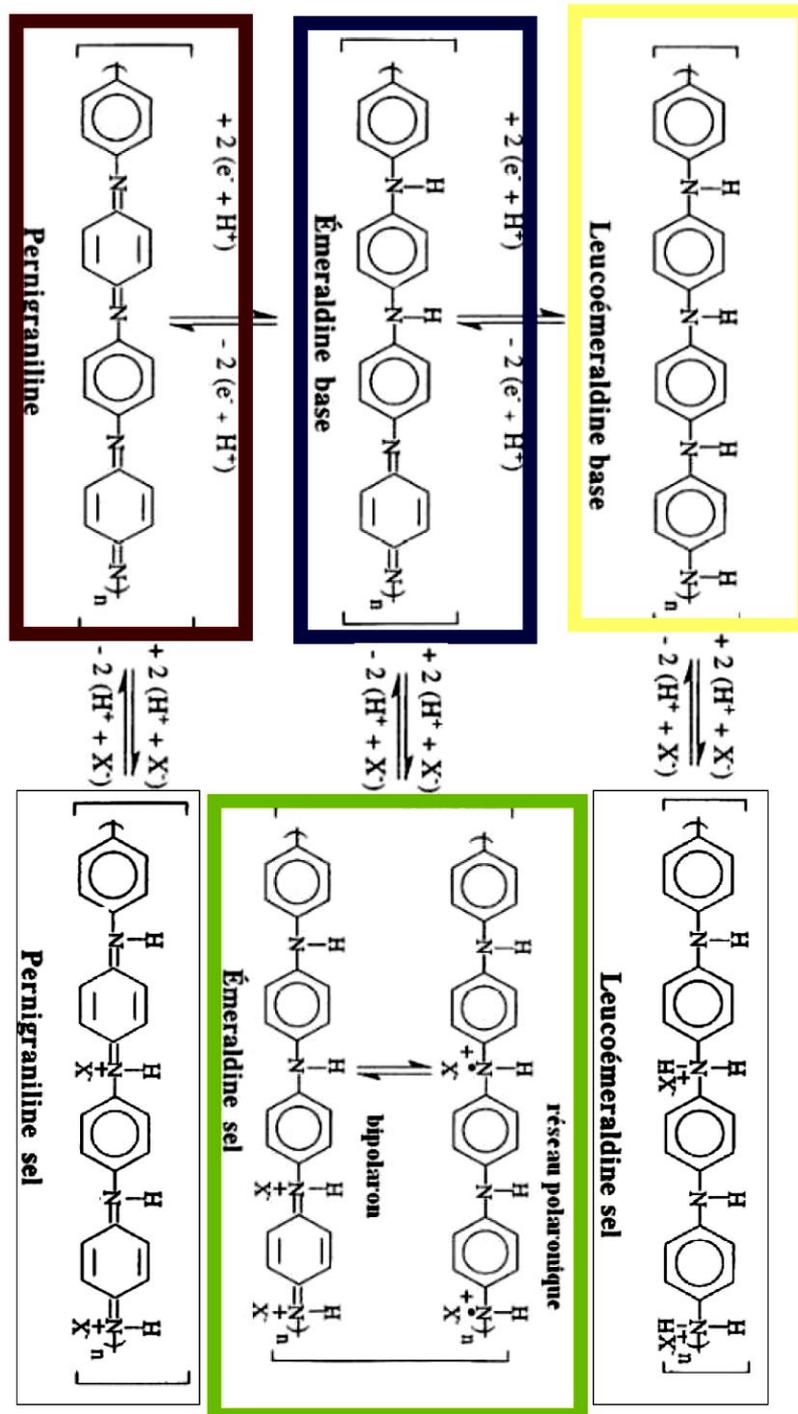


Figure I.4. Les différentes formes de polyaniline d'après [41].

Les techniques de spectroscopie Raman et de spectroscopie Ultraviolet-Visible sont deux méthodes bien adaptées à la caractérisation structurale des films de polyaniline ; nous présenterons ci-après pour les deux méthodes spectroscopiques, les bandes caractéristiques relatives à chaque forme de polyaniline.

I.1.5 Propriétés optiques des polyanilines

Les propriétés optiques des différentes formes de PANI ont été largement étudiées dans la littérature [44, 45]. Une caractéristique importante des polyanilines s'avère être ses modifications de couleur en fonction du potentiel d'oxydation (electrochromisme) et du pH, c'est-à-dire suivant le degré d'oxydation et le taux de protonation. Pendant le processus de dopage de ce polymère, l'insertion/expulsion de charges va induire des déformations dans les chaînes et créer des états énergétiques nouveaux.

L'introduction des concepts de polaron et bipolaron permet de rendre compte des propriétés optiques observées dans les polymères conducteurs. La mesure des variations d'absorbance peut apporter des informations précieuses sur l'évolution du diagramme de bande et sur la création de nouveaux états énergétiques liés à la formation de polaron et bipolaron. La leucoemeraldine base est isolante. La bande d'absorption optique située à environ 320 nm correspond à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ entre le plus haut niveau occupé (HOMO) et le plus bas niveau libre (LUMO) sur les cycles benzéniques, ce qui en fait un matériau à large bande interdite. Dans le spectre de l'emeraldine base, on observe une large bande autour de 620 nm due au transfert de charge entre le plus haut niveau occupé (HOMO), sur le cycle benzène et le plus bas niveau libre (LUMO, sur le cycle quinone), c'est-à-dire à une transition de type excitonique [46].

Lorsque l'emeraldine base est protonnée, une nouvelle absorption, de type polaronique, due à la présence de sites polarisés, a été déterminée à 450 nm par Résonance de Spin électronique (ESR), cette valeur correspond au polaron pourvu de spin, donc isolé. Lorsque la protonation devient assez importante pour qu'il y ait association de polarons, deux situations différentes peuvent se présenter : il peut y avoir formation d'un réseau polaronique, c'est-à-dire une complète délocalisation de la charge ; il peut aussi y avoir formation de bipolarons. La bande d'absorption d'un polaron délocalisé est donnée dans la littérature à 400 nm [47]. La formation du réseau polaronique s'accompagne aussi d'une absorption très large et intense du côté infrarouge, due à la formation de porteurs libres et aux transitions interchaîne (826 nm) et intrachaine (1240 nm) [48], tandis que la bande à 620 nm disparaît.

Dans la pernigraniline, en plus de la bande à 326 nm, une nouvelle absorption à 269 nm attribuée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ sur les cycles quinones apparaît [49]. La bande excitonique est légèrement déplacée vers 563 nm.

Toutefois, les valeurs des bandes optiques dépendent des méthodes de polymérisation [50]. La bande excitonique a été donnée à 539 nm pour une en mode galvanostatique et à 476 nm pour une polymérisation en mode potentiostatique. L'absorption de l'emeraldine sel à 826 nm est cependant indépendante des méthodes de préparation du film polymère. Wan [50] rapporte que ni la bande excitonique ni la bande polaronique ne dépendent de la température de polymérisation. Les attributions des bandes d'absorption optique de la polyaniline d'après Huang et coll. [44] sont résumées dans le tableau ci-dessus (Tableau I.2).

Tableau I.2: Attributions des bandes d'absorption optique de la polyaniline d'après Huang et coll. [44].

	Bandes d'absorption (nm)	Bandes d'absorption (eV)	Attributions
Leucoéméraldine	315 à 326	3,94 à 3,8 eV	$\pi \rightarrow \pi^*$ (B)
Emeraldine base	620	2 eV	exciton
Emeraldine sel	428	2,9eV	
	826	1,5eV	
	1240	1eV	
Pernigraniline	563	2,2eV	exciton
	269	4,6eV	$\pi \rightarrow \pi^*$ (Q)

La Figure I.5 montre les spectres UV-Visible de la leucoemeraldine base, de l'emeraldine base et de la pernigraniline base.

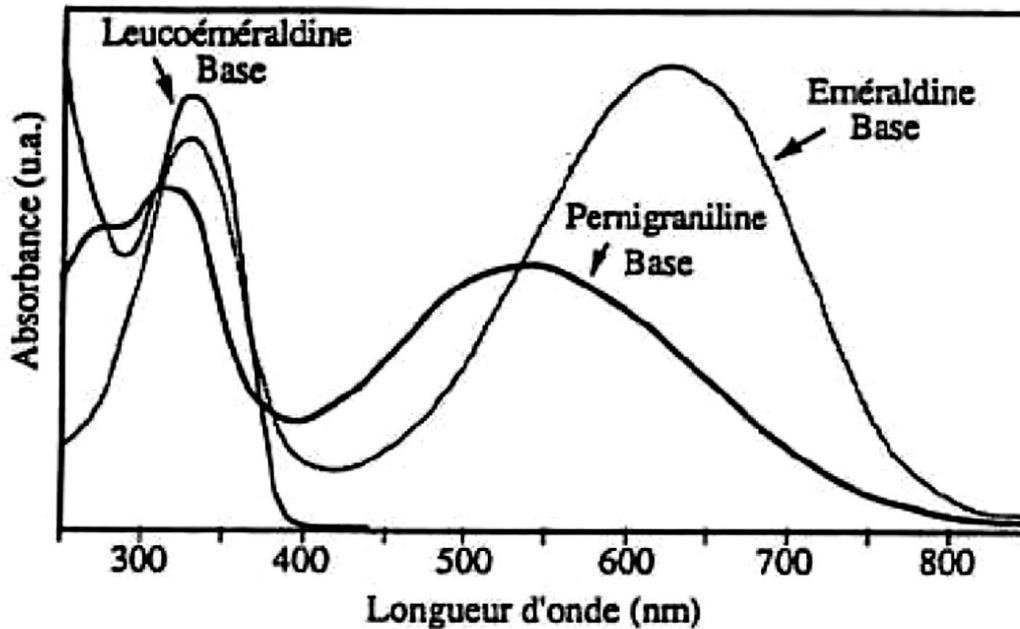


Figure 1.5. Spectres UV-Visible de la leucoéméraldine base, de l'éméraldine base et de la pernigraniline [51].

I.1.6 Caractérisation structurale par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet d'étudier la structure de matériaux aussi complexes que la polyaniline. Elle fournit une caractérisation structurale à partir de l'observation des modes de vibration caractéristiques de la forme de polyaniline. La spectroscopie Raman permet de caractériser PANI aussi bien sous forme de poudre [52] qu'in-situ au cours du cyclage voltampérométrique [53, 54]. Par ailleurs, une méthode semi-quantitative conduisant à l'identification des différentes formes de PANI en fonction du potentiel de polarisation et du pH du milieu électrolytique a été développée [55].

Les structures vibrationnelles des différentes formes de PANI en poudre ont été caractérisées par Harada et coll. [56]. Leur étude était basée sur les quatre unités structurales suivantes de PANI : le cycle benzenoïde et son cation, le radical cation et le cycle quinoïde. Par la suite, Lefrant et coll. [52] ont réalisé une étude vibrationnelle théorique et expérimentale des trois formes bases de la polyaniline, ainsi que de la forme émeraude sel [57]. Dans la leucoéméraldine base, les bandes à 1618 cm^{-1} et à 1181 cm^{-1} caractérisant le cycle benzenoïde, correspondent respectivement à des vibrations d'élongation des liaisons C-C et à des vibrations de déformation des

liaisons C-H. La bande à 1220 cm^{-1} est liée aux vibrations d'élongation des liaisons C-N des cycles benzéniques.

Dans la pernigraniline base, une bande à 1579 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation C=C dans les cycles quinoides ; le mode de vibration d'élongation C=N est caractérisé par la bande à 1480 cm^{-1} ; les vibrations de déformation des C-H dans les cycles quinoides sont caractérisés par une bande à 1157 cm^{-1} . Dans l'emeraldine base coexistent les deux vibrations d'élongation C-N et C=N. Les modes de déformation des C-H sont observés à 1162 cm^{-1} et 1182 cm^{-1} , correspondant respectivement aux C-H dans les cycles quinoides et à ceux dans les cycles benzenoides. Dans l'emeraldine sel, la bande vers 1330 cm^{-1} caractérise la présence de sites conducteurs ou polaron ; elle correspond à la vibration d'élongation -C-N⁺. D'autres bandes Raman sont aussi observées à 1620 , 1582 , 1485 , 1255 et 1164 cm^{-1} . Lapkowski et coll. [58], ont étudié in-situ, en fonction du potentiel et de l'électrolyte, les états d'oxydation et de protonation de films de PANI. Bartonek et coll. [59] ont étudié la protonation de l'emeraldine base en fonction du pH. Ils ont remarqué qu'il n'y a pratiquement pas de changement du spectre Raman lorsque le pH est supérieur à 4. Pour des pH plus acides, à cause de la protonation des sites imines, le spectre Raman change, et le milieu de pH= 3 constitue une limite où l'emeraldine base peut encore être protonée.

Le tableau I.3 résume les principales bandes Raman caractéristiques de la polyaniline, pour la région comprise entre $1100 - 1700\text{ cm}^{-1}$, à laquelle s'intéressent la plupart des auteurs.

Tableau I.3: Attributions des bandes Raman (cm^{-1}) pour les quatre formes de polyaniline d'après Quillard et coll [60].

	Leucoéméraldine base (79)	Éméraldine sel (84)	Éméraldine base (79)	Pernigraniline base (79)
$\nu\text{C-C}$ (B)	1618	1620	1617	1606
$\nu\text{C=C}$ (Q)		1582	1590	1579
$\nu\text{C-C}$ (Q)		1555	1550	1555
$\nu\text{C=N}^+$		1518		
$\nu\text{C=N}$		1485	1482	1480
$\nu\text{C-N}^+$		1337		
$\nu\text{C-N}$	1219	1255	1220	1215
$\nu\text{C-H}$ (B)	1181	1188	1182	
$\nu\text{C-H}$ (Q)		1164	1162	1157

Le tableau I.3 montrent que l'utilisation de raies excitatrices différentes modifie considérablement les spectres Raman de la polyaniline en milieu aqueux. Avec une excitation dans le rouge (632.81 nm), proche de l'énergie de transition excitonique, les bandes correspondant aux unités oxydées sont préférentiellement exaltées. Pour des excitations dans le bleu (457.9 nm), les bandes caractérisant la structure réseau polaronique ainsi que les formes réduites sont préférentiellement exaltées. Ces effets de résonance Raman rendent nécessaire l'enregistrement des spectres de polyaniline avec différentes raies excitatrices.

I.2 Matériaux composites

Un matériau composite peut être défini comme une combinaison d'au moins deux ou plusieurs matériaux. Les constituants du composite sont combinés à un niveau macroscopique. Ils sont généralement choisis de sorte que le matériau final présente les meilleures propriétés que celles de chacun d'eux seul. Les principaux avantages des matériaux composites sont leur haute résistance et rigidité, combinée à une faible densité. Dans la pratique, les matériaux composites sont constitués généralement d'un constituant doux, appelé matrice qui peut être un polymère ou un métal, et un matériau de renforcement qui domine les propriétés mécaniques du composite telles que la résistance et la rigidité globale du matériau [61]. Dans la plupart des cas, le renforcement est plus difficile, plus fort, plus

résistant et plus rigide que la matrice. Les renforts sont généralement discontinues (sous la forme de particules) ou continues (des fibres). Les fibres peuvent être orientées dans une direction particulière ou de façon aléatoire à l'intérieur du composite. Les composites de particules ont des dimensions similaires dans toutes les directions. Ils peuvent être sphériques, sous forme de plaquettes, ou toute autre géométrie régulière ou irrégulière [62]. Sur cette base, les composites peuvent être classés de différentes manières. Par exemple, sur la base de renforts, les composites peuvent être classés en tant que composites renforcés de particules (sphères, tiges, fils), composites renforcés de fibres et composites structurelles (par exemple les systèmes multicouches). Sur la base du matériau de la matrice, les principales catégories sont les composites à matrice polymère, les composites à matrice céramique, les composites à matrice métallique et des composites hybrides [63, 64]. Les propriétés du composite sont caractérisées par la taille, la quantité et le type de renfort, ainsi que la nature de l'interface entre les constituants [65]. Ils peuvent être préparés à partir de leurs constituants en phase solide, phase liquide, par les méthodes d'état de vapeur ou par leurs combinaisons [63]. Les couches composites électrolytiques appartiennent au type spécifique de matériaux composés d'une matrice cristalline ou amorphe et d'une phase dispersée en son sein. De tels matériaux peuvent être obtenus par des moyens chimiques, thermiques ou méthodes électrolytiques. La nature de la matrice et le type de particules incorporées déterminent les propriétés du matériau composite final [66]. Une méthode moins commune de production de ces composites est l'électrodéposition. Il n'est pas nécessaire dans l'électrodéposition de travailler à des hautes températures qui peuvent endommager les fibres. Deux termes couramment utilisés pour se référer à l'utilisation de l'électrodéposition pour produire des matériaux composites sont les dépôts composites électrolytiques et les électro-composites. L'électrodéposition du cuivre et du nickel sont les deux éléments les plus utilisés pour produire des composites [67].

I.2.1 Electrocomposites

Les dépôts composites comprennent la réduction des ions métalliques à partir d'un électrolyte ou des poudres non dissoutes comme les oxydes (SiO_2 , TiO_2 , et Al_2O_3), les polymères et même les métaux [67]. Il en résulte l'incorporation de petites particules solides dans la matrice métallique ou l'alliage. Les dépôts

résultants ont des propriétés uniques, selon le type de particules incorporées, ce qui peut améliorer les propriétés du matériau original. En 1989, Greco [68] a publié deux travaux sur la formation des composites et leurs propriétés. Une variété de particules telles que l'oxyde chromique, le carbure de chrome, l'alumine, le graphite, le diamant, le carbure de silicium et l'oxyde de titane avec du cuivre ou du nickel ont été examinées. Les mécanismes de durcissement –dispersion du renforcement ont été décrits. Une augmentation de la dureté et de la résistance des composites avec une ductilité plus faible a été observée. Notons aussi une amélioration de la résistance à la corrosion du nickel en présence de l'alumine. En 1974, Kariapper et al. [69] ont étudié l'adsorption de quelques particules sur des revêtements composites. Ils ont proposé que, si les particules en suspension acquièrent une charge de surface positive, elles peuvent être incorporées dans le film métallique par attraction électrostatique. Des dépôts de carbure de silicium, d'oxyde de titane et de l'alumine, de quelques microns de taille, à partir des électrolytes de sulfamate de nickel et de sulfate ont été effectués.

I.2.2 Composites Polymère/Métal

Les composites en polymères conducteurs contenant des métaux de transition ou des nanoparticules d'oxyde à l'intérieur de leur matrice ont attiré une attention considérable au cours des dernières années en raison de leurs applications possibles comme matériaux catalytiques, couches actives en dispositifs de stockage de l'énergie, en microélectronique et les capteurs chimiques et pour la protection contre la corrosion. Il a été trouvé que la conductivité et la sensibilité du polypyrrole peuvent être très améliorées par insertion de particules métalliques dans la matrice du polymère pour former un composite métal/polymère. Ces matériaux combinent des propriétés de chaque composant et acquièrent souvent de nouvelles propriétés [70, 71]. Plusieurs méthodes ont été décrites dans la littérature pour la synthèse des composites polymère/métal [72]. L'électrodéposition est une technique efficace et largement utilisée, en raison du faible coût et la facilité d'utilisation, pour la préparation des particules du métal dans la couche du polymère conducteur ayant des applications potentielles dans la réalisation de nouveaux matériaux de haute technologie avec des propriétés spécifiques comme l'augmentation de la conductivité, les propriétés de détection particulières et catalytiques. Les méthodes d'électrodéposition sont basées sur la réaction d'oxydo-réduction spontanée entre les monomères et les ions métalliques

présents dans la même solution [73, 74] ou sur la réaction se produisant à l'interface liquide-liquide [75, 76]. Les méthodes électrochimiques les plus utilisées pour la synthèse de matériaux composites sont : le dépôt électrolytique du polymère et des particules métalliques de deux solutions séparées (l'une contenant le monomère et l'autre que le sel métallique) [77, 78], et l'électrooxydation du monomère dans une solution colloïdale contenant des particules métalliques [79,80]. L'électrodéposition successive de deux composants indépendamment d'une solution est également possible [81]. Les techniques potentiostatiques et potentiodynamiques permettent de modifier la composition et la structure des composites en contrôlant le potentiel de l'électrode, l'intensité du courant et le temps de l'électrodéposition. Les propriétés catalytiques de ces matériaux dépendent de la quantité et de la dispersion du dépôt du métal et du procédé d'insertion des particules métalliques dans la couche du polymère [91]. La croissance de la phase métallique est précédée par l'étape de nucléation. La théorie de la nucléation des métaux proposée par Scharifker et Hills [82, 83] a été largement utilisée pour examiner le processus d'électrodéposition des métaux tels que Au, Ag, Pt, Pd, Ni et Cu sur différentes électrodes comme le carbone, le silicium et d'autres substrats métalliques. Comme il a été démontré par Scharifker et al [84], cette théorie s'applique également au cas du dépôt des métaux sur des couches minces de polymères. Le polypyrrole est un excellent matériau à utiliser comme substrat pour le dépôt des nanoparticules métalliques (métaux nobles, métaux de transition et matériaux hybrides) pour des applications telles que la catalyse, l'optique et l'électronique [85-89]. Les propriétés chimiques et physiques de nanoparticules incorporées dépendent fortement de leur taille et de leur distribution dans la matrice polymérique. Par rapport aux techniques de dépôt "sec" telle que le dépôt physique en phase de vapeur, le dépôt électrochimique peut être utilisé pour produire des distributions de nanoparticules uniformes et homogènes avec une taille similaire. Cependant, la reproductibilité nécessite un contrôle minutieux d'un grand nombre de paramètres et des conditions de croissance [73].

I.3 Electrodéposition des polymères organiques conducteurs

I.3.1 Electrodéposition de l'aniline

Les synthèses électrochimiques sont effectuées dans des solvants aqueux ou organiques en milieu acide. Les cellules électrochimiques généralement utilisées sont composées de trois électrodes: une électrode de travail sur laquelle le polymère est déposé, une électrode de référence pour contrôler le potentiel de l'électrode de travail et une contre-électrode appelée aussi électrode auxiliaire qui permet le passage du courant [90].

Les méthodes électrochimiques employées pour la polymérisation de l'aniline sont :

- Méthode à courant constant ou galvanostatique,
- Méthode à potentiel constant ou potentiostatique,
- Méthode potentiodynamique où le courant et le potentiel varient dans le temps.

I.3.2 Mécanisme de polymérisation de l'aniline

Les mécanismes des polymérisations chimique et électrochimique de l'aniline étudiés par différents auteurs [91-94] sont très proches. La polymérisation se fait par étapes, c'est une polycondensation. La première étape de la polymérisation est l'oxydation du monomère en un cation-radical stabilisé par résonance (Figure I.6).

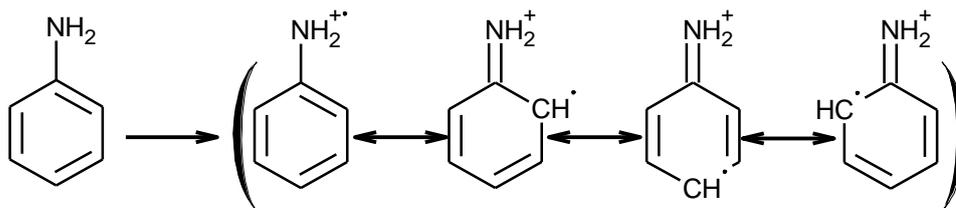


Figure I.6. Formation du cation radical de l'aniline.

Pour la seconde étape, deux mécanismes sont proposés :

-Soit le couplage d'un cation-radical avec une molécule de monomère, l'aniline (Figure I.7).

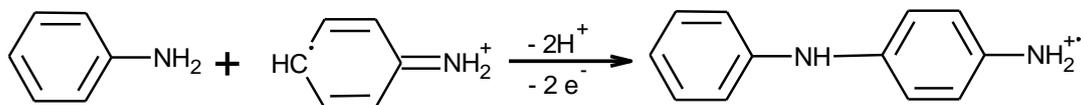


Figure I.7. Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline.

- Soit le couplage de deux cations-radicaux dans deux formes de résonance (Figure I.8).

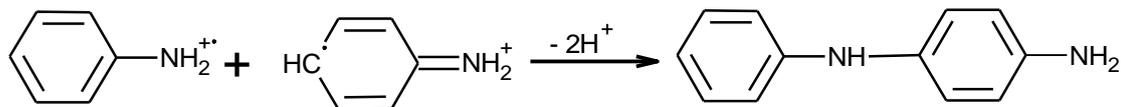


Figure I.8. Couplage de deux cations-radicaux

Le deuxième mécanisme est plus largement accepté par la communauté scientifique. L'étape suivante correspond à la propagation de la chaîne, le dimère est oxydé pour former un cation-radical et peut se coupler soit avec le monomère oxydé (cation-radical) (Figure I.9), soit avec le dimère oxydé (dimère radical cation).

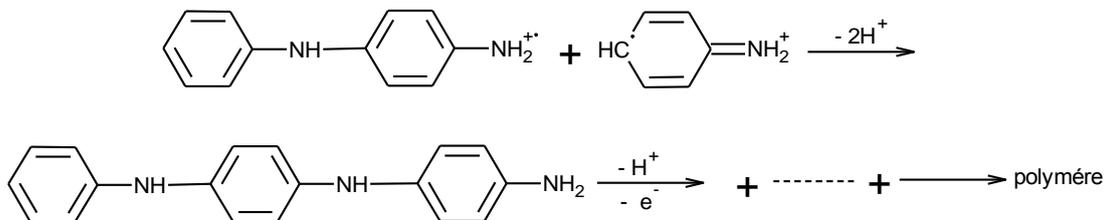


Figure I.9. Propagation de la chaîne de la polyaniline.

D'après la figure I.9, la polyaniline obtenue est dans sa forme totalement réduite (leucoéméraldine). Mais en réalité, pendant la propagation, elle s'oxyde pour donner la forme pernigraniline (Figure I.10).

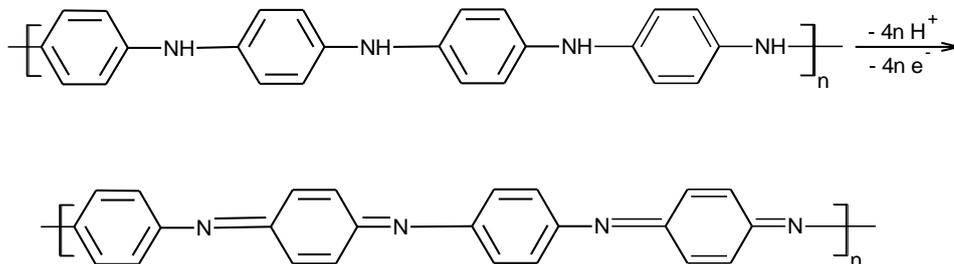


Figure I.10. Oxydation de la forme leucoéméraldine en pernigraniline

Dans l'étape suivante, le polymère totalement oxydé est réduit à son état semi-oxydé (éméraldine) par réaction avec le monomère (Figure I.11).

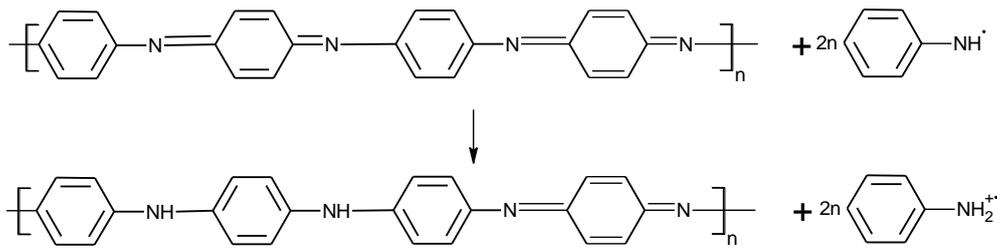


Figure I.11. Transformation de l'état totalement oxydé ($y = 0$) à l'état semi-oxydé ($y = 0,5$).

Mais, lors de la synthèse, des réactions secondaires peuvent survenir comme des couplages en ortho ou encore la formation de liaisons N=N (groupement azo).

I.4 Principe d'électrodéposition de l'oxyde de zinc (ZnO)

Dans le cas d'un dépôt métallique réalisé par voie électrochimique, lors de la mise en contact d'un métal (M) avec un électrolyte (solution contenant des ions du métal à déposer), un échange électronique s'établit entre les atomes du métal et ses ions (M^{n+}) dissous dans la solution : ceci se traduit par une réaction d'oxydoréduction:



L'équilibre électrochimique de cette réaction est défini par un potentiel d'équilibre $E_{\text{équilibre}}$ donné par la relation de Nernst [95]:

$$E_{\text{eq}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad (\text{I.1})$$

avec:

E_0 : potentiel standard de la réaction dans les conditions standard de pression et de température (c.à.d. à $T = 25^{\circ}\text{C}$ et pression = 1 atmosphère) par rapport à une électrode à hydrogène (V)

$a_{M^{n+}}$: L'activité de l'ion M^{n+} .

n : le nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction.

F : la constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹).

T : la température absolue (K).

R : la constante des gaz parfaits (8,31 J.mol⁻¹.K⁻¹).

Le métal s'oxyde lorsqu'il est porté à un potentiel supérieur à $E_{\text{équilibre}}$ et inversement une réaction de réduction se produit lorsqu'il est porté à un potentiel inférieur à $E_{\text{équilibre}}$.

Il a été démontré que la synthèse du ZnO par voie électrochimique se fait principalement par la méthode de l'élévation du pH local. Le processus de cette

synthèse repose sur la réduction des hydroxydes OH^- au voisinage de la surface de la cathode, ce qui augmenterait considérablement la valeur du pH à son voisinage. La formation d'oxyde du métal se fera par une réaction chimique entre les cations métalliques présents dans la solution et les OH^- réduits [96]. En effet, l'électrodéposition des nanostructures de ZnO , peut se faire à partir de la réduction de NO_3^- [97]. Le nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) est à la fois utilisé comme précurseur des ions Zn^{2+} et OH^- . Après la dissociation de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ dans l'eau (réaction I.2), en ions Zn^{2+} et en nitrate (NO_3^-), à la cathode, les NO_3^- se réduit en ions nitrite (NO_2^-) et OH^- (Réaction I.3). Une fois produits, les ions OH^- s'accumulent à la surface de l'électrode ce qui augmente le pH local. Ensuite, les ions Zn^{2+} présents dans la solution réagissent avec OH^- sur la cathode pour précipiter sous forme de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ qui est instable et qui donne par la suite ZnO comme produit final (Réaction I.4).

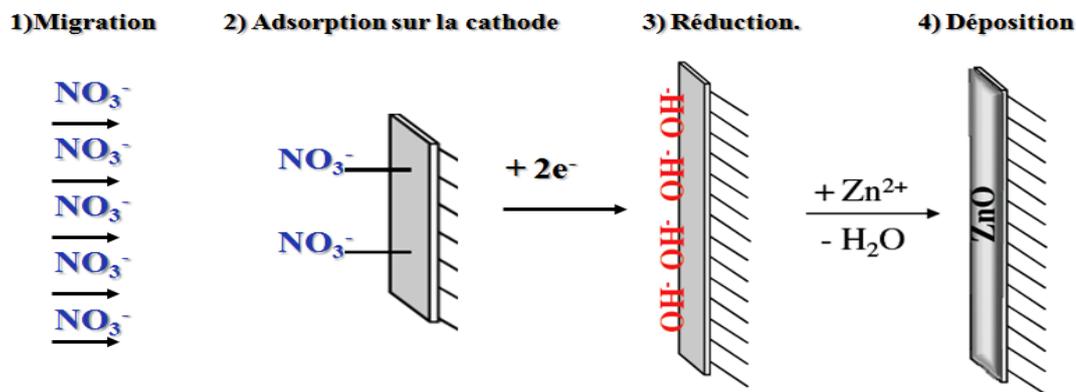


Figure I.12. Différentes étapes du mécanisme de formation du ZnO par réduction de NO_3^- .

Références:

- [1] J. Pocchetino, Acad. Lincei. Rend. 15 (1) (1906) 355.
- [2] T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 12 (1974) 11.
- [3] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 578 (1977).
- [4] J. Roncali, Chem. Rev. 92 (1992) 711.
- [5] S.L. Meisel, G.C. Johnson, H.D. Hartough, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 1910.
- [6] G. Tourillon, in *"Handbook of Conducting Polymers"*, T.A. Skotheim (Ed), Marcel Decker, New York (1986) 294.
- [7] K.K. Kanazawa, A.F. Diaz, W.D. Gill, P.M. Grant, G.B. Street, G.P. Gardini, J.F. Kwak, Synth. Met. 1 (1979) 329.
- [8] G. Tourillon, F. Garnier, J. Electroanal. Chem. 135 (1982) 173.
- [9] G. B. Street, T. C. Clarke, IBM J. Res. Develop. 25 (1981) 51.
- [10] C.K. Chiang, C. R. Fincher Jr., Y.W. Park, A.J. Heeger H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid, Phys. Rev. Lett. 39 (1977) 1098.
- [11] C.K. Chiang, M.A. Druy, S.C. Gau, A.J. Heeger, E.J. Louis, AG. MacDiarmid, Y.W. Park, H. Shirakawa, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 1013.
- [12] P J. Nigrey, A.G. MacDiarmld, A.J. Heeger, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 594 (1979).
- [13] M.G. Kanatzidis, *"Chemical and Engineering News"*, Special report. (1990) 36.
- [14] A. Deronzier, J. C. Moutet, Acc. Chem. Res. 22 (1989) 249.
- [15] P.W. Atkins, *"Physical Chemistry"*, W.H. Freeman and Company, Oxford, UK. (1990) 419.
- [16] J.L. Brédas, G.B. Street, Acc. Chem. Res. 18 (1985) 309.
- [17] H. Letheby, J.Chem.Soc, 15 (1862) 161.
- [18] A.G.Green and A.E.Woodhead, J. Chem. Soc., Trans., 97 (1910) 2388.
- [19] W.S. Huang, B.D. Humphrey, and A.G. MacDiarmid, J. Chem. Soc, Faraday Trans.1, 82 (8) (1986) 2385.
- [20] A.A. Syed, M.K. Dinesan *"Review: polyaniline - a novel polymeric material"* Talanta, 38 (8) (1991) 815.
- [21] M. Lapkowski, Synth. Met., 35 (1-2) 1990) 183.
- [22] S.P. Armes, J.F. Miller, Synth. Met, 22 (4) (1988) 385.
- [23] G.E. Asturias, A.G. MacDiarmid, R.P. McCall, A.J. Epstein, Synth.Met, 29 (1) (1989) E157.

- [24] U. Koenig and J.W. Schultze, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 242 (1-2) (1988) 243.
- [25] D.E. Stilwell, S. M.Park, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (9) (1988) 2254.
- [26] E.M. Genies, C.Tsintavis, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 195 (1) (1985) 109.
- [27] B.P. Jelle, G. Hagen, R. Oedegaard, *Electrochim.Acta*, 37 (8) (1992) 1377.
- [28] Z. Mandic, L. Duic, F. Kovacicek, *Electrochim.Acta*, 42 (9) (1997) 1389.
- [29] K. Koziel, M. Lapkowski, *Synth. Met.*, 55 (2-3) (1993) 1011.
- [30] C.Q. Cui, L.H. Ong, T.C.Tan, J.Y. Lee, *Electrochim. Acta*, 38 (10) (1993) 1395.
- [31] E.M. Genies, M. Lapkowski, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 220 (1) (1987) 67.
- [32] C.Q. Cui, L.H. Ong, T.C.Tan, J.Y. Lee, *J. Electroanal. Chem.*, 346 (1-2) (1993) 477.
- [33] M. Lapkowski, *Synth. Met.*, 35 (1-2) (1990) 169.
- [34] C.M.A. Brett, J.L.C. Pereira, C. Rebelo, *J. Appl. Electrochem.*, 23 (4) (1993) 332.
- [35] A. Kitani, J. Izumi, J. Yano, Y. Hiromoto, K. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57 (8) (1984) 2254.
- [36] P. Nunziante, G. Pistoia, *Electrochim. Acta*, 34 (2) (1989) 223.
- [37] J.C. Chiang, A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, 13 (1-3) (1986) 193.
- [38] J.P. Travers, F. Genoud, C. Menardo, M. Nechtschein. *Met*, 35 (1-2) (1990) 159.
- [39] M. Jozefowicz, L.T. Yu, J. Perichon, R. Buvet, *J. Polym. Sci., C*, 22 (Pt. 2) (1967) 1187.
- [40] P.J.S. Foot, R. Simon, *J. Phys D: Appl. Phys.*, 22 (11) (1989) 1598.
- [41] P.M.S. Monk, R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky, *"Electrochromism and Electrochromic devices"*, Cambridge University Press (1995) 216.
- [42] M.C. Bernard, A.H.L. Goff, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (10) (1994) 2682.
- [43] F.F.C. Bazito, L.T. Silveira, R.M. Torresi, S.I. Cordoba de Torresi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 (10) (2008) 1457.
- [44] W.S. Huang, A.G. MacDiarmid, *Polymer* 34(9) (1993) 1833.
- [45] L. Kwanghee, A.J. Heeger, Y. Cao, *Synth. Met* 72 (1) (1995) 25.
- [46] R.P. McCall, J.M. Ginder, J. M. Leng, H.J. Ye, S.K. Manohar, J.G. Masters, G.E. Asturias, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Phys. Rev.B: Condens. Matter*, 41 (8) (1990) 5202.
- [47] H. Kuzmany, M. Bartonek, *Europhys. Lett.*, 12 (2) (1990) 167.

- [48] Y. Cao, P. Smith, A.J. Heeger, *Synth. Met.*, 32 (3) (1989) 263.
- [49] Y. Cao, *Synth. Met.*, 35 (3) (1990) 319.
- [50] M. Wan, *Synth. Met.*, 31 (1) (1989) 51.
- [51] M. Cochet-Landrieau, Thèse, Université de Nantes, France (1999).
- [52] S. Quillard, G. Louarn, S. Lefrant, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 50 (17) (1994) 12498.
- [53] H. Kuzmany, N.S. Sariciftci, *Synth. Met.*, 18 (1-3) (1987) 353.
- [54] N.S. Sariciftci, H. Kuzmany, *Synth. Met.*, 21 (2) (1987) 157.
- [55] M.C. Bernard, S. Cordoba-Torresi, A. Hugot-Le Goff, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 25 (3-4) (1992) 225.
- [56] I. Harada, Y. Furukawa, F. Ueda, *Synth. Met.*, 29 (1) (1989) E303.
- [57] M. Cochet, G. Louarn, S. Quillard, J.P. Buisson, S. Lefrant, Part II, *J. Raman Spectrosc.*, 31 (12) (2000) 1041.
- [58] M. Lapkowski, K. Berrada, S. Quillard, G. Louarn, S. Lefrant, A. Pron, *Macromolecules*, 28 (4) (1995) 1233.
- [59] M. Bartonek, N.S. Sariciftci, H. Kuzmany, *Synth. Met.*, 36 (1) (1990) 83.
- [60] S. Quillard, K. Berrada, G. Louarn, S. Lefrant, M. Lapkowski, A. Pron, *New J. Chem.*, 19 (4) (1995) 365.
- [61] F. L. Jimenez, PhD thesis, California Institute of Technology Pasadena, USA (2011).
- [62] F. C. Campbell, ASM International, Materials Park, Ohio, USA (2010).
- [63] T. W. Clyne, P.J. Withers, Cambridge University Press, Cambridge, England 509 (1993).
- [64] R. Ritasalo, Doctoral Dissertations, Aalto University, Otakaari, Finland (2014).
- [65] K. U. Kainer, Ed. Wiley-VHC Verlag & Co., KGaA, Weinheim, 315 (2006).
- [66] M. Popczyk, A. Serek, A. Budniok, *Nanotechnology*, 14 (2003) 341.
- [67] A. Panda, PhD Dissertation, Louisiana State University, USA (2003).
- [68] V. P. Greco, *Plating Surf Finish*, 7 (1989) 62.
- [69] A. M. J. Kariapper, J. Foster, *Trans. Inst. Metal Finish*, 52 (1974) 87.
- [70] T. Rapecki, M. Donten, Z. Stojek, *Electrochem. Commun.*, 12 (2010) 624.
- [71] R. Aitout, L. Makhloufi, B. Saidani, *Thin Solid Films*, 515 (2006) 1992.
- [72] J. L. Reddinger, J. R. Reynolds, *Synth. Met.*, 84 (1997) 225.
- [73] X. J. Zhou, A. J. Harmer, N. F. Heinig, K. T. Leung, *Langmuir*, 20 (2004) 5109.
- [74] T. Rapecki, Z. Stojek, M. Donten, *Electrochim. Acta*, 106 (2013) 264.

- [75] A. Chen, H. Wang, X. Li, Chem. Commun., 14 (2005) 1863.
- [76] S. Wang, G. Shi, Mater. Chem. Phys., 102 (2007) 255.
- [77] M. Gniadek, M. Donten, Z. Stojek, Electrochim. Acta, 55 (2010) 7737.
- [78] M. Gniadek, S. Modzelewska, M. Donten, Z. Stojek, Anal. Chem., 82 (2010) 469.
- [79] Y. Li, G. Shi, J. Phys. Chem., 109 (2005) 23787.
- [80] A. Alqudami, S. Annapoorni, P. Sen, R.S. Rawat, Synth. Met., 157 (2007) 53.
- [81] M. Grzeszczuk, P. Poks, Electrochim. Acta, 45 (2000) 4171.
- [82] W. Chen, C. M. Li, L. Yu, Z. Lu, Q. Zhou, Electrochem. Commun, 10 (2008) 1340.
- [83] B. Scharifker, G. Hills, Electrochim. Acta, 28 (1983) 879.
- [84] A. Zouaoui, O. Stéphan, M. Carrier, J. C. Moutet, Electroanal. Chem., 474 (1999) 113.
- [85] P. A. Fiorito, C. M. A. Brett, S. I. Cordoba de Torresi, Talanta, 69 (2006) 403.
- [86] V. Satulu, C. Stancu, V. Ion, M. Filipescu, B. Mitu, G. Dinescu, Rom. Rep. Phys, 64 (2012) 1345.
- [87] B. Khaniche, H. Benamrani, A. Zouaoui, A. Zegadi, Mat. Sci. Semi. Proc, 27 (2014) 689.
- [88] T. Melki, A. Zouaoui, B. Bendemagh, I. M. F. de Oliveira, G. F. de Oliveira, J.C. Leprêtre, C. Bucher, J.C. Moutet, J. Braz. Chem. Soc., 20 (2009) 1523.
- [89] J.C. Moutet, A. Zouaoui, Electrochim. Acta 46 (2001) 4035.
- [90] G.G. Wallace., et al, "*Conductive Electroactive Polymers-Intelligent Materials Systems*", C. Press Editor, Third Edition, 13–24 (2009).
- [91] L. J. Duic, Z. Mandic, F. J. Kovacicek, J. Poly. Sci A: Polym Chemi, 32 (1) (1994) 105.
- [92] M. Breitenbach, K. H. Heckner, J. Electroanal. Chem, 43, (1973) 267.
- [93] H. Lethby, J. Chem. Soc, (15) (1862) 161.
- [94] K. Aoki, J. Chen, Q. Ke, S.P. Armes, D.P. Randall, Langmuir (19) (2003) 5511.
- [95] F.Q. Shafer, G.R. Buetner, Free Radical Biology & Medecine, 30 (2001) 1191.
- [96] J. V. Muydler, M. Pourbaix, Rapport Technique, 48 CEBELCOR mai 1957.
- [97] M. Izaki, T. Omi, J. Electrochem. Soc, (143) (1996) L53.

Chapitre II

Techniques expérimentales

Ce chapitre a pour but de présenter les différentes techniques expérimentales d'élaboration (électrochimiques) et de caractérisation (structurales, morphologiques et optiques) utilisées au cours de ce travail de thèse. Une description des conditions d'élaboration, de l'électrolyte, et le montage effectué permet dans un premier temps de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques sont à leurs tours présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur performance dans l'étude de l'électrodéposition de PANI. Les méthodes de d'analyse de la morphologique (AFM et MEB) permettent d'apporter des informations souvent complémentaires aux résultats issus par les techniques électrochimiques. Egalement, des techniques spectroscopiques pour la caractérisation et l'identification des dépôts aussi obtenus.

II.1 Dispositifs expérimental

La cellule électrochimique est constituée d'une cellule en verre PYREX d'une capacité de 75 ml contenant un électrolyte (nous donnerons la composition plus tard) dans lequel plongent les trois électrodes utilisées (travail, auxiliaire et référence) comme illustré dans la figure II.1. Cette cellule a été munie d'une double paroi et d'un couvercle en verre à quatre orifices permettant le passage des trois électrodes ainsi que le tube d'arrivée de l'azote.

Electrodes :

Nous avons utilisé trois types d'électrodes :

- L'électrode de référence (ER) est au calomel saturé (ECS : Hg /Hg₂Cl₂ /KCL).
Le potentiel standard de cette électrode de référence par rapport à l'électrode normale à hydrogène à température 25°C est égal à 0.244 V/ENH.
- L'électrode auxiliaire (contre électrode) est une plaque de platine (Pt) pure à 99,99% et d'une surface de 1 cm².
- L'électrode de travail (ET) est constituée d'un substrat ITO d'une surface totale égale à 1 cm².

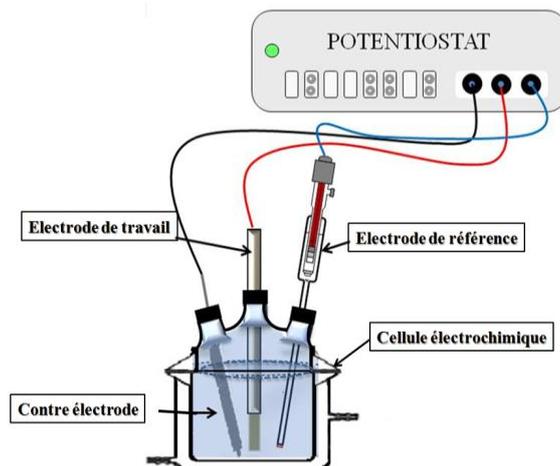


Figure II.1. Cellule électrochimique à trois électrodes.

Bain d'électrodéposition

Le bain d'électrodéposition (électrolytique) est dans tous les cas composé comme indiqué dans le tableau ci-dessous.

Tableau II.1: Composition des bains pour électrodéposition de PANI.

Bains	Electrolytes	Concentrations (mol/l)
Acide nitrique	HNO ₃	1
	C ₆ H ₇ N	0.1
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	1
	C ₆ H ₇ N	0.1
Acide phosphorique	H ₃ PO ₄	1
	C ₆ H ₇ N	0.1

Les expériences électrochimiques sont réalisées à l'aide d'un potentiostat/galvanostat (Voltalab 40 PGZ 301) piloté par un ordinateur qui enregistre les données, on peut ainsi reconstituer les courbes du dépôt pour les deux techniques

électrochimiques utilisées : voltampérométrie cyclique (VC) et chronoampérométrie (CA). La cellule et les électrodes sont reliées directement au Voltalab 40 (Figure II.2).

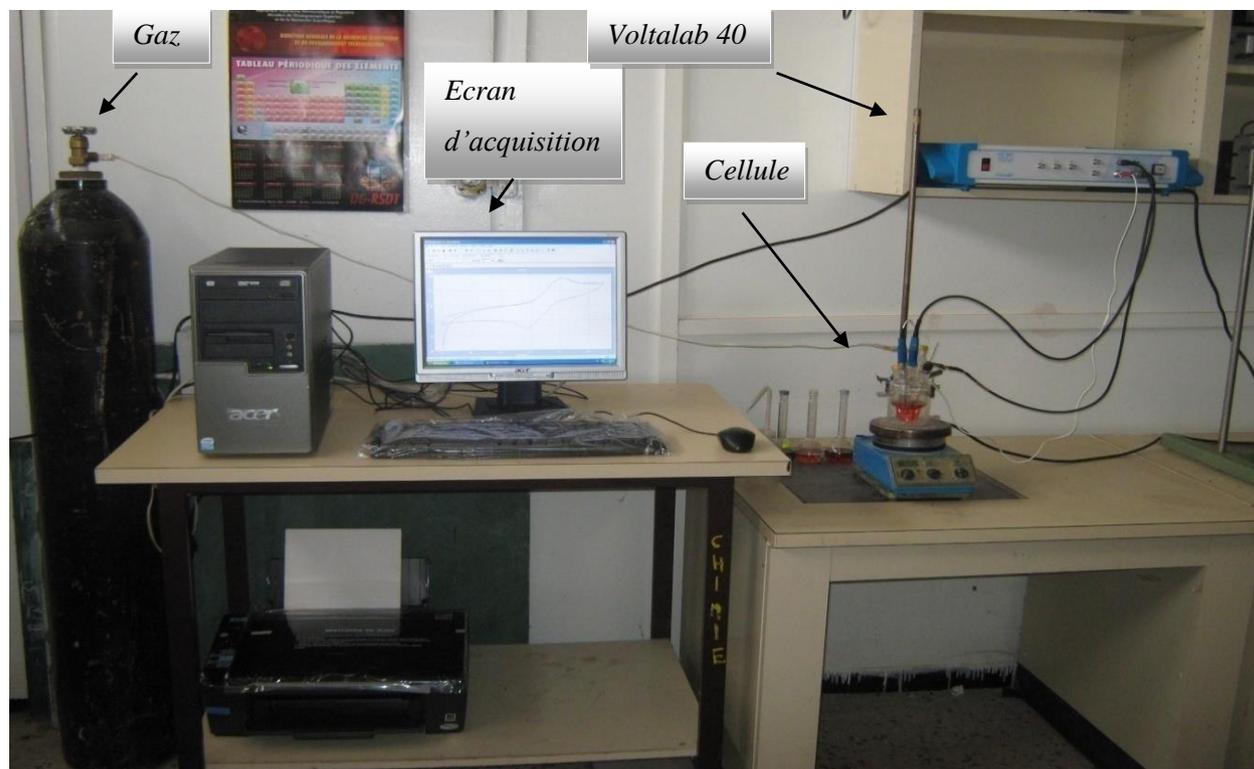


Figure II.2. Représentation schématique du dispositif expérimental.

Toutes les expériences électrochimiques étaient réalisées sur un substrat d'ITO, la résistivité de cette plaque de l'ITO est $< 0.005 \Omega \cdot \text{cm}$. Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail (ITO) a été exposée à un nettoyage de 10 min dans l'acétone, l'éthanol et puis dans l'eau distillée. Avant l'introduction des substrats dans la cellule électrochimique, les substrats sont traités dans une solution de HF (5 %) juste quelques secondes (10 secondes). Egalement, avant chaque expérience, un barbotage de la solution à l'azote durant 15 min environ a été utilisé afin d'éliminer les traces d'oxygène dissout dans cette dernière.

II.2 Méthodes d'électrochimiques

II.2.1 Voltamétrie cyclique (CV)

Le principe de la voltampérométrie cyclique est basé sur le fait qu'immédiatement à la suite d'un balayage de potentiel (en régime de diffusion pure), un balayage de retour au potentiel initial est effectué (en général à la même vitesse) afin de décrire un cycle de potentiel. La courbe « retour » est obtenue en inversant le sens de balayage du potentiel à un instant t_λ , soit pour un potentiel d'inversion E_λ . Le courant I dans le circuit est mesuré soit en continu, soit à des temps précis. Ce courant correspondant au transfert électronique permettant la réduction des ions métalliques à la surface de l'électrode (cathode) est principalement la somme de deux courants distincts : le courant faradique, I_f , et le courant capacitif, I_c :

$$I = I_f + I_c \quad (\text{II.1})$$

Le courant faradique I_f résulte des réactions d'oxydo-réduction des éléments à analyser à l'interface électrode/solution et est donc la composante importante pour l'analyse quantitative des composés tests. Le courant faradique peut être influencé par les vitesses de différents processus, en particulier :

- La vitesse de transfert de masse de l'espèce oxydée électroactive du sein de la solution vers l'électrode (et vice-versa pour une espèce réduite)
- La vitesse de transfert d'électrons à l'interface électrode/solution
- La vitesse des réactions chimiques qui précède ou qui suivent le transfert d'électrons.

La vitesse du flux du courant faradique sera déterminée par le processus le plus lent. D'autre part, il est important de considérer les vitesses relatives de ces différents processus par rapport à la vitesse à laquelle le système est perturbé expérimentalement (vitesse de balayage de $E = f(t)$). Ainsi, le courant I est fonction non seulement du potentiel E , mais également du temps t . Le courant capacitif I_c est dû à la charge du condensateur représenté par l'interface entre la couche de surface de l'électrode et la couche de la solution adjacente. Le courant capacitif dépend de la surface de l'électrode, de la vitesse du changement du potentiel avec le temps et de la composition du milieu, mais non de la concentration du composé analysé.

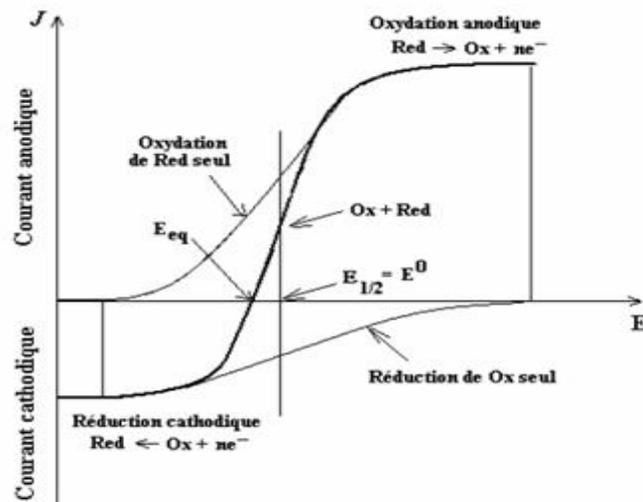


Figure II.3. Courbe courant-potential en régime de diffusion convective stationnaire pour un système rapide $\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + ne^-$.

Les courbes $I = f(E)$ (voltampérogrammes) sont les courbes représentant le courant faradique en fonction du potentiel de polarisation de l'électrode. Pour décrire un voltampérogramme, on effectue alors un balayage de potentiel en modifiant progressivement la tension de consigne contrôlée par le potentiostat, au moyen d'un système de pilotage automatique (générateur de signaux).

II.2.2 Chronoampérométrie (CA)

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou fixer un potentiel et faire varier le courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques. Elle permet aussi de mettre en évidence quantitativement (à l'aide des modèles théoriques) les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis de croissance cristalline [1]. Dans le cas de système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell (absence de complication cinétique) [2].

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

avec :

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

n : Nombre d'électrons d'échange.

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

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

C : Concentration (mol/l).

t : Temps (s).

La courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (Figure II.4) comprend trois zones distinctes [3, 4] :

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

Zone 2 : Correspond à la croissance de ces germes ainsi formés.

Zone 3 : Correspond au fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limite pour la réaction.

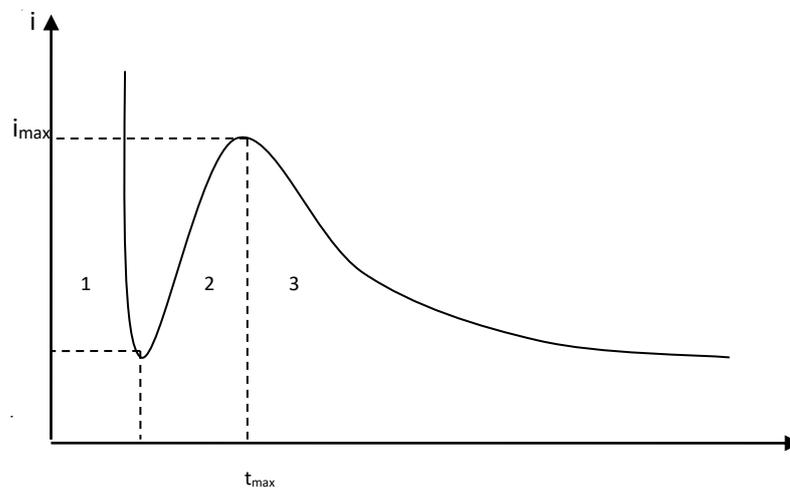


Figure II.4. Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (3D).

Par cette méthode on peut déterminer le type de germination (nucléation). Si on a une nucléation instantanée, le courant est fonction linéaire de $t^{1/2}$, pour une nucléation progressive, le courant est fonction de $t^{2/3}$. La méthode est aussi utilisée pour obtenir des informations sur le dégagement de l'hydrogène lors de sur le dépôt métallique.

II.3 Méthodes de caractérisations "ex-situ"

Dans ce paragraphe, nous allons présenter les principales techniques utilisées pour caractériser les dépôts de PANI. Ce sont des techniques courantes en sciences des matériaux, aussi, nous ne décrirons leur principe de fonctionnement.

II.3.1 Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X est une technique d'analyse structurale non destructive. Elle présente une grande sensibilité aux paramètres cristallins des échantillons, sa longueur d'onde étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (0.2-2 Å). Ainsi, son utilisation dans diverses géométries constitue un outil important pour la caractérisation structurale des couches minces.

Dans le cas d'un objet diffusant périodiquement on observe une diffusion intense dans des directions discrètes. Cette forme particulière de diffusion est appelée diffraction. Pour qu'il ait diffraction dans une direction donnée, il faut que toutes les mailles du cristal diffusent un rayonnement en phase dans cette direction. En admettant que la partie irradiée contienne un très grand nombre de cristallites, il existe toujours parmi eux un certain nombre qui présentent au faisceau une famille de plan (hkl) donnée sous une incidence θ , compatible avec une réflexion sélective d'ordre n (Figure II.5). Ceci est exprimé par la condition de Bragg [5] :

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d(hkl)}$$

(II.3)

où λ est la longueur d'onde, n l'ordre de diffraction (n est un nombre entier) et d est la distance interréticulaire.

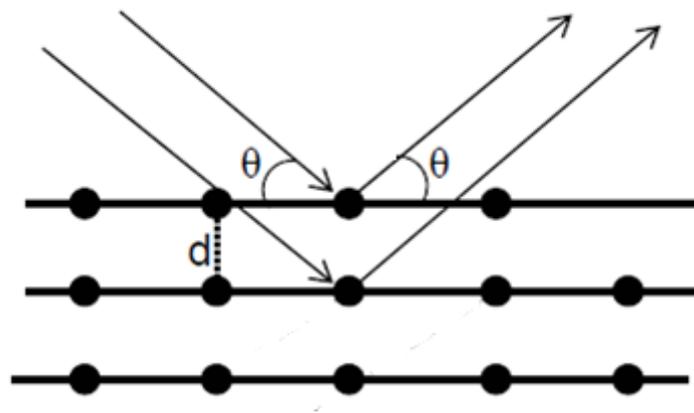


Figure II.5. Réflexion sélective sur une famille de plans réticulaires (hkl).

Par cette technique, on peut déterminer la distance interréticulaire et la taille moyenne des cristallites (D) selon l'axe de croissance, suivant la relation de Scherrer [6]:

$$D = \frac{0,94\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (\text{II.4})$$

Sachant que θ est l'angle de Bragg, pour la réflexion (hkl) choisie, λ est la longueur d'onde utilisée en Å, β est la largeur angulaire à mi hauteur du pic exprimée en radian.

II.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Le principe de fonctionnement de la microscopie électronique à balayage est basé sur un faisceau d'électrons (sonde électronique) balayant la surface de l'échantillon à analyser. La figure II.6 illustre le schéma de principe d'un MEB, où l'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée. Pour le MEB, le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charges dus aux électrons : la métallisation peut s'effectuer par exemple au carbone ou encore à l'or.

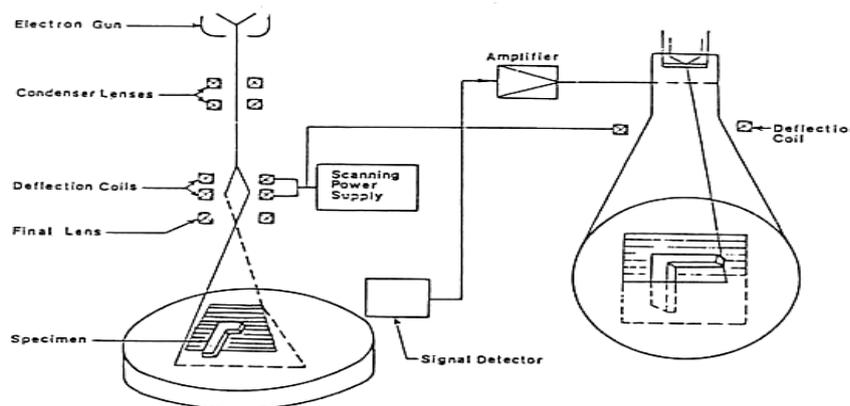


Figure II.6. Schéma général de la microscopie électronique à balayage.

L'association du microscope avec un microanalyseur permet la détection des rayons X, caractéristique de fond continu ($1\mu\text{m}$) pour établir la cartographie X de

l'échantillon analysé : il s'agit du mode EDS (X Energy Dispersive Spectroscopy). Ce mode établit une carte de distribution des éléments présents sur une étendue choisie [7].

II.3.3 Microscopie à force atomique (AFM)

La caractérisation par microscopie à force atomique (AFM) constituée une méthode non destructive d'analyse de la topographie d'un échantillon donné. De là, on peut avoir des renseignements complémentaires par rapport aux techniques microscopiques comme la morphologie de la surface par des vues 2D ou 3D et aussi la rugosité de la surface analysée [8]. Dans cette partie nous allons présenter les deux modes principaux de fonctionnement d'un AFM:

- *Mode contact*: Dans le mode contact, le levier muni de la pointe détectrice appuie sur l'échantillon en analyse. Une force répulsive entre la surface et la pointe se crée car il y a répulsion des électrons de l'échantillon et de la pointe. Dans ce cas, l'interaction faible entre l'échantillon et la pointe est maintenue constante en changeant la hauteur de l'échantillon dans l'appareil. La variation de la hauteur donne la hauteur de la surface à l'endroit étudié.

- *Mode non-contact*: Ce mode est analogue au mode contact, mais en fixant la distance pointe-échantillon de 50 à 150 Å. Dans ce cas, on utilise aussi les forces attractives exercées par l'échantillon sur l'ensemble levier-pointe. Lorsqu'une surface est balayée, les atomes en bout de pointe et les atomes à la surface de l'échantillon interagissent par apparition de micro-répulsion. Cette force de répulsion (capillaires, électrostatiques, Van der Waals, frictions...) qui respecte parfaitement la topographie de l'échantillon est proportionnelle à la déflexion du levier. Les images de la surface sont ainsi obtenues par des déplacements horizontaux et verticaux de la pointe par rapport à l'échantillon. En mode non contact, les images de l'AFM sont obtenues par la détection de la déflexion du levier de raideur fixe en tout point au cours du balayage surfacique [9-11].

II.3.4 Spectroscopie infrarouge (FTIR)

La spectroscopie IR est l'une des méthodes les plus efficaces pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Cette analyse est capable de révéler des informations sur l'efficacité des modifications chimiques lors de la synthèse. Les

caractérisations par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ont été réalisées sur un spectromètre de marque de type IRTF 8400 SHIMADZU



Figure II.7. Spectromètre IRTF 8400 SHIMADZU.

Les produit de synthèse mélangés avec du KBr ont été broyés aux mêmes proportions (échantillons 2 mg de PANI+100 mg de KBr), ensuite pressés à 60 kN sous forme de pastilles. Un spectre d'absorption IR présente des bandes de vibrations de valence et de déformation. On distingue deux régions dans un spectre IR :

- Les bandes des vibrations de valence apparaissent à des fréquences élevées.
- Les bandes de vibration de déformation sont présentes à basses fréquences.

Le spectre infrarouge d'un produit est aussi relié aux constantes optiques du produit. En analyse par transmission, l'indice de réfraction du produit peut être négligé en première approximation, même pour des mesures quantitatives. En revanche, dans certaines techniques comme la réflexion diffuse ou la réflexion à angle rasant, la contribution des indices de réfraction peut être importante et peut causer la distorsion des bandes observées comme des déplacements de la position des pics, des modifications voire même l'inversion de l'intensité des bandes observées. En réflexion, sur des surfaces planes et polies, l'indice de réflexion contribue fortement à la forme des bandes du spectre. Le tableau II.2 présente les différentes régions de spectre Infrarouge.

Tableau II.2: Région du spectre électromagnétique ; les longueurs d'onde et les fréquences correspondantes [12].

	λ (cm)	ν (Hz)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)
Visible	$3,8 \cdot 10^{-5}$ - $7,8 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{14}$ - $3,8 \cdot 10^{14}$	26300 - 12800
IR Proche	$7,8 \cdot 10^{-5}$ - $2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{14}$ - $1,2 \cdot 10^{14}$	12800 - 4000
IR moyen	$2,5 \cdot 10^{-4}$ - $5 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{14}$ - $6 \cdot 10^{12}$	4000 - 200

La spectroscopie infrarouge (proche ou moyenne) est connue par le nombre et la diversité de ses applications analytiques. C'est la méthode physique la mieux adaptée à l'analyse et la caractérisation des produits de synthèse. Sur le plan fondamental, la raison de son efficacité provient de la nature de l'information spectrale qu'elle permet d'apporter. Ces informations portent en effet sur les vibrations des liaisons chimiques des composés organiques. Ces vibrations sont, par principe, très spécifiques des groupements chimiques. Les spectres sont donc très riches en informations sur la composition des diverses substances et sur la conformation des molécules même très complexe.

II.3.5 Spectroscopie ultra violet-visible (UV-Vis)

La spectroscopie d'absorption Ultra-Violet Visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle est essentiellement fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance. Lorsqu'une molécule absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, cette absorption d'énergie est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur. La longueur d'onde dans la région de l'ultraviolet est généralement exprimée en nanomètre (10^{-9} m) ou en angströms (10^{-10} m). L'absorption est portée en nombres d'ondes $\tilde{\nu}$ qui est mesuré en cm⁻¹. La région de l'ultraviolet proche est celle allant de 200 à 380 nm. L'atmosphère est transparente dans cette région et on peut utiliser du matériel optique en quartz pour balayer entre 200 et 380 nm. L'absorption de l'oxygène atmosphérique commence vers 200 nm et s'étant vers la région des longueurs d'ondes plus courtes, qui sont accessible par la

spectrométrie ultraviolette sous courant d'azote ou sous vide (révélant la région allant de 200 à 185 nm).

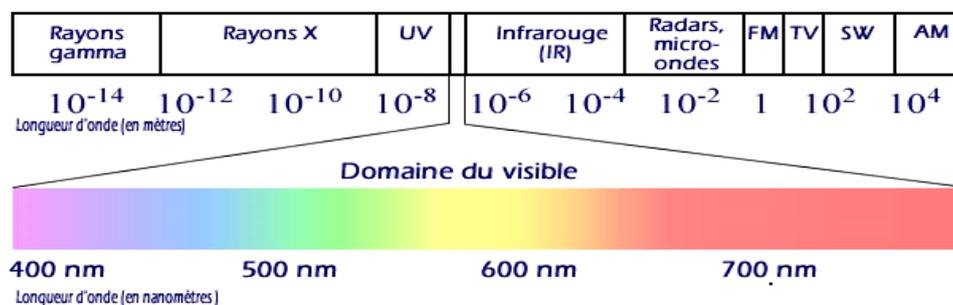


Figure II.8. Domaine spectral de la lumière Visible.

Quand le rayonnement apporte une énergie $E = h\nu$, un électron de valence passe dans un niveau excité et le rayonnement incident est absorbé. Toute spectroscopie d'absorption correspond à une transition d'un état d'énergie faible vers un état d'énergie plus élevé [13]. Les spectres enregistrés dans le visible et l'ultraviolet des molécules organiques sont des spectres d'absorption. On les obtient à l'aide d'un spectrophotomètre qui compare, pour chaque longueur d'onde, l'énergie transmise à l'énergie incidente. La plus part des états excité sont une durée de vie courte. La majorité de l'énergie ultraviolette, absorbée et remise par fluorescence ou, phosphorescence ou peut être transformée en énergie thermique. Au cours d'un processus d'excitation donnée, une molécule, absorbent un quantum d'énergie dont la valeur est donnée en fonction de la fréquence du rayonnement provoquant la transition, par la relation:

$$\Delta E = h \times \nu = \frac{h \times c}{\lambda} \quad (\text{II.5})$$

Où :

E: Energie absorbée au cours de la transition électronique.

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

ν : Fréquence (Hertz),

λ : Longueur d'onde (nm),

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

La quantité d'énergie mise en jeu, au cours de l'excitation est inversement proportionnelle à la longueur d'onde nécessaire pour provoquer la transition. Ainsi

une lumière de courte longueur d'onde est plus énergétique qu'une lumière de grande longueur d'onde. Les longueurs d'ondes caractéristiques de l'ultraviolet et du visible qui s'étendent de 50 à 900 nm environ donnent généralement des énergies d'excitation électronique variant de 1000 à 35 kcal/mol.

La longueur d'onde de la radiation qui correspond au maximum d'absorption est désignée par λ_{\max} et l'intensité d'une bande est exprimée en générale en fonction du coefficient d'extinction molaire ε à partir de la loi de Beer-Lambert [11]:

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot C \cdot L = A \quad (\text{II.6})$$

Où:

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

I : Intensité de radiation émise par l'échantillon,

ε : Coefficient d'extinction molaire,

C : Concentration de la substance à analyser,

l : Epaisseur de la cellule à échantillon,

A : Absorbance,

II.3.6 Spectroscopie photoluminescence (PL)

La spectroscopie de photoluminescence (PL) est une méthode très intéressante pour la détermination des propriétés semi-conductrices des matériaux tels que, la largeur de la bande interdite (le gap optique), les niveaux d'impuretés et les mécanismes de relaxation des porteurs de charges dans le matériau. La photoluminescence est le moyen par lequel les électrons émettent de la lumière lorsqu'ils se trouvent dans des états excités en énergie et tendent à revenir vers leur état initial (Figure II.9). Dans la pratique, on excite un matériau avec de la lumière dont l'énergie est supérieure au band-gap du matériau et on observe le rayonnement émis par le matériau. Une fois les électrons présents dans leur état excité, ils tendent à retourner vers leur état initial en perdant de l'énergie [14] Ils peuvent le faire de deux manières différentes :

- Par transition non-radiative: les électrons perdent de l'énergie en interagissant avec le réseau cristallin (création de phonons).
- Par transition radiative: les électrons perdent de l'énergie en émettant des photons dont l'énergie est égale à la différence entre le niveau initial et le niveau final.

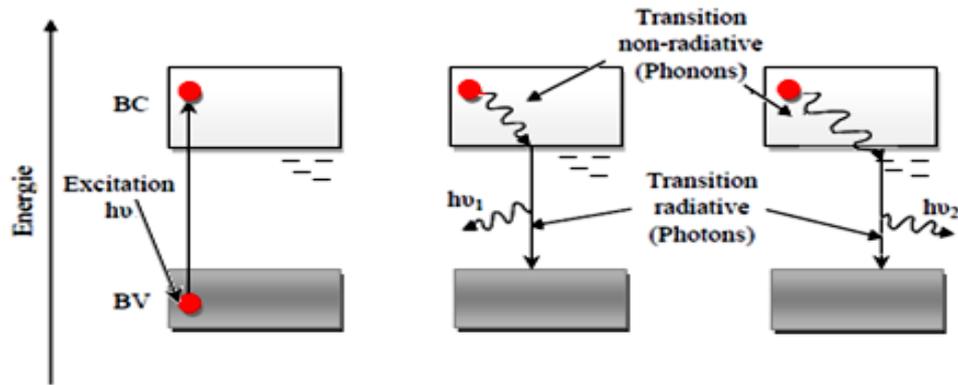


Figure II.9. Schéma du principe de spectroscopie photoluminescence.

La majeure partie du rayonnement émis provient généralement de la transition directe bande de conduction (BC)-bande de valence (BV), par suite l'énergie des photons émis correspond à la valeur du gap. La présence de niveaux énergétiques situés dans le gap électronique va induire des relaxations d'énergie plus faibles, c'est-à-dire une émission de photon de plus basse énergie. Le but des expériences de photoluminescence est de déterminer la présence de défauts dans le cristal et essayer de déterminer leur nature, ceux-ci pouvant influencer de manière importante les propriétés électriques et optiques du système. Les éléments de base d'un montage expérimental de spectroscopie de PL consistent en une source optique d'excitation, un spectromètre et un détecteur. Un montage typique est représenté sur la figure II.10. Le choix de la longueur d'onde utilisée en photoluminescence est très important et dépend du gap du matériau étudié.

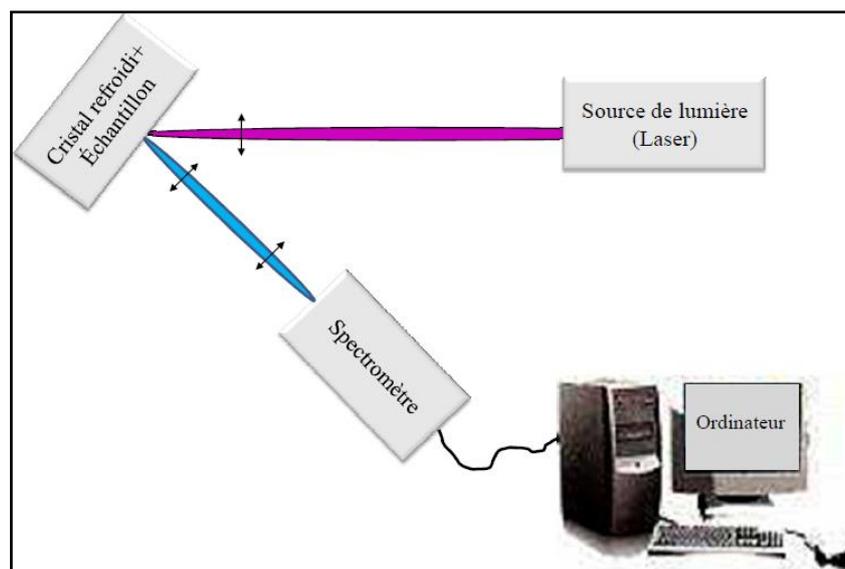


Figure II.10. Schéma d'une expérience de spectroscopie photoluminescence.

L'échantillon est placé sous le microscope, le dépôt est irradié avec une lumière laser. Les électrons du matériau se trouvent alors excités. Il s'ensuit plusieurs étapes de désexcitation qui peuvent conduire à l'émission de photons. Lorsque les électrons du matériau se désexcitent ils émettent des photons, le rayonnement est alors analysé. La géométrie utilisée pour l'étude de la photoluminescence est telle que seul le rayonnement émis perpendiculairement à la surface du dépôt est analysé.

Références

- [1] B. Trémillon, "*Electrochimie Analytique et Réaction en Solution*", Tome 2, édition Masson, Paris (1993).
- [2] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, "*Electrochemistry: Principles Methods and Applications*". Oxford University Press Inc, New York (1994).
- [3] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, A. I. Barrado, R. Pardo, E. Barrado, A. M. Martinez, *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 2047.
- [4] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, E. Barrado, A.M. Martinez, *Electrochim. Acta.* 51 (2005) 1941.
- [5] J. P. Eberhart, "*Analyse structurale et chimique des matériaux*", Dunod, Paris, (1997) 191.
- [6] B.D. Cullity, "*Elements of X-ray Diffraction*", Second ed., Addison-Wesley, Reading, MA, 91(1978) 501.
- [7] P. Bommersbach, Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale Matériaux de Lyon, France (2005).
- [8] S. Decossas, Thèse de Doctorat, Université Grenoble 1 (Joseph Fourier), France (2001).
- [9] L. Breuil, Thèse de Doctorat, Université de Lille-Flandres-Artois, France (2000).
- [10] H.Q. Li, "*The common AFM modes*", (1997).
- [11] M. Zitouni, Thèse de Doctorat, Université de Batna, Algérie (2011).
- [12] Dominique Bertrand "*La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques*" (Librairie Lavoisier) France, 2 (2006) 31.
- [13] R. M. Silverstein, G. C. Basler, T. C. Morill, "*Identification spectrométrique de composés organique*", Ed. DeBoeck, Bruxelles, 5^{ème} édition (1998).
- [14] K. Laurent, Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, France (2008).

Chapitre III

Electropolymérisation et caractérisations de films
minces de polyaniline

Dans ce chapitre, nous nous proposons dans un premier temps, d'étudier la réaction d'électrosynthèse de la PANI, suivie de la caractérisation du polymère obtenu. Les propriétés électrochimiques seront étudiées dans trois différents milieux acides. Nous proposerons ensuite une étude de la nucléation et de la croissance des films de PANI dans ces mêmes milieux. Egalement, une caractérisation spectroscopique complète de ces films organiques sera présentée.

III.1 Etudes électrochimiques

III.1.1 Voltammétrie cyclique

Nous avons étudié l'électrodéposition de la polyaniline dans trois différents milieux acides (HNO_3 , H_2SO_4 et H_3PO_4), et par la suite nous avons analysé le comportement électrochimique de la PANI par voltammétrie cyclique dans le milieu d'électrosynthèse dépourvu de monomère pour les trois acides précédents. Les voltamogrammes relatifs aux trois différents bains sont représentés dans la figure III.1. Nous avons observé la formation d'un dépôt verdâtre à la surface de l'ITO attribué au film de PANI, dont la consistance augmente avec le nombre de cycles. Cette croissance se traduit par une augmentation des pics d'oxydoréduction observés sur les voltamogrammes. La position et l'intensité des pics diffèrent d'un milieu à l'autre. C'est ainsi que dans l'acide nitrique et l'acide sulfurique nous avons observés des pics assez similaires à la différence que l'épaule observé [CC'] en milieu acide sulfurique n'est plus visible en milieu acide nitrique ; ceci pourrait être lié à la nature de l'acide. Egalement, on peut penser que la force de l'acide est déterminante pour l'apparition des pics et leurs positions. Les pics [BB'] et [CC'] ont été attribués à l'oxydation et à la réduction des produits intermédiaires lors de la décomposition [1-4] et à la présence d'un polymère intermédiaire phénazine [5]. Ces pics commencent à apparaître seulement lorsque le potentiel anodique limite (Figure III.1.a) atteint la valeur du pic D [6]. Ce qui pourrait expliquer en somme la différence observée.

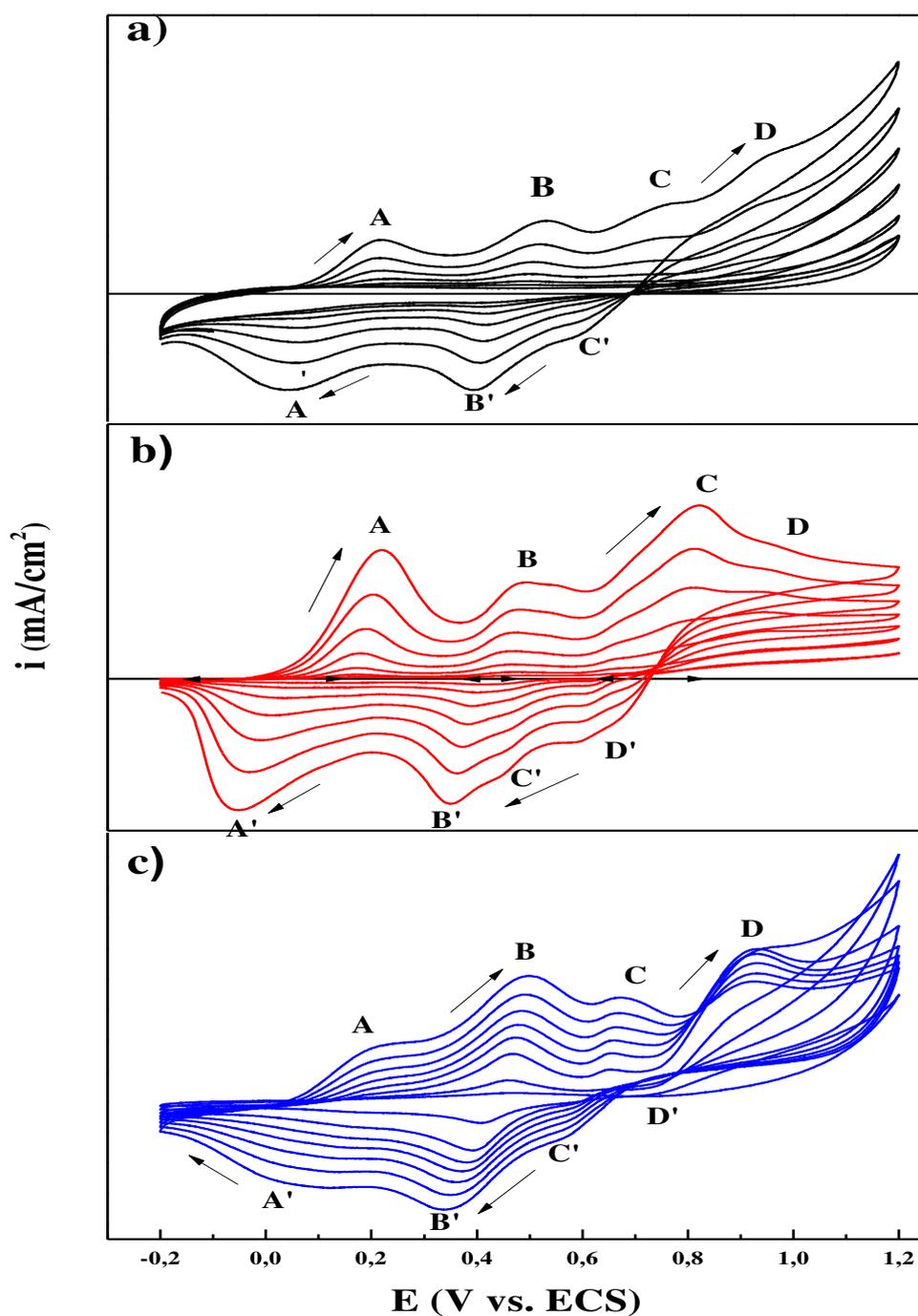


Figure III.1. Voltammogrammes de l'électro-polymérisation de PANI dans trois différents bains acides : a) HNO_3 , b) H_2SO_4 et c) H_3PO_4 avec $v_b = \text{mV/s}$ et 7 cycles.

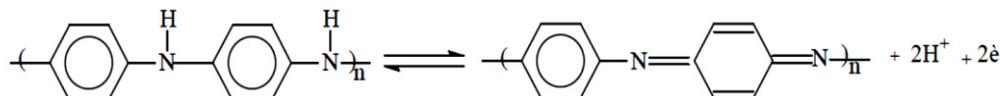
Les pics [AA'] traduisent d'une part, l'oxydation de la forme réduite de la PANI sous forme d'un radical-cation de paraphénylène amine (état polaron) [7] et/ou les réactions de protonation de la PANI [8], et d'autre part, la réduction de l'état de polaron [7] ou encore les réactions de déprotonation de la PANI [8] dans la chaîne polymérique.

Ces pics redox [AA'] correspondent aussi à la libération d'électrons de l'atome d'azote de l'amine et du noyau benzénique. Ce processus mène à un radical-cation compte tenu du caractère basique de ces atomes d'azote. Le pic D est attribué aux éventuelles futures oxydations du polymère sous la forme diradical-quinone (dications) des unités polymériques du paraphénylène amine (état bipolaron). La réduction de ces éventuelles futures oxydations se traduit par le pic observé en D'. Le tableau III.1 résume les différents états intermédiaires lors de la réaction d'électropolymérisation.

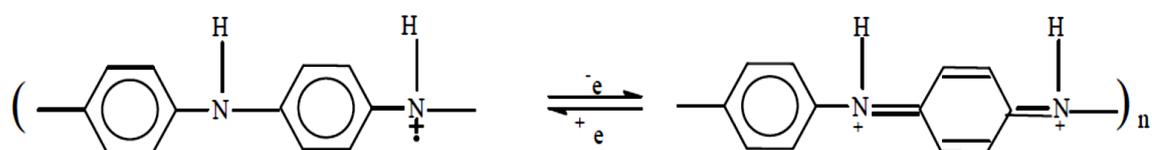
Tableau III.1: Etats de la PANI lors de l'électropolymérisation [8].

Pics	Espèces
A/A'	Radical-cation (semi-quinone)
B/B'	Benzoquinone/hydroquinone
C/C'	P-Aminophénol/quinoneimine
D/D'	Diradical quinoneide

L'équation globale de la réaction peut être ainsi représentée



Ces transitions nécessitent un potentiel anodique ($E > 200$ mV/ECS). Les pics [DD'] attribués à l'oxydation et à la réduction de l'état de polaron, se traduisent par l'équation suivante :



À partir de 200 mV/ECS, un mélange de trois produits oxydés de la PANI se forme, à cause de la succession de trois processus: une première oxydation (formation de radicaux-cations), une oxydation pleine et une suroxydation avec formation de produits de dégradation. L'oxydation pleine est caractérisée par la transformation de la semi-quinone (cation ou polaron) en imine quinone (diradical, dication ou bipolaron). Le mécanisme de cette réaction intermédiaire donnant les pics médians observés est présenté sur la figure III.2 [9].

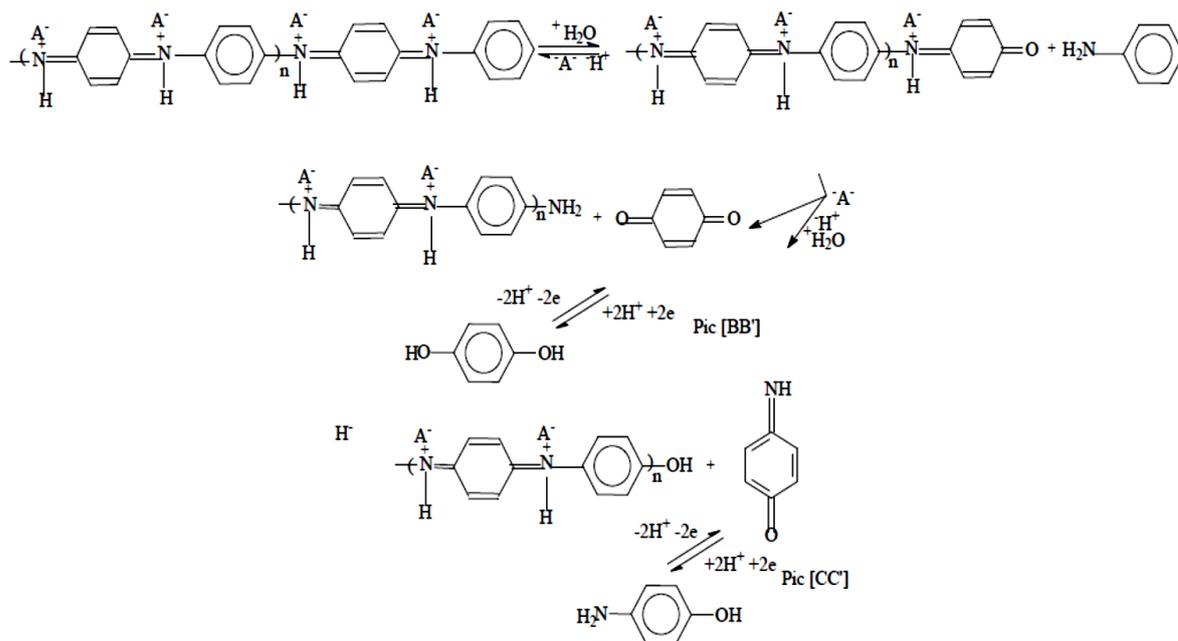


Figure III.2. Mécanismes des réactions intermédiaires de la PANI.

Arsov et al. [9] ont rapporté dans leurs travaux que l'augmentation de la cinétique de la PANI dépend de la nature de l'électrolyte support. Ils montrent que l'effet de ces acides sur la cinétique des films de la PANI évolue dans l'ordre : H₂SO₄ > HNO₃ > H₃PO₄. Dans le cas de notre étude, les intensités de courant croissent suivant la séquence : H₂SO₄ > HNO₃ > H₃PO₄. On peut affirmer que ces intensités augmentent avec la force de l'électrolyte (acides).

Les images photographiques des films minces de la polyaniline obtenus à partir des différents électrolytes supports par la voltamétrie cyclique sur des substrats d'ITO ont été représentées sur la Figure III.3. Il est bien évident que les milieux réactionnels ont un grand effet sur la couleur et les épaisseurs de couche obtenus par électro-polymérisation. Les dépôts de la PANI électrodéposés à partir de l'acide sulfurique présentent une couche uniforme, adhérente et épaisse par rapport aux autres dépôts (Figure III.3.b).

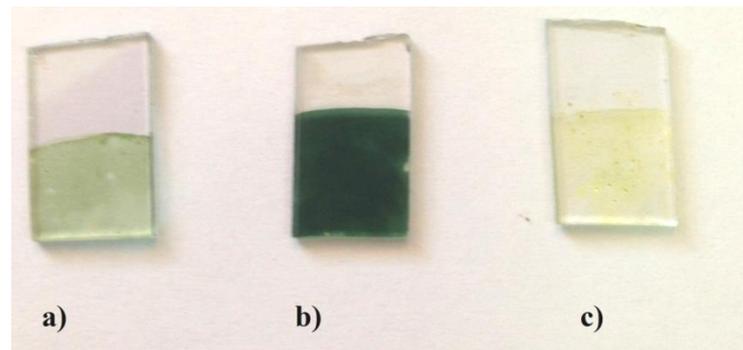


Figure III.3. Images photographiques des films minces de la polyaniline obtenus par électropolymérisation à partir de différents électrolytes supports : a) 1 M HNO_3 , b) 1 M H_2SO_4 et c) 1 M H_3PO_4 .

III.1.2 Analyse cinétique

Dans le processus de déposition électrochimique, les ions sont transférés jusqu'à l'électrode par trois modes (migration, convection et diffusion). Ils croisent à l'interface de l'électrode lorsque la réaction de transfert de charge a lieu et sont finalement incorporés dans la structure cristalline. Cette étape finale d'électrodéposition c'est la cristallisation. Elle s'opère soit par la nucléation de nouveaux grains soit par la croissance des grains déjà existants. Ces deux processus sont en compétition et dépendent des paramètres chimiques et électrochimiques influant essentiellement la taille des grains, la morphologie et la rugosité des dépôts. Lors de l'électrodéposition des couches minces, il existe deux modèles de nucléation : la nucléation bidimensionnelle (2D) et la nucléation tridimensionnelle (3D). Pour chaque modèle de nucléation, deux types de nucléation peuvent être distingués :

- ✓ *Nucléation instantanée* : lorsque la vitesse de nucléation est rapide, tous les sites actifs de la surface sont remplis instantanément dès les premiers stades de dépôt.
- ✓ *Nucléation progressive* : lorsque la vitesse de nucléation est lente, les germes se développent sur les sites de la surface progressivement en fonction du temps.

En général, la nucléation des films est censée avoir lieu dans les sites actifs sur les surfaces telles que les marches et les défauts de ces surfaces. Bewick et al [10], ont montré qu'il est possible de déterminer le type de nucléation intervenant dans le processus de l'électrodéposition grâce aux courbes chronoampérométriques. Dans le cas d'un modèle

de nucléation bidimensionnelle [10], la relation entre le courant et le temps est donnée par les équations suivantes :

- Pour une nucléation instantanée :

$$\frac{i}{i_{\max}} = \left(\frac{t}{t_{\max}}\right) \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^2 - 1 \right) \right] \quad (\text{III.1})$$

- Pour une nucléation progressive :

$$\frac{i}{i_{\max}} = \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^2 \exp \left[-\frac{2}{3} \left(\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^3 - 1 \right) \right] \quad (\text{III.2})$$

i_{\max} : le courant maximum pendant un temps égale à t_{\max} ,

L'allure des courbes théoriques de nucléation 2D est présentée dans la figure III.4.

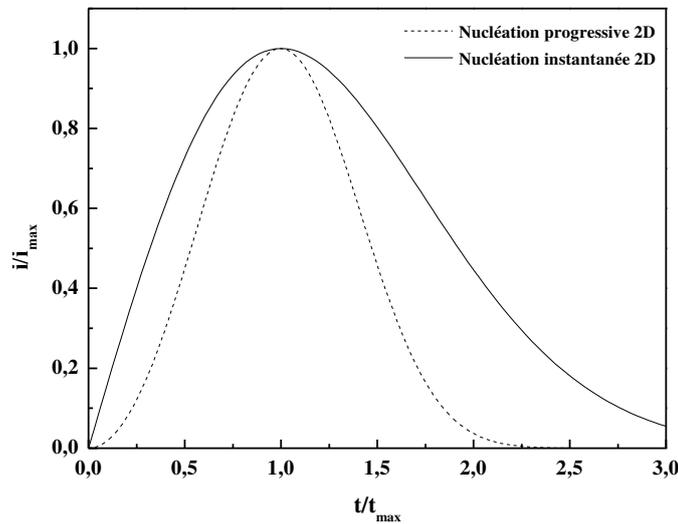


Figure III.4. Courbes théorique de $i/i_{\max} = f(t/t_{\max})$ pour une nucléation 2D.

Scharifker et Hills [11], ont par la suite développé, selon les travaux de Bewick et al. [10], la théorie des courbes chronoampérométriques appliquée à la nucléation tridimensionnelle (3D). Ainsi, la relation entre le courant et le temps est donnée par les formules suivantes :

- Pour une nucléation instantanée :

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = \frac{1.9542}{t/t_{\max}} \left[-1.2564 \left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 \right]^2 \quad (\text{III.3})$$

- Pour une nucléation progressive :

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = \frac{1.2254}{t/t_{\max}} \left[-2.3367 \left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 \right]^2 \quad (\text{III.4})$$

La représentation graphique des courbes théoriques est illustrée dans la figure III.5.

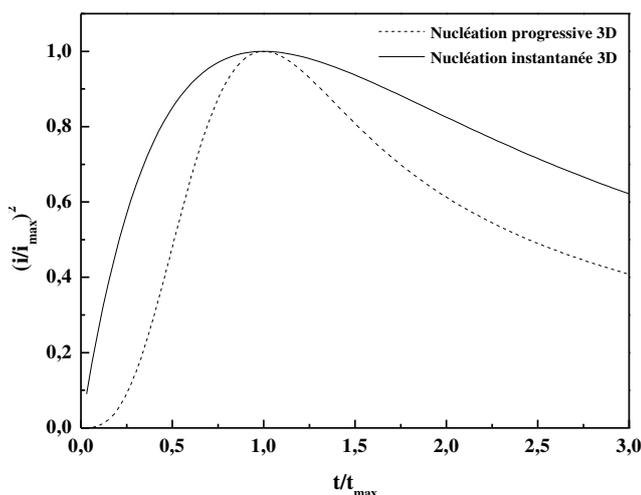


Figure III.5. Courbes théoriques de $(i/i_{max})^2 = f(t/t_{max})$ pour une nucléation 3D.

III.1.3 Etude des premiers instants de nucléation de PANI

Afin d'étudier plus en détail le mécanisme de dépôt de la PANI sur un substrat d'ITO, une série de courant transitoire en fonction du temps ($i-t$) à des potentiels dans la gamme 1.22 à 1.24 V/ECS lors de la déposition de PANI a été représentée sur la figure III.6. Chaque fois que nous appliquons un potentiel, le courant passe par un maximum i_{max} à t_{max} , puis progressivement diminue au cours du temps. De plus, le temps t_{max} a augmenté et la densité du courant i_{max} diminue avec l'augmentation du potentiel appliqué (E). Ces courbes donnent des informations sur le phénomène de nucléation et croissance [11-14]. Au début de chaque courbe transitoire, il y avait inévitablement une augmentation du courant jusqu'à atteindre un maximum (i_{max} à t_{max}) qui correspond à la charge de la double couche et au temps nécessaire pour la formation des germes sur les sites actifs de la surface. Par la suite, le courant diminue pour atteindre le courant limite indiquant la réponse d'un système électrochimique sous contrôle diffusionnel linéaire. Au cours de l'étape de croissance de l'électrodéposition de la PANI, le transport des espèces électroactives vers les sites actifs de surface se fait à travers des zones de diffusions hémisphériques développées autour des germes ; étant donné que ces zones se recouvrent, le transfert de masse hémisphérique conduit à la formation d'une surface plane. Cette situation de la décroissance du courant transitoire correspond à la diffusion linéaire. Ce comportement a été observé pour le PANI dans lequel la limite des courants de dépôts est

indépendante du potentiel final. Il est clair que l'allure des courbes $i-t$ enregistrée à différents potentiels appliqués est identique pour les trois milieux.

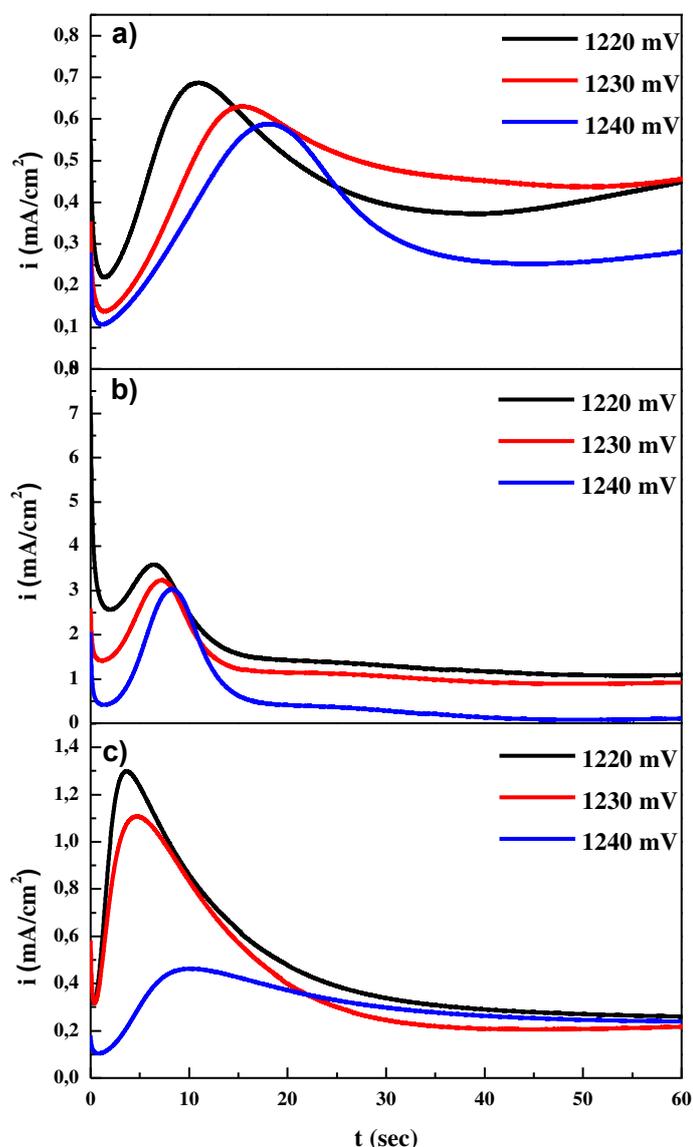


Figure III.6. Courant transitoire lors de l'électrodéposition de PANI dans : a) HNO₃, b) H₂SO₄ et c) H₃PO₄ sur la surface de ITO à différents potentiels appliqués.

Les courbes transitoires obtenues ont tout d'abord été comparées aux modèles théoriques de la nucléation bidimensionnelle (2D) (Figure III.7 a'-c'). Les tracés expérimentaux s'éloignent fortement des modèles théoriques, lors l'électrodéposition de la PANI. Cette observation met en évidence un système de la PANI ne faisant pas intervenir une nucléation de type 3D. Une comparaison des courbes transitoires avec les modèles de nucléation bidimensionnelle (2D) a donc été réalisée (Figure III.7a-c).

Pour développer cette analyse, les courants transitoires dans la figure III.7 ont été normalisés $(i/i_{\max})^2$ en fonction de t/t_{\max} sont représentés sur la figure III.7a, b et c pour le dépôt de la PANI dans HNO_3 , H_2SO_4 et H_3PO_4 , respectivement.

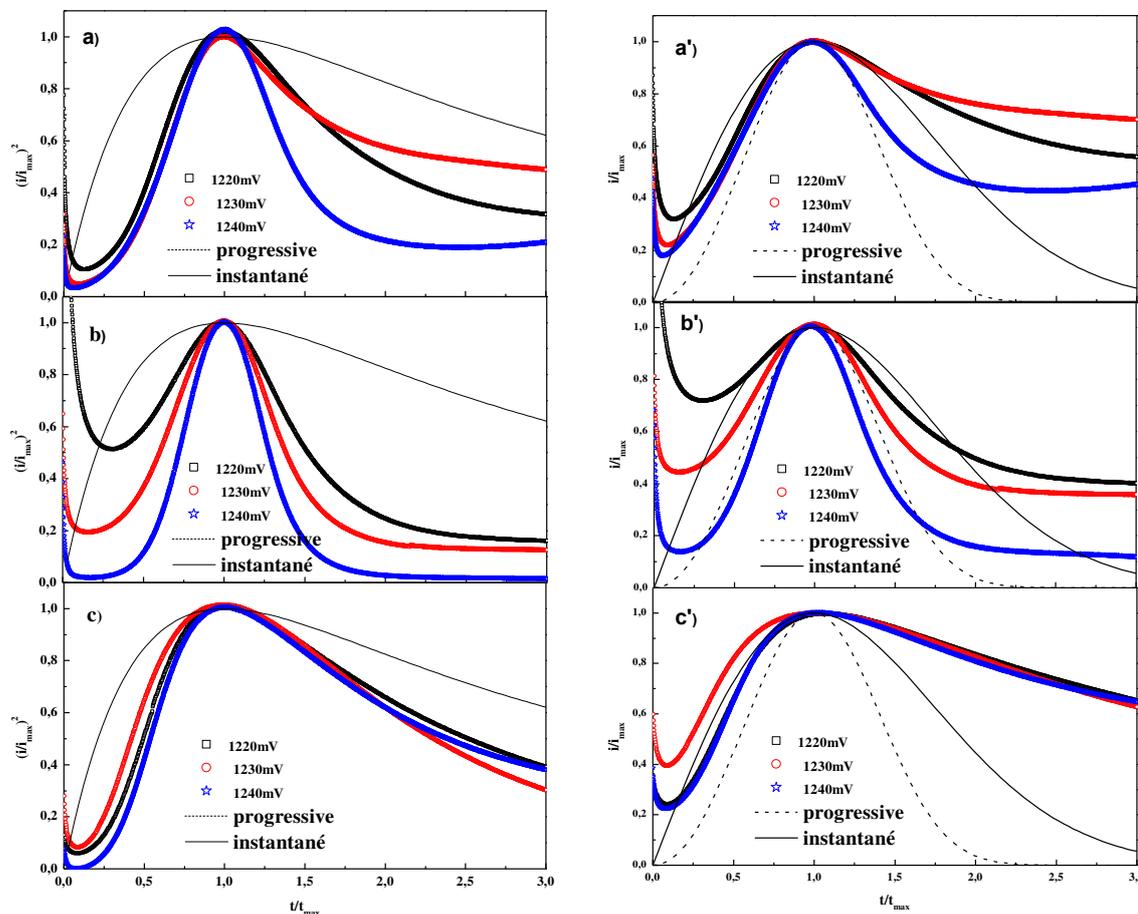


Figure III.7. Transitoires du courant normalisés (i/i_{\max}) en fonction (t/t_{\max}) (nucléation 3D à gauche et 2D à droite) lors de l'électrodéposition de PANI : a, a') HNO_3 , b, b') H_2SO_4 et c, c') H_3PO_4 sur la surface de l'ITO à différents potentiels appliqués.

Comme on peut le voir, les transitoires de déposition pour les dépôts de la PANI sur l'ITO sont en bon accord avec le modèle de nucléation instantanée suivie d'une croissance tridimensionnelle (2D) contrôlée par la diffusion. Egalement, le comportement est le même que celui observé pour l'électrodéposition de la PANI sur des substrats d'ITO [15-17] et de Pt [18, 20]. Dans le cas des dépôts de la PANI, les données expérimentales des temps de réaction ($t/t_{\max} < 1$) sont en bon accord avec le modèle de nucléation instantanée dans la gamme de mesure des potentiels appliqués. Toutefois, pour les temps de déposition longs ($t/t_{\max} > 1$) pour lesquels des données sont indiquées dans la figure III.7a dévient du modèle théorique pour la nucléation instantanée, affichant un comportement intermédiaire. Les raisons exactes de cette déviation du modèle sont dues à

la réduction d'hydrogène sur les sites actifs de la surface de l'électrode [20-23]. Pour la déposition de la PANI en milieu H_3PO_4 (figure III-7c), les données expérimentales ne correspondent ni au modèle progressive ni au modèle instantanée, bien qu'il y ait une indication pour une nucléation instantanée. Ce phénomène a été également observé dans des travaux antérieurs rapportés par Gu [24].

Une analyse plus poussée des premières étapes de dépôt peut être faite en représentant la densité du courant (i) en fonction du temps $t^{1/2}$ pour la nucléation instantanée (équation III.5) et i en fonction de $t^{3/2}$ pour la nucléation progressive (équation III.6).

$$i = zFD^{3/2}C^{1/2}N_{\infty}kt^{1/2} \quad (III.5)$$

$$i = zFD^{3/2}C^{1/2}AN_{\infty}kt^{3/2} \quad (III.6)$$

L'analyse des premiers stades du dépôt électrochimique est possible par la représentation des courbes $i=f(t^{1/2})$ pour la nucléation instantanée et $i=f(t^{3/2})$ pour la nucléation progressive. Ces expériences, les courbes de i en fonction de $t^{1/2}$ et i en fonction de $t^{3/2}$ sont représentées sur la figure III.8, pour les films de la PANI obtenus à plusieurs potentiels appliqués dans trois différents milieux acides. La figure III.8 montre que l'amélioration de la linéarité a été obtenue pour les courbes de i en fonction de $t^{1/2}$, indiquant aussi que le processus de nucléation est instantané.

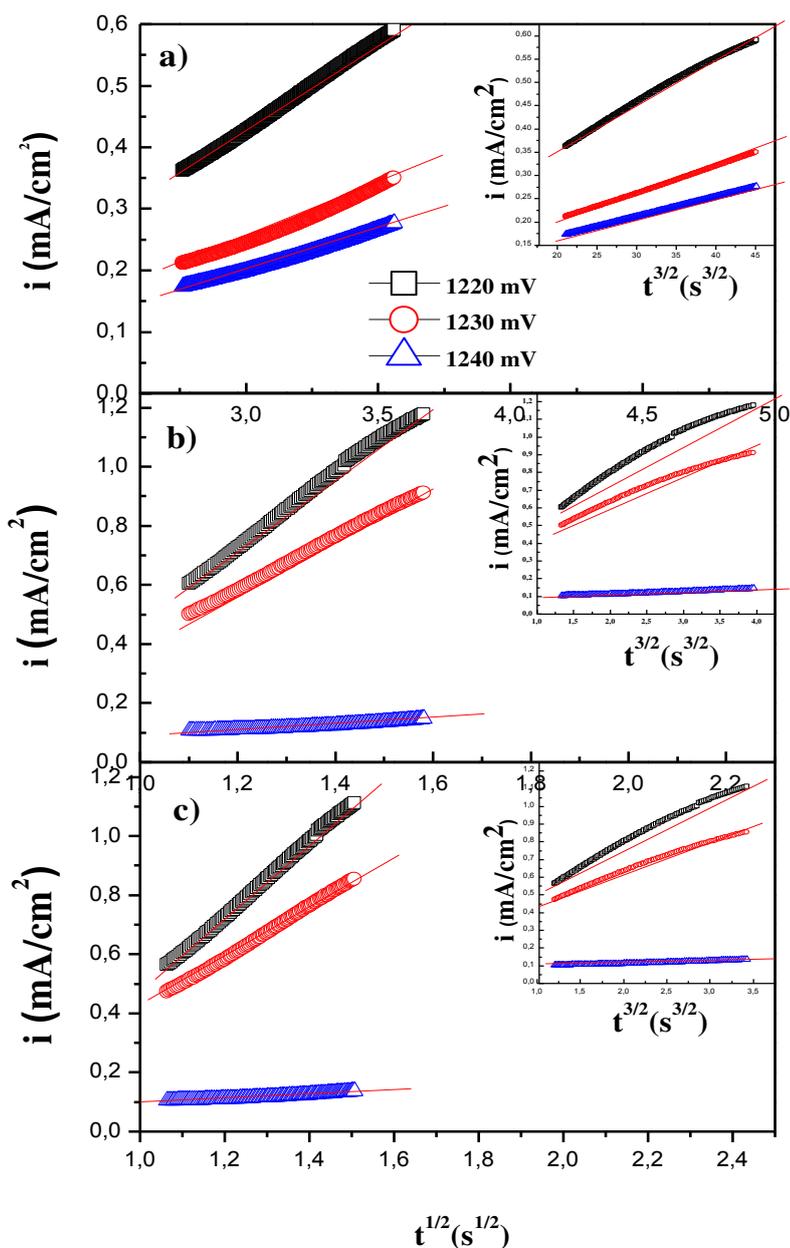


Figure III.8. Dépendance du courant transitoire en fonction de $t^{1/2}$ et de $t^{3/2}$ pour les premiers stades de nucléation de PANI dans : a) HNO₃, b) H₂SO₄ et c) H₃PO₄.

III.2 Caractérisations "ex-situ" des couches minces de PANI

III.2.1 Détermination de l'épaisseur des couches

L'épaisseur du polymère est estimée à partir de deux méthodes distinctes. Dans un premier temps, l'épaisseur du polymère peut être contrôlée en mesurant le temps de polymérisation et on déterminant le temps à partir de la quantité de charge électrique (Q) en fonction de la relation de Faraday [25]:

$$d = \frac{QM}{zFA\rho} \quad (\text{III.7})$$

où :

Q : La charge sous l'électrodéposition potentiostatique,

M : La masse moléculaire de l'aniline,

z = 0,5 : Nombre d'électrons / aniline par unité,

A : La zone de l'électrode,

ρ : La densité spécifique de l'aniline,

F : Le constant de Faraday (96500 C/mol).

Dans cette équation, pendant la polymérisation électrochimique, le rendement en courant est supposé à 100 %. Le film de polymère est formée en utilisant alternativement un potentiel appliqué constant, ($E_{app} = +1$ V) pendant 90 s. Les épaisseurs des films ont été calculées et rassemblées dans le tableau III.2. De plus, l'épaisseur du polymère à été mesurée par profilométrie (stylet Varian Dektak 150). Les résultats obtenus sont rassemblées aussi dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Epaisseurs de la PANI obtenues théoriquement et expérimentalement pour les trois bains d'élaboration : HNO_3 , H_2SO_4 et H_3PO_4 .

Electrolyte support	Epaisseur (nm)		
	La quantité de charge (mC)	Equation de Faraday	Profilométrie
Acide nitrique	26.73	503	500
Acide sulfurique	79.90	1504	1200
Acide phosphorique	26.10	481	391

On peut constater que l'épaisseur du film des couches de PANI change avec la nature de l'acide utilisé comme électrolyte de polymérisation. La couche la plus épaisse de la PANI s'obtient à partir d'un bain d'acide sulfurique. Nous pouvons expliquer cela en faveur de la charge plus élevée observée dans l'acide protonique H_2SO_4 indiquant une vitesse de polymérisation plus élevée. Le tableau III.2 montre que HNO_3 et H_3PO_4 présentent des résultats relativement comparables et l'épaisseur des films obtenus à l'aide de ces derniers acides sont proches. Par conséquent, ces acides protoniques peuvent être

recommandés en fonction de l'augmentation de la vitesse de polymérisation de l'aniline sur une surface de verre conductrice d'ITO en tant que: $H_3PO_4 < HNO_3 < H_2SO_4$. Ces résultats sont en bon accord avec la conclusion récente rapportée par Hagar et al. [26].

III.2.2 Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage

Les images de la microscopie électronique à balayage (MEB) relatives aux couches minces préparées par électro-polymérisation de la polyaniline dans différents électrolytes acides sont représentées sur les Figures III.9. Il est clair, les images montrent des morphologies totalement différentes suivant l'électrolyte utilisé. En effet, la figure III.9a met en évidence la croissance des noyaux du film de PANI sur l'électrode d'ITO qui forment une couche granulaire compacte fortement adhérente à la surface de l'électrode. À partir de la figure III.9b, on peut voir que le film de PANI comme étant une couche formée de grain connectés ayant l'allure d'une éponge, avec une porosité élevée et qui peut être attribuée à la vitesse de croissance plus élevée dans le cas de H_2SO_4 . Ceci est en accord avec les résultats rapportés par la littérature [27, 28]. Dans le cas où l'électrolyte support est remplacé par l'acide phosphorique, une microstructure granulaire compacte apparaît. Ceci est illustré sur la figure III-9c. En changeant la nature de l'électrolyte dans le cas de l'électropolymérisation de l'aniline, nous avons modifié la morphologie de PANI, qui s'est révélée être plus compacte avec un électrolyte de diamètre relativement plus petit.

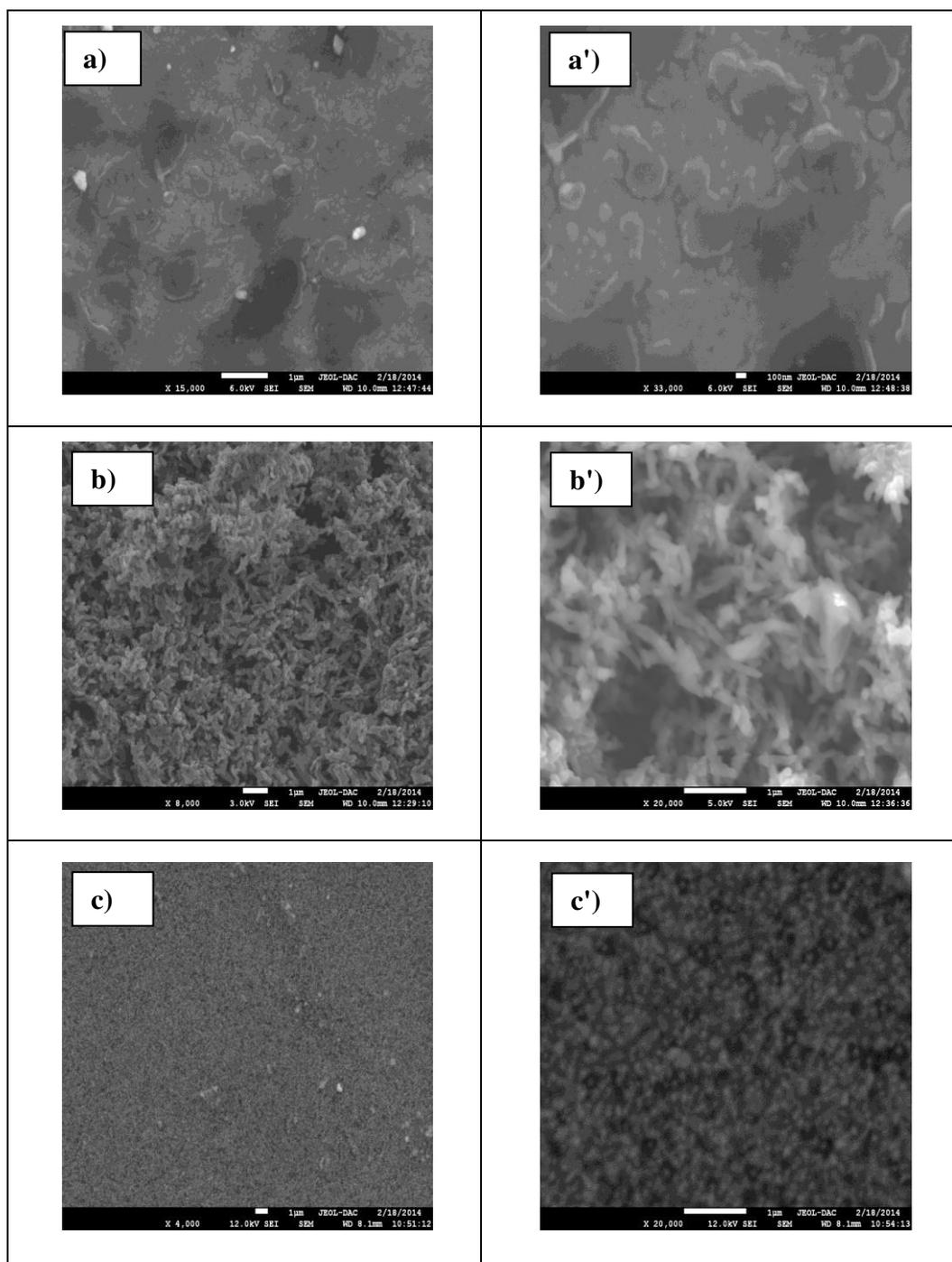


Figure II.9. Images MEB en deux agrandissements différents de la surface d'un film de polyaniline obtenu à partir de : a, a') HNO_3 , b, b') H_2SO_4 et c, c') H_3PO_4 .

III. 2. 3 Caractérisations spectroscopiques

III. 2. 3. 1 Spectroscopie Infrarouge

Les spectres infrarouges de la polyaniline (0.1 M) synthétisée dans les différents bains cités précédemment sont donnés sur la figure III.10.

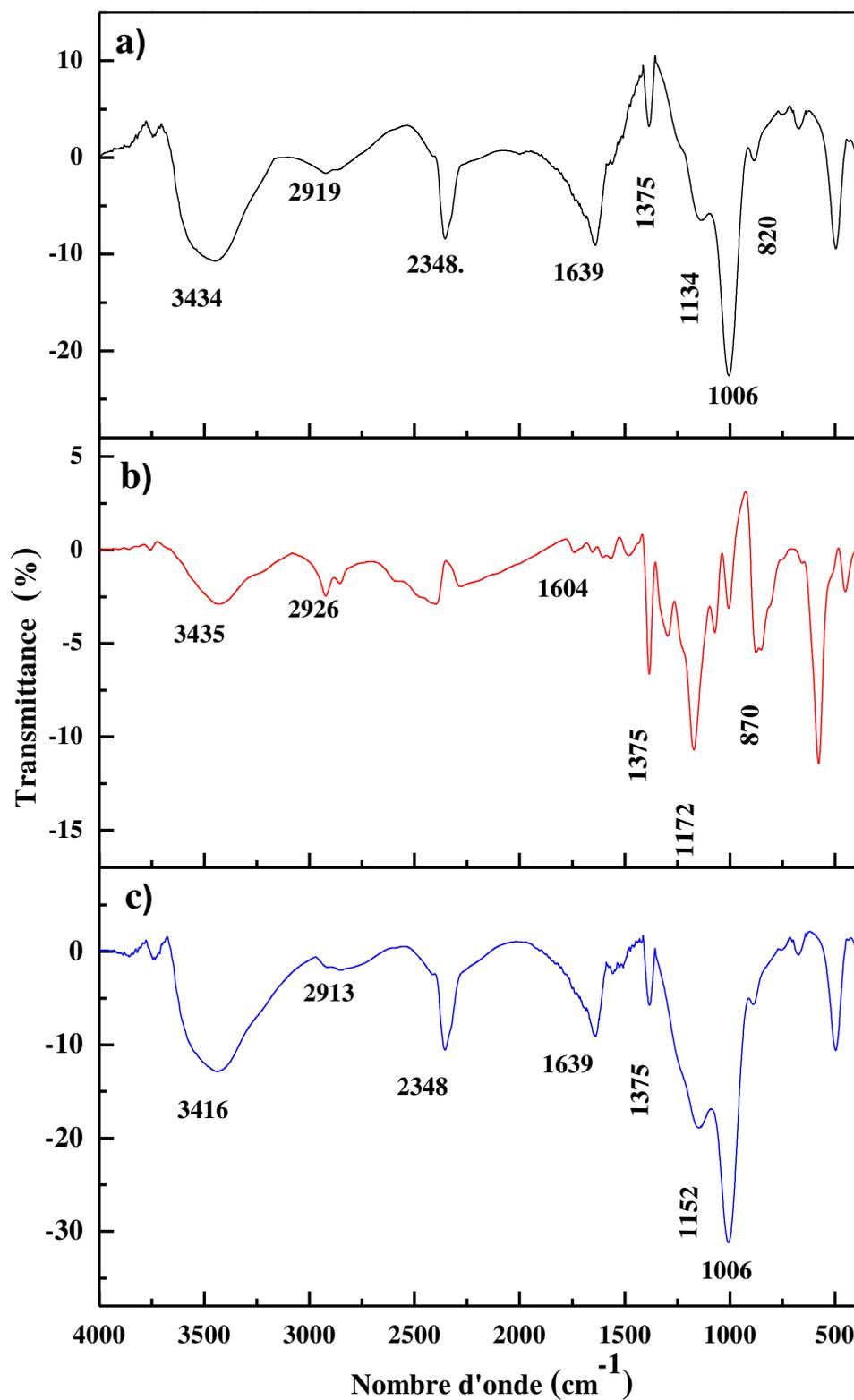


Figure III.10. Spectre infrarouge (IR) de la pastille de polyaniline (0.1M) synthétisée à partir des trois bains de :a) HNO_3 (1 M), b) H_2SO_4 (1 M) et c) H_3PO_4 (1 M).

Les bandes d'absorption correspondantes sont rassemblées sur le tableau III.3 qui montre les spectres IR de la PANI conductrice déposée sur l'ITO obtenu à partir de différents acides utilisés comme électrolytique support: a) HNO₃ (1 M), b) H₂SO₄ (1 M) et c) H₃PO₄ (1 M) après 7 cycles. Il est clair que les pics caractéristiques de la polyaniline (KBr, couche mince, cm⁻¹) présente presque les nombres d'ondes des différentes déformations. Il est bien établi que la Figure.10 montre tous les pics attendus de la PANI, par exemple liaison NH-hydrogène, CN étirement, CH-collage, cycle aromatique, benzénique et déformations anneau quinoïdes [29, 30]. Cependant, un certain décalage en position est observé, ce qui pourrait être dû à différentes matrices du polymère de la PANI synthétisée.

Le tableau III.3 présente les positions des pics ainsi que les fréquences des groupements. À titre de comparaison de l'ITO-PANI illustre la présence évidente des vibrations caractéristiques de la PANI, ce qui suggère que la PANI est déposée avec succès sur la surface d'ITO même à partir d'électrolytes de différentes natures: HNO₃, H₂SO₄ et H₃PO₄.

Tableau III.3 : Principales bandes d'absorption IR de la polyaniline :a) HNO₃, b) H₂SO₄ et c) H₃PO₄.

	a)	b)	c)
<i>Vibrations</i>	<i>Position des pics observés (cm⁻¹)</i>	<i>Position des pics observés (cm⁻¹)</i>	<i>Position des pics observés (cm⁻¹)</i>
<i>Elongation OH</i>	3434	3435	3416
<i>NH avec liaison H</i>	2919	2926	2913
<i>Elongation de cycle Benzenoid</i>	1639	1604	1639
<i>Elongation C-N</i>	1375	1375	1372
<i>Elongation C=N=C</i>	1134	1172	1152
<i>Déformation du cycle aromatique</i>	1006	1006	1006

III. 2. 3. 2 Spectroscopie Ultra-Violet Visible (UV-vis)

La figure III.11 montre les spectres de transmittance de films minces de la PANI électrodéposés à partir de différents électrolytes supports et enregistrés à une longueur d'onde allant de 200 à 900 nm. On voit sur cette figure que toutes les couches minces de la PANI préparées présentaient une transmittance optique dans la région du visible avec une bande d'absorption fondamentale forte observée à environ 380 nm. Les films de la PANI présentent une bande d'absorption large à environ 400 nm et plus prononcés à environ 525 nm (indiqué par les flèches sur la figure), qui est fortement dépendantes de la nature de l'acide utilisé comme électrolyte support.

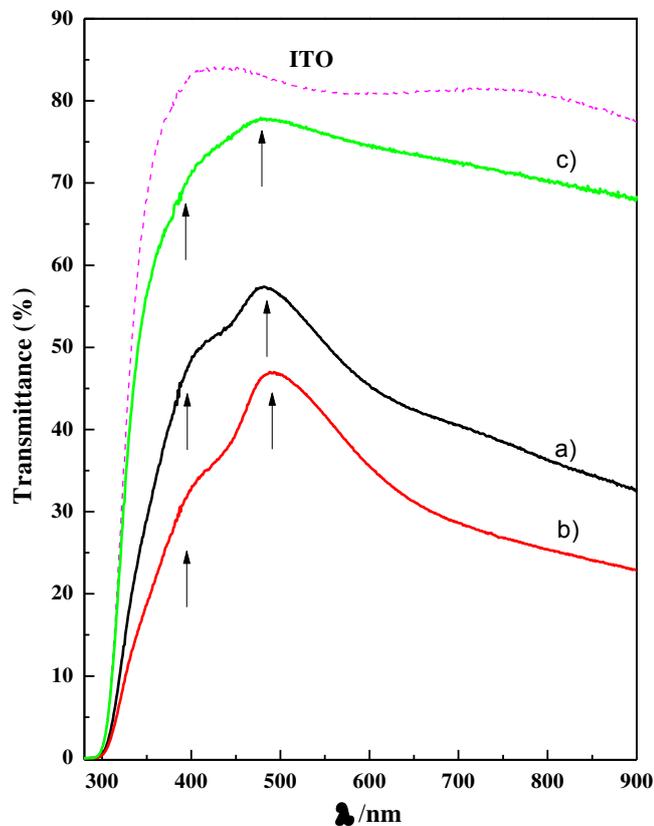


Figure III.11. Spectres UV-Visible des films minces PANI électropolymérisés à partir d'aniline dans différents acides électrolytiques de support: a) HNO₃ (1 M), b) H₂SO₄ (1 M) et c) H₃PO₄ (1 M).

III. 2. 3. 3 Spectroscopie de réflectance

Les propriétés optiques des films ont été étudiées par des mesures de réflectance diffuse (Figure III.12) Cette figure montre que les spectres de réflectance diffuse (R)

présente un maximum à 500 nm, précédée d'une arête vive sur toute la plage de longueur d'onde UV en raison des propriétés semi-conductrices de la PANI.

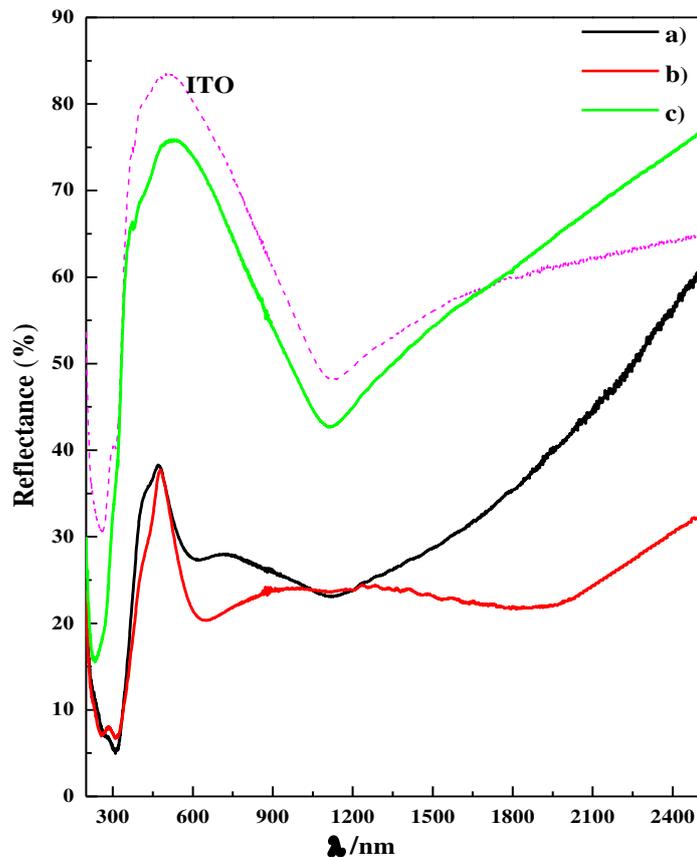


Figure III.12. Spectres de réflectance diffuse des films minces de PANI électropolymérisés à partir d'aniline dans différents acides électrolytiques de support: a) HNO_3 (1 M), b) H_2SO_4 (1 M) et c) H_3PO_4 (1 M).

III. 2. 3. 4 Spectroscopies de photoluminescence

La Photoluminescence (PL) a été utilisée pour montrer la présence des défauts ponctuels dans les films et, puis, leur qualité structurale et optique. Elle donne aussi des informations sur le potentiel de luminosité du matériau pour une application dans les dispositifs émettant de la lumière. La Figure III.1 représente les spectres PL des films minces de PANI électrodéposés à partir d'aniline dans différents électrolytes supports.

Cette figure montre que les spectres des films de la PANI électrodéposés sur la surface de l'ITO ont légèrement affectés par la nature des milieux acides. Pour tous les films préparés à partir des différents bains, nous avons observé deux pics d'émissions : un pic UV étroit et une large bande verte centrée à environ 400 et 525 nm, respectivement. Ce dernier chiffre démontre que la nature de l'électrolyse acide est un paramètre essentiel pour obtenir

développer une couche de PANI de haute qualité, car l'émission visible UV est fortement promue dans les acides phosphoriques et nitriques, respectivement.

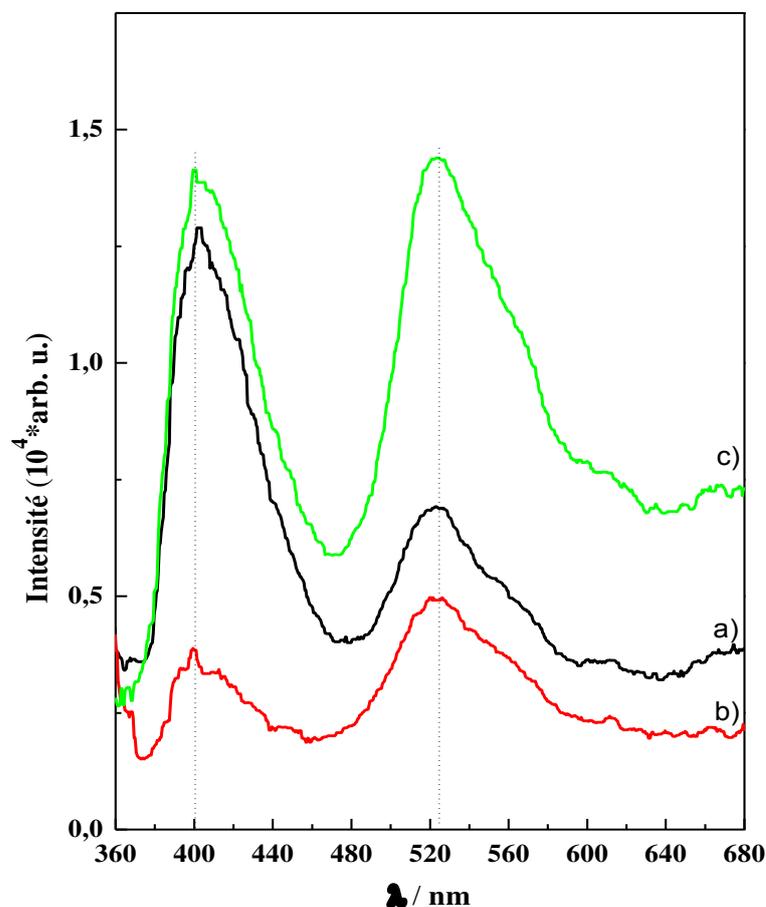


Figure III.13. Spectres de photoluminescence à température ambiante (PL) de films minces de PANI électropolymérisés à partir d'aniline dans différents acides électrolytiques supports: a) HNO_3 (1 M), b) H_2SO_4 (1 M) et c) H_3PO_4 (1 M).

Ceux-ci ont été confirmés par les mesures de la Photoluminescence (PL). Dans ce cas, des caractérisations ont été utilisées pour sonder la présence de mesures défauts natifs dans les films et par la suite, leurs structures et la qualité optique des films. Ces donnent également des informations sur le potentiel de la luminosité du matériau pour une éventuelle application dans des dispositifs d'émission de lumière. La figure III.13 montre que les spectres PL de films minces PANI électrodéposés sur une surface d'ITO sont fortement influencés par la nature des électrolytes acides. Pour tous les films préparés à partir des solutions différentes, on observe deux pics d'émission : un pic UV étroit et une large bande verte centrée à environ 400 et 525 nm, respectivement. Cette dernière figure montre que la nature de l'électrolyte support acide est un paramètre clé pour augmenter

l'électrodéposition de la PANI de haute qualité, en raison de l'émission UV visible qui est considérablement favorisé par les acides phosphoriques et nitriques, respectivement. La plus faible densité de défauts intrinsèques à une température plus élevée peut être affectée à un taux de croissances plus lentes et une mobilité de la surface supérieure de l'espèce.

III. 2.3.5 Spectroscopie de Raman

La figure III.14 montre le spectre Raman de films minces de polyaniline électropolymérisés à partir de trois acides précédents. À partir de ces spectres, dans la gamme de $1000-1800\text{ cm}^{-1}$ [31, 35], la polymérisation de PANI a été confirmée par la manifestation de certains pics représentatifs correspondant respectivement au benzène et à l'anneau quinoïde. Effectivement, un pic fort affecté aux vibrations de la liaison δ (C-H) est observé à 1172 cm^{-1} pour les couches de PANI obtenues à partir des bains d'acide nitrique et sulfurique; Et un pic d'épaule à partir du milieu phosphorique, respectivement. Un pic faible attribué à δ (C-N) des vibrations de liaison du cycle quinonoïde est observé à 1248 cm^{-1} pour tous les trois milieux. Un pic fort est observé à 1340 cm^{-1} est attribué à δ (C -CC) des vibrations de liaison des déformations de l'anneau benzénoïde pour l'électrolyte nitrique de dépôt de PANI. D'autre part, à la même position de crête, on observe une épaule pour l'électrolyte sulfurique et phosphorique lors de déposition de PANI. De plus, à 1407 cm^{-1} , un pic fort pour le pic nitrique et l'épaule pour l'électrolyte sulfurique et phosphorique attribué aux unités Phenazine [35]. De plus, un pic observé à 1512 cm^{-1} pour δ (C N) provenant d'origine quinonoïde. Le faible signal faible observé à 1562 cm^{-1} est attribué à des vibrations de liaison δ (C-C-C) qui indiquent une structure similaire à la pernigraniline [31]. Un pic fort observé à 1598 cm^{-1} est attribué à δ (C-C) des vibrations des déformations des anneaux quinoïdes. Il est bien établi que l'existence d'une forme de réticulum de polaron caractérisée par δ (C-N) étirage dans un anneau quinonoïde observé à 1248 cm^{-1} indique que les films minces PANI sont à l'état dopé [35, 36]. Par conséquent, ces résultats de la spectroscopie Raman ont confirmé la formation de la structure de sel d'émeraude pour le film PANI obtenu à partir de l'acide différent de l'acide [37].

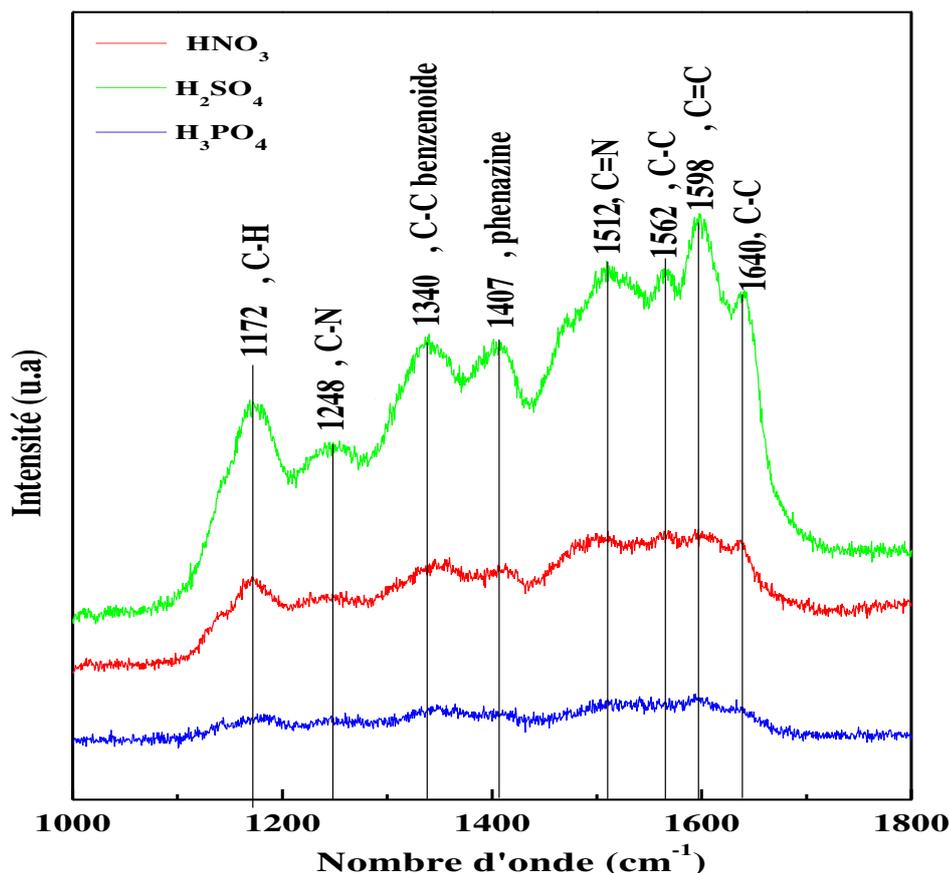


Figure III.14. spectres Raman de film de polyaniline obtenus à partir des trois bains différents de : a) HNO_3 (1 M), b) H_2SO_4 (1 M) et c) H_3PO_4 (1 M).

III.2.4 Caractérisations Photoélectrochimiques

Les réponses typiques du photocourant mesuré par la courbe temporelle sont illustrées à la figure III.15. Le tracé de la réponse du temps photocourant est obtenu par une méthode chronoampérométrie appliquée à un potentiel constant sous éclairage intermittent des films PANI. On constate que les réponses ne sont pas parfaitement carrées. Les films PANI déposés dans des acides nitrique et phosphorique (Fig 15a-b) montrent une diminution de la densité du courant lorsqu'ils sont exposés à la lumière, puis retournent à l'intensité du courant initial dans l'obscurité. Les valeurs de photocourant étaient respectivement de $-15,43$ et de $-2,54 \mu\text{A}$ pour les acides nitrique et phosphorique. Ces valeurs négatives de photocourant indiquent que les films PANI étaient des semi-conducteurs de type p dans ces milieux. Alors que le film PANI préparé dans l'électrolyte d'acide sulfurique (figure 1c) révèle une augmentation significative de la densité du courant sous l'illumination et le photocourant noté était de $68,34 \mu\text{A}$. Cela confirme bien que le film PANI est un semi-conducteur de type n dans l'acide sulfurique.

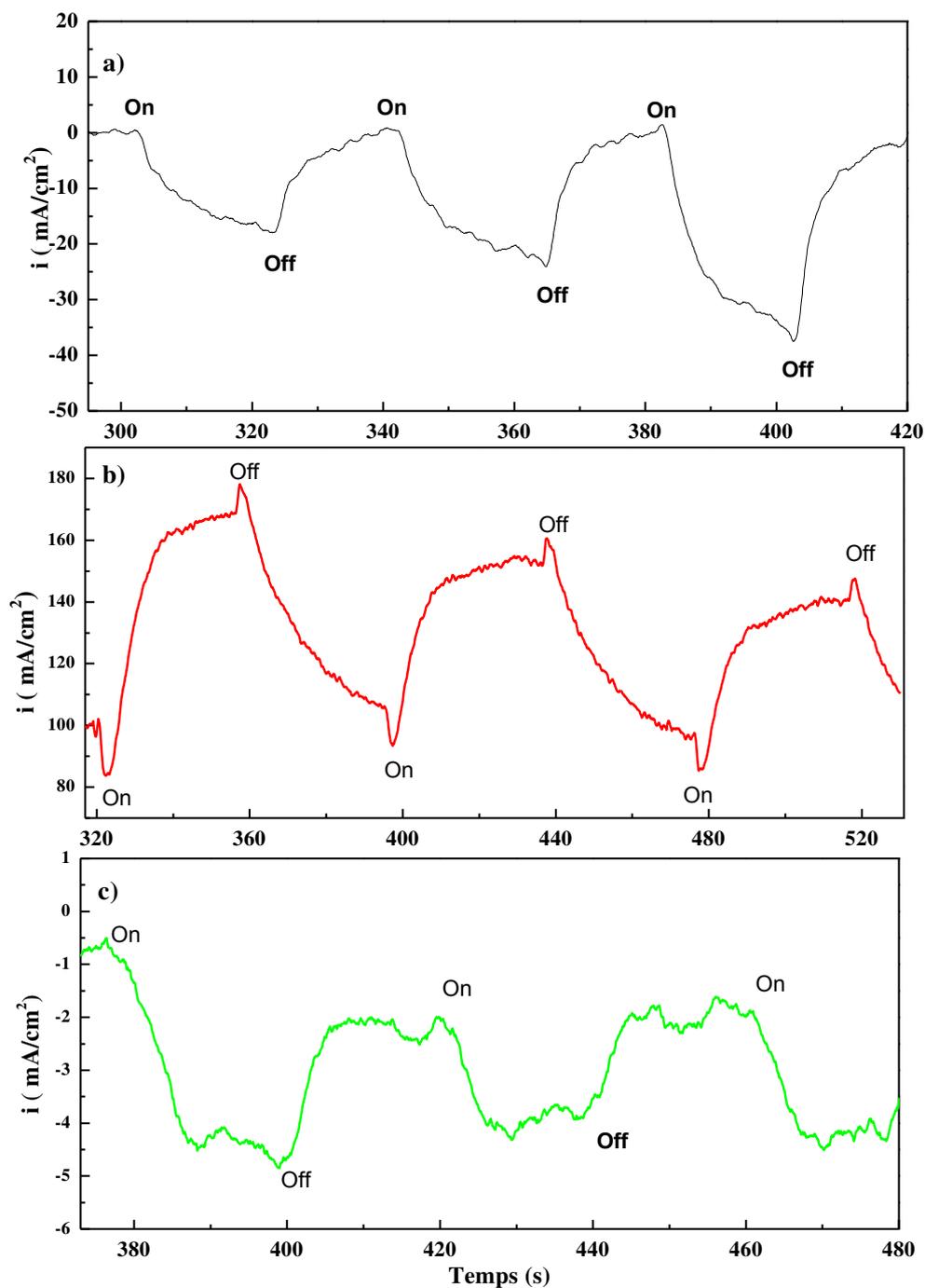


Figure III.15. Les courbes de réponse photocourant des films minces de PANI déposés par électrodéposition sur le substrat ITO à partir des trois bains différents de :a) HNO_3 (1 M), b) H_2SO_4 (1 M) et c) H_3PO_4 (1 M).

III.3 Conclusion

Ce chapitre est subdivisé en deux parties, dans la première partie nous nous sommes intéressés à l'électrosynthèse ainsi qu'à l'étude des propriétés électrochimiques et physicochimiques d'un polymère conducteur qui est la polyaniline (PANI). L'analyse par voltammétrie cyclique indique la présence de trois pics anodiques et cathodiques, caractéristiques des réactions d'oxydo-réduction du radical cation, Benzoquinone/hydroquinone et du diradical quinoïde (dications). Une attention particulière a été accordée à l'effet du potentiel appliqué sur le processus de nucléation et de croissance de la polyaniline à partir des différents bains à savoir : acide nitrique, acide sulfurique et l'acide phosphorique. En effet, l'étude du courant transitoire a montré que les courbes chronoampérométriques ont la même allure; une diminution de i_{max} avec une augmentation de t_{max} lorsque le potentiel appliqué augmente. Ce comportement est typique d'un processus de nucléation 2D contrôlée par la diffusion. D'après le modèle théorique de Bewick, la nucléation observée est de type progressif, suivie d'une croissance bidimensionnelle (2D). La caractérisation de nos dépôts par la spectroscopie IR montre la présence des groupements fonctionnels caractéristiques de la polyaniline à savoir : amine primaire, double liaison C=C aromatique et C-H aromatique,..... Cette caractérisation a été suivie par des mesures UV-Visible, les spectres de transmittance à une longueur d'onde de 200 à 900 nm de films minces PANI électrodéposés à partir de différents électrolytes supports. On voit sur cette figure que toutes les couches minces préparées présentaient une transmittance optique dans la région visible d'un bord d'absorption fondamentale très forte observée à environ 380 nm. Les films PANI présentent un bord d'absorption large à environ 400 nm et plus prononcés à environ 525 nm (indiqué par les flèches sur la figure), qui sont fortement dépendantes de la nature des acides électrolytes, ceci est confirmé par des mesures de photoluminescence (PL). Effectivement les mesures PL ont été utilisées pour sonder la présence de défauts natifs dans les films et, ensuite, leur structure et la qualité optique. Les spectres PL de films de PANI sont fortement influencés par la nature des électrolytes acides.

Les images de microscopie électronique à balayage (FE-SEM) à haute résolution des couches minces préparées par électropolymérisation de la polyaniline dans les différents électrolytes acides montrent une morphologie différente. Ceci met en évidence la croissance des noyaux du film de la PANI sur l'électrode d'ITO forme un granulaire compact, qui adhère fortement à la surface de l'électrode. Donc on peut voir que le film PANI est une couche granulaire avec une porosité élevée qui peut être attribuée à la vitesse de croissance élevée dans le cas d'utilisation d'un bain de H₂SO₄. Lorsque

l'électrolyte est remplacé par l'acide phosphorique, une microstructure granulaire compact apparaît également (voir figure xx). En changeant la nature du de l'électrolyte support l'électropolymérisation de l'aniline a changé de morphologie, puisqu'elle s'est révélée être plus compacte avec un aspect granulaire relativement plus petit.

Références

- [1] J. L. Camalet, J. C. Lacroix, S. Aeiyaich, P. C. Lacaze, *J. Electroanal. Chem.*, 445 (1998) 117.
- [2] D. Stilwell, S. M. Park, *J. Electrochem Soc.* 135 (1988) 2491.
- [3] T. Kabayashi, H. Yoneyama, H. Tamura, *J. Electroanal Chem.* 177 (1984) 293.
- [4] D. Stilwell, S. M. Park, *J. Electrochem Soc.*, 135 (1988) 2497.
- [5] E. Genies, M. Lapkowski, J. Penneau, *J. Electroanal Chem.* 249 (1988) 97.
- [6] Lj. D. Arsov, *J Solid State Electrochem.*, 2 (1998) 266.
- [7] D. Stilwell, S. M. Park, *J. Electrochem Soc.*, 135 (1988) 2254.
- [8] B. Yan, J. Yang, Y. Li, Y. Car, *Synth Met.*, 44 (1991) 189.
- [9] Lj. D. Arsov, W. Plieth, G. Kobmehl, *J Solid State Electrochem.*, 2 (1998) 355.
- [10] A. Bewick, M. Fleischmann, H. R. Thirsk, *Faraday Soc.* 58 (1962) 2200.
- [11] B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta.* 28 (1983) 879.
- [12] G. Gunawardena, G. Hills, T. Montengro, B. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.* 138 (1982) 225.
- [13] P. Chamelot, B. Lafage, P. Taxil, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1570.
- [14] K. Serrano, P. Taxil, *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999) 505.
- [15] A. A. Pasa, M. L. Munford, E. Voltolini, L. Seligman, M. Sardela, M. L. Sartorelli, *J. Electrochem. Soc.* 2000 (2001) 137.
- [16] M. L. Munford, M. L. Sartorelli, L. Seligman, A. A. Pasa, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) C274.
- [17] T. M. Manhabosco, G. Englert, I. L. Muller, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 5203.
- [18] A. Sahari, A. Azizi, G. Schmerber, M. Abes, J. P. Bucher, A. Dinia, *Catalysis. Today.* 113 (2006) 257.
- [19] A. Dolati, M. Sababi, E. Nouri, M. Ghorbani, *Mater. Chem. Phys.* 102 (2007) 118.
- [20] A. Radisic, J. G. Long, P. M. Hoffman, P. C. Searson, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) C41.
- [21] D. Grujicic, B. Pesic, *Electrochim. Acta.* 47 (2002) 2901.
- [22] L. O. S. Bulhoes, L. H. Mascaro, *J. Solid. State. Electrochem.*, 8 (2004) 238.
- [23] F. R. Bento, L. H. Mascaro, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 1752.
- [24] M. Gu, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 4443.
- [25] M. Kraljić, Z. Mandić, L. Duic, *Corrosion Science* 45 (2003) 181.

- [26] H. K. Hassan, N. F. Atta, A. Galal, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 11161.
- [27] S. K. Mondal, K. R. Prasad, N. Munichandraiah, *Synth. Met.* 148 (2005) 275.
- [28] A. Y. Obaid, E. H. El-Mossalamy, S. A. Al-Thabaiti, I. S. El-Hallag, A. A. Hermas, A. M. Asiri, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) 1003.
- [29] J. Laska, J. Widlarz, *Polymer* 46 (2005) 1485.
- [30] S. K. Shukla, A. Bharadvaja, A. Tiwari, G. K. Parashar, G. C. Dubey, *Adv. Mat. Lett.* 1 (2010) 129.
- [31] Rohini R. Kharade, Pallavi B. Patil, Kishor V. Khot, Vishvnath B. Ghanwat, Vijay V. Kondalkar, Chaitali S. Bagade, N. D. Desai, R. M. Mane, P. N. Bhosale. *Macromol. Symp.* (7) (2016) 362.
- [32] J. Laska, J. Widlarz, *Polymer* 46 (2005) 1485.
- [33] S. K. Shukla, A. Bharadvaja, A. Tiwari, G. K. Parashar, G. C. Dubey, *Adv. Mat. Lett.* 1 (2010) 129.
- [34] S. K. Mondal, K. R. Prasad, N. Munichandraiah, *Synth. Met.* 148 (2005) 275.
- [35] A. Nautiyal, S. Parida, *Prog. Org. Coat.* 94 (2016) 28.
- [36] E. C. Gomes, M. A. S. Oliveira, *Am. J. Polym. Sci.* 2 (2012) 5.
- [37] M. Cochet, G. Louarn, S. Quillard, J. P. Buisson, S. Lefrant, *J. Raman Spectrosc.* 31 (2000) 1041.

Chapitre IV

Electrodéposition et caractérisations de composite
PANI/ZnO

Dans ce chapitre nous allons exposer et interpréter l'essentiel de nos résultats expérimentaux concernant les dépôts de ZnO/ITO et PANI/ZnO/ITO. La caractérisation de nos dépôts a été menée par différentes méthodes électrochimiques, telle que la voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie. Après cette étude *in-situ*, nous allons imager la morphologie des dépôts obtenues par la microscopie à force Atomique (AFM), ainsi que les propriétés optiques par la spectroscopie UV.

IV.1 Synthèse et caractérisations des nanostructures de ZnO

IV.1.1 Voltammétrie cyclique

Une étude préliminaire menée par la voltampérométrie cyclique a été consacrée au comportement électrochimique de notre substrat ITO. En effet, la figure IV.1 présente un voltampérogramme d'ITO immergé dans un bain électrolytique qui contient seulement 1 M de KNO_3 (électrolyte support) à une vitesse de balayage de 50 mV/s et à une température de bain de 75 °C, dans un domaine de potentiel allant de 0.2 à -1.3 V/ECS. Cette figure montre un pic de réduction à un potentiel de - 0.78 V/ECS correspond à la réduction des ions nitrates présentes dans l'électrolyte support en ions nitrites selon la réaction IV.1. Ce pic est suivi d'une augmentation brutale du courant cathodique relative à la réduction des protons en libérant l'hydrogène réaction IV.2 [1]. Lors de balayage retour, aucun pic anodique ou aucune réaction est observée ce qui indique l'irréversibilité de la réduction des ions nitrates [2].



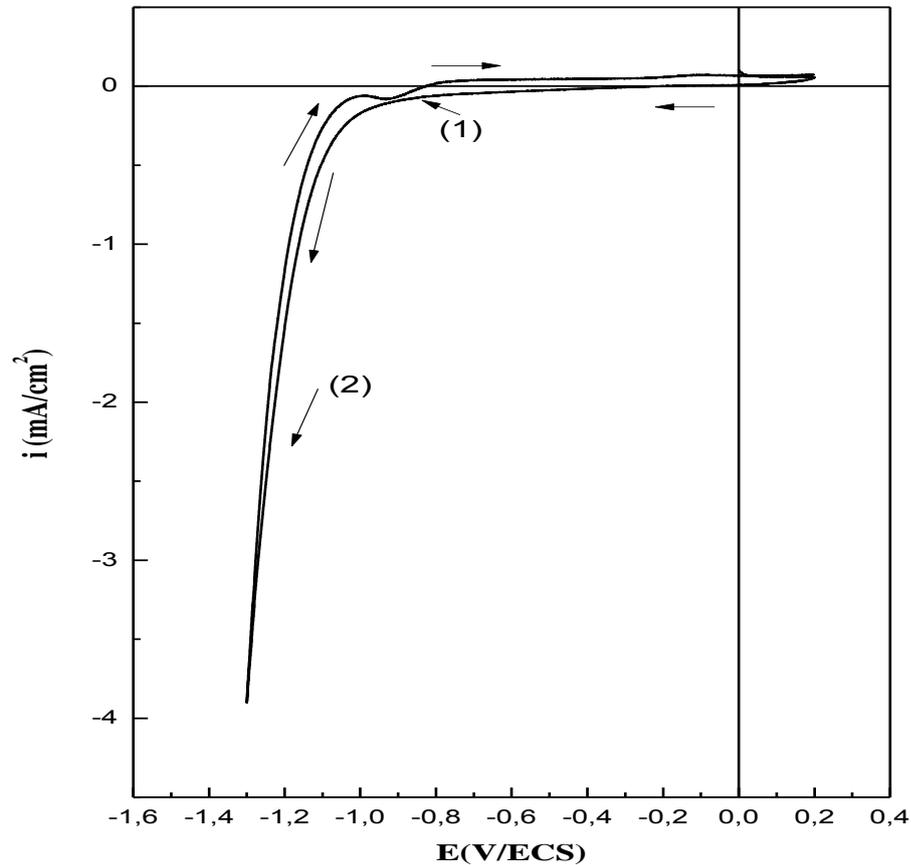
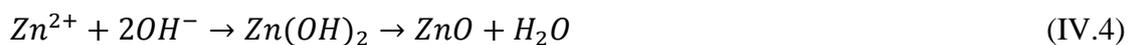


Figure IV.1. Voltampérogramme du substrat ITO plongé dans l'électrolyte Support (1M KNO_3) à une vitesse de balayage $V_b = 50$ mV/s.

Le voltamogramme cyclique d'ITO plongé dans le bain électrolytique contenant seulement l'électrolyte support et les ions de Zn^{2+} à un $pH \approx 6$ est réalisées dans les conditions précédentes est montré sur la figure IV.2. Lors du balayage cathodique (aller), la courbe conserve la même allure que celle de l'électrolyte support avec apparition d'un autre pic plus intense à $E = -0.90$ V, $i = -0.42$ mA/cm² qui est dû à la réduction des ions Zn^{2+} en Zn métallique selon la réaction IV.3. Au balayage retour un petit pic anodique est observé correspond à la dissolution de zinc métallique formé lors de balayage aller.

Les ions hydroxyles (OH^-) formés lors de la réduction des nitrates réagissent chimiquement avec les ions Zn^{2+} présentes en solution électrolytique pour former l'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$. L'élévation de la température du bain à 75 °C facilite la décomposition des hydroxydes de zinc en formant un dépôt d'oxyde de zinc sur le substrat d'ITO et en libérant une molécule d'eau (réaction IV.4).



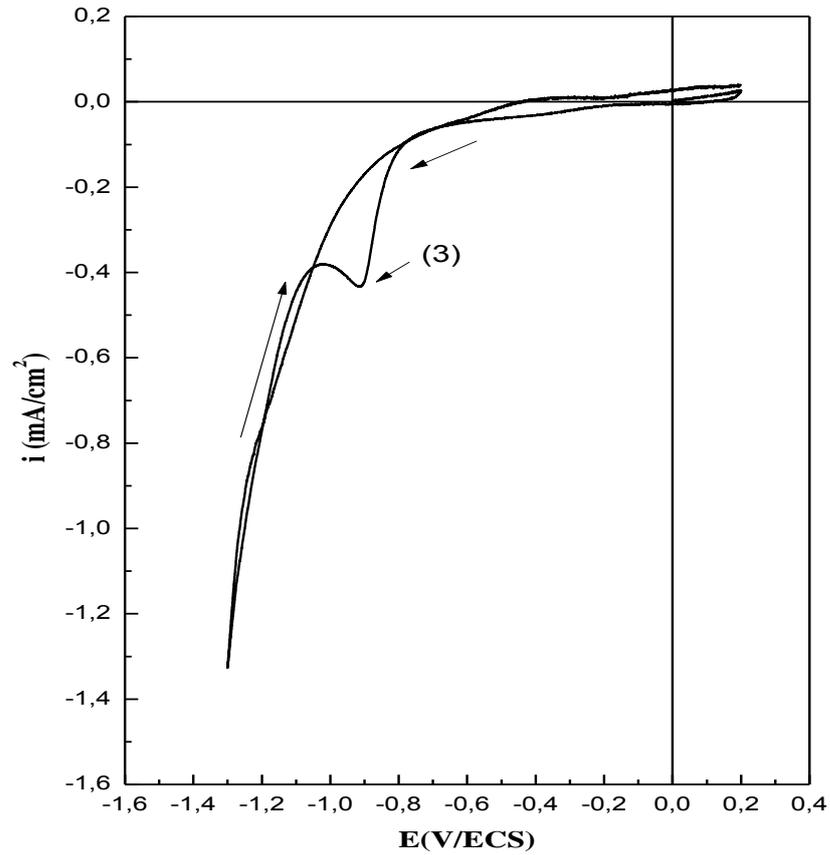


Figure IV.2. Voltampérogramme du substrat d'ITO plongé dans l'électrolyte 1 M KNO_3 et 0.1 M $Zn(NO_3)_2$ à une vitesse de balayage $V_b = 50$ mV/s.

IV. 1.2 Chronoampérométrie

Les dépôts ont été réalisés par la chronoampérométrie à un potentiel fixe $E = -1.3$ V mais à différents temps de dépôts, 50, 100 et 150 s à une température de 75 °C. La figure IV.3 représente les chronoampérométries du ZnO/ITO.

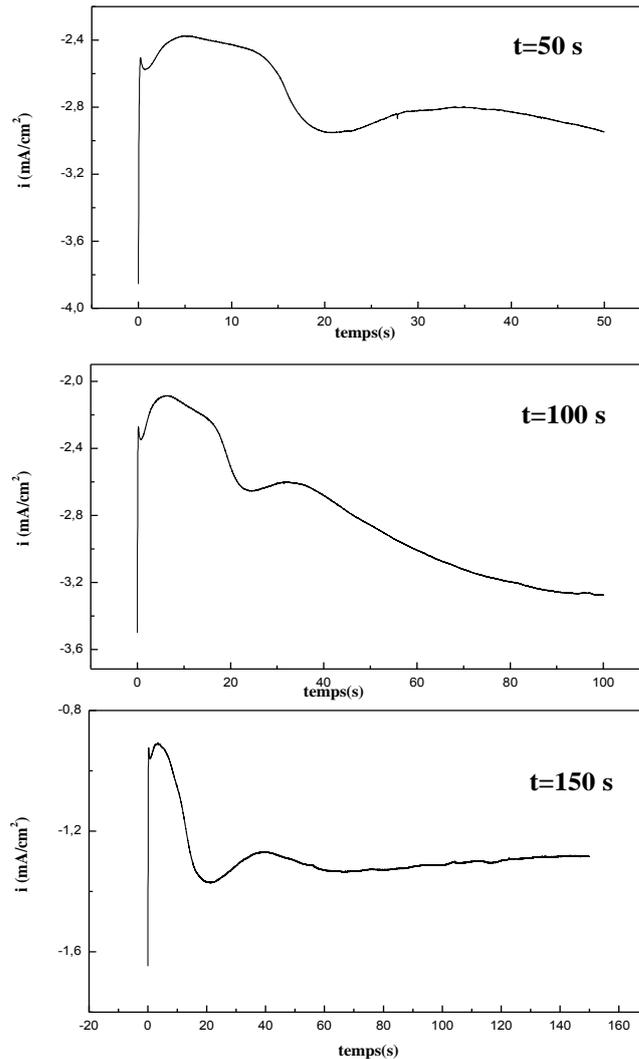


Figure IV.3. Chronoampérogrammes de la déposition de ZnO sur la surface d'ITO à différentes temps.

Chaque courbe débute par un pic du courant capacitif, provenant de la charge de la double couche électrique et la formation des premiers germes de nucléation [3]. Ces germes se forment sur les sites actifs de la surface, appelés encore les centres de nucléation. Puis le courant croît jusqu'à un maximum i_{max} pendant un temps égale à t_{max} , du fait de l'augmentation du nombre des germes et la croissance individuelle de chaque germe (formation d'une nouvelle phase) [4]. L'allure de ces courbes est une réponse typique du courant transitoire d'un processus électrochimique de nucléation-croissance sous contrôle diffusionnel [5, 6].

IV.1.3 Quantité de charge consommée

L'analyse de la réponse $I = f(t)$ enregistrée au cours d'une déposition de ZnO permet de calculer par intégration la quantité de charges (Q) qui traverse la cellule et éventuellement la masse de ZnO où l'épaisseur de la couche déposée.

$$Q = \int_0^t i dt \quad (IV.5)$$

D'après la loi de Faraday, la quantité de charge s'exprime par :

$$Q = nzF \quad (IV.6)$$

z : nombre d'électrons échangés pour la réaction considérée (pour le cas de ZnO $n=2$)

n : nombre de moles déposés au cours de la réaction,

F : constante de Faraday ($F= 96500$).

Le paramètre n peut également s'écrire de la manière suivante :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{\rho V}{M} = \frac{\rho A e}{M} \quad (IV.7)$$

Où :

m : masse déposée (g),

M : masse molaire ($M_{ZnO}=81 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$),

ρ : masse volumique ($\rho =5,675 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$),

V : volume déposé (cm^3),

A : surface de déposition ($A =1 \text{ cm}^2$),

e : épaisseur du dépôt (cm),

À partir des équations IV.7 et IV.8 on obtient :

$$Q = \frac{z\rho A F e}{M} \quad (IV.8)$$

Donc on peut calculer la masse et l'épaisseur de ZnO déposé sur substrat d'ITO à partir de deux équations suivantes :

$$m = \frac{QM}{zF} \quad (IV.9)$$

$$e = \frac{QM}{\rho A z F} \quad (IV.10)$$

La quantité de charge extraite à partir de l'intégration des courbes courant-temps des chronoamperogrammes et les paramètres expérimentaux calculés par l'utilisation de la loi de Faraday sont regroupés dans le tableau IV.1 pour différents temps de déposition. Il est à noter que ces équations sont valables en supposant un rendement faradique de 100 % pour la réaction de réduction, c'est-à-dire on néglige l'apport de quantité de charge qui sert à la réaction de réduction des ions H^+ .

Tableau IV.1 : Paramètres extraits des chronopotentiogrammes.

Temps (s)	Q (mC/cm ²)	m10 ⁻² (g)	E (nm)
50	136.8	5.7	101
100	281.0	11.7	207
150	758.1	31.8	607

IV.1.4 Mesures de Mott-Schottky (M-S)

L'analyse de Mott-Schottky est l'une des méthodes utilisées pour étudier l'interface électrolytique des semi-conducteurs, elle fournit des informations sur la densité des donneurs ou d'accepteurs (N_D , N_A) ainsi que le potentiel de la bande plate (E_{fb}). Elle est basée sur la mesure de la capacité de la charge d'espace de la couche semi-conductrice en fonction du potentiel (C^{-2} vs. E) selon la relation suivante [7]:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 N_D e} \left[(E - E_{fb}) - \frac{kT}{e} \right] \quad \text{pour un semi-conducteur} \quad (\text{IV.11})$$

C : la capacité de charge d'espace dans le semi-conducteur,

e : la charge d'électrons,

(N_A , N_D) : la concentration en accepteur et donneur de semi-conducteurs de type p et de type n, respectivement,

ϵ_0 : la permittivité du vide,

ϵ : la constante diélectrique,

k : la constante de Boltzmann,

T : la température absolue,

E : le potentiel appliqué,

E_{fb} : le potentiel de la bande plate.

Dans ce cas des lignes droites sont usuellement rencontrées et donc il est évident d'assumer que la capacité de l'interface est dominée par celle du semi-conducteur. En plus plusieurs considérations sont prises en compte dans la définition des quantités impliquées dans l'équation (IV.11) par exemple:

- 1) l'électrolyte et les phases semi-conductrices ont une résistance nulle,
- 2) aucun état de surface n'est présent,
- 3) les couches interraciales telles que la couche de Helmholtz sont absentes,
- 4) la constante diélectrique ϵ est indépendante de la fréquence,

- 5) un seul type de défaut électronique localisé est présent, à savoir un donneur complètement ionisé (pour le type n) ou un accepteur (pour le type p),
- 6) la distribution spatiale de ces défauts est homogène,
- 7) l'interface est parfaitement plane et infiniment bidimensionnelle ... [8]

Expérimentalement, les états de surface peuvent servir d'intermédiaires soit entre l'échange de charge à l'interface [9], ou bien montrent la chute de tension à travers la couche de Helmholtz ou des contacts [10]. Il est donc difficile de remplir toutes les conditions énumérées ci-dessus, ce qui conduit à une valeur d'écart des porteurs de la concentration N_D estimée dans l'intervalle du potentiel attendu de la bande plate. Pour les dépôts, nous avons appliqué la relation de Mott-Schottky, qui est couramment utilisée pour les condensateurs plans, afin de déterminer la densité de porteurs de charge N_D , le potentiel de bande plate E_{bp} , et l'épaisseur de la zone de charge d'espace (W) à l'interface ZnO/électrolyte. La figure IV.4 présente les courbes de Mott-Schottky des nanostructures de ZnO obtenues à différents temps dans un électrolyte support de 1 M KNO_3 ; la fréquence et l'amplitude sont fixées à 0.2 KHz et 10 mV/ECS, respectivement. Il est clair que la pente de la partie linéaire des courbes de la capacitance en fonction du potentiel appliqué dans la zone de déplétion est positive, ceci indique bien que tous les échantillons sont des semi-conducteurs de type n. L'origine de la conductivité de type n dans l'échantillon de ZnO non dopé est probablement due aux défauts d'origine (native) tels que le zinc interstitiel (Zn_i) et/ou les lacunes d'oxygène (V_o) [6, 11].

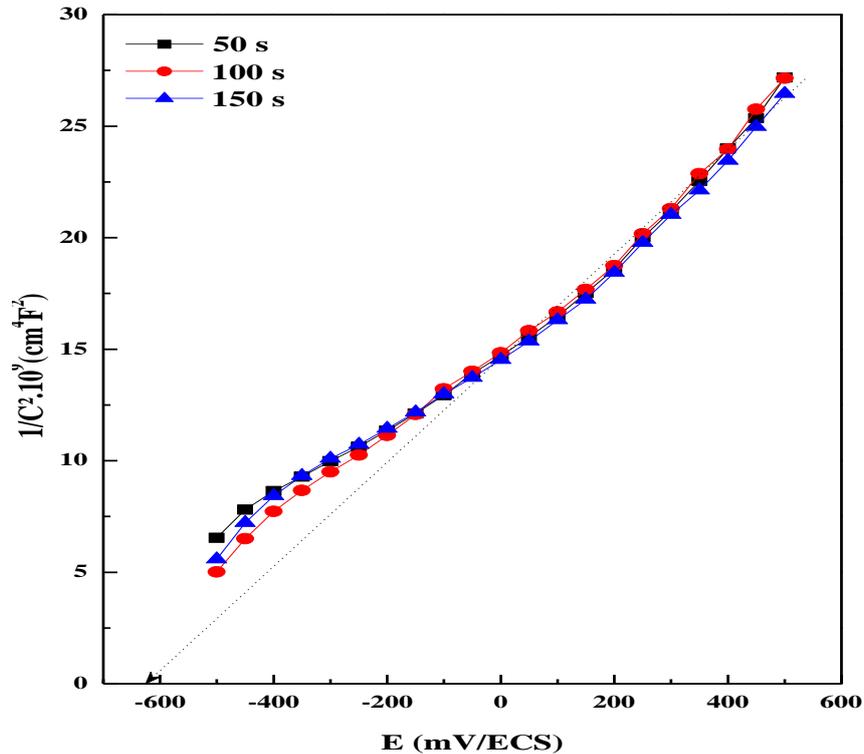


Figure IV.4. Courbes de Mott-Schottky des nanostructures de ZnO électrodéposées à différentes temps sur ITO en contact avec une solution aqueuse de 1 M KNO_3 pour une fréquence de 0.2 kHz.

IV.1.5 Caractérisations optiques par spectroscopie Ultra-Violet Visible (UV-Vis)

La caractérisation optique a été réalisée avec un spectrophotomètre type UV-1800 de marque SHIMADZU. L'exploitation des différents spectres nous permet de calculer le gap optique. Effectivement, sur la figure IV.5 est présentés les spectres de transmission, dans la gamme de 300 à 800 nm, pour des dépôts ZnO élaborés à différentes temps de déposition, dans une solution $[KNO_3]=1M$, $[Zn(NO_3)_2]=0.1M$, et $E = -1.3$ V/ECS.

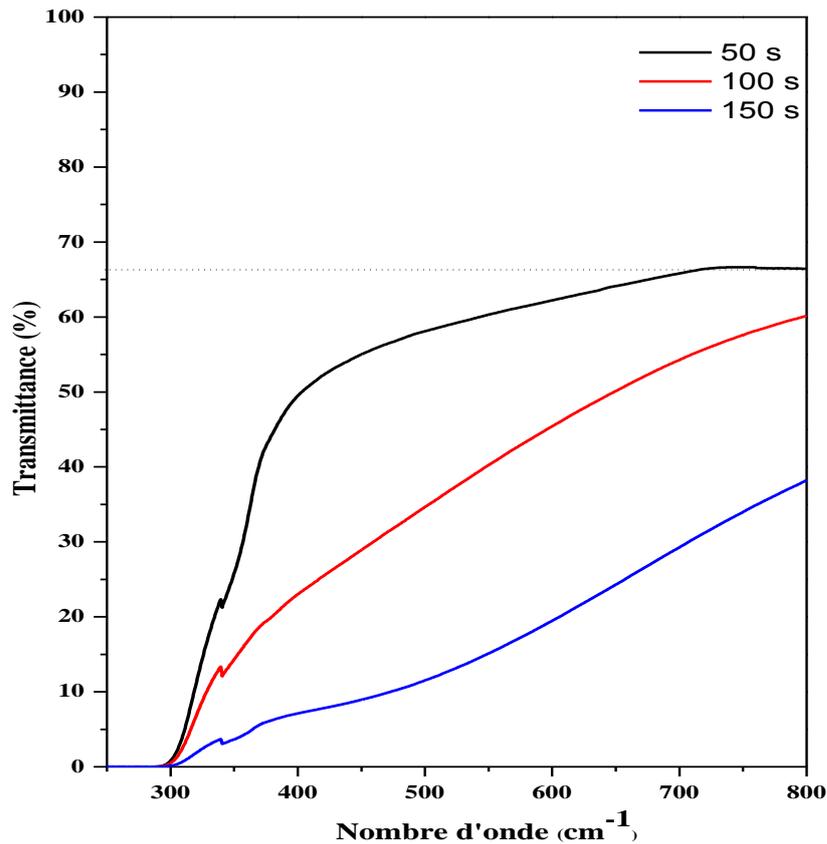


Figure IV.5. Courbes de la transmission optique de ZnO électrodéposés à différents temps de déposition à $E = -1.3$ V.

Bien que l'allure générale des spectres soit identique, la transmission optique des dépôts augmente avec diminution du temps. Une forte chute de la transmission est observée aux alentours de ~ 350 nm. Cela indique que les nanostructures du ZnO absorbent la lumière à des longueurs d'onde inférieures à cette valeur qui est proche du gap du ZnO à température ambiante [12]. Une région de forte transparence située dans le visible entre 400 et 650 nm a été observée. La valeur de la transmission est de l'ordre de 30 à 65 %.

L'énergie de gap des nanostructures du ZnO a été déterminée par extrapolation à partir du tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$. Les énergies de gap du ZnO déposé à différents temps de déposition sont représentées sur la figure IV.6.

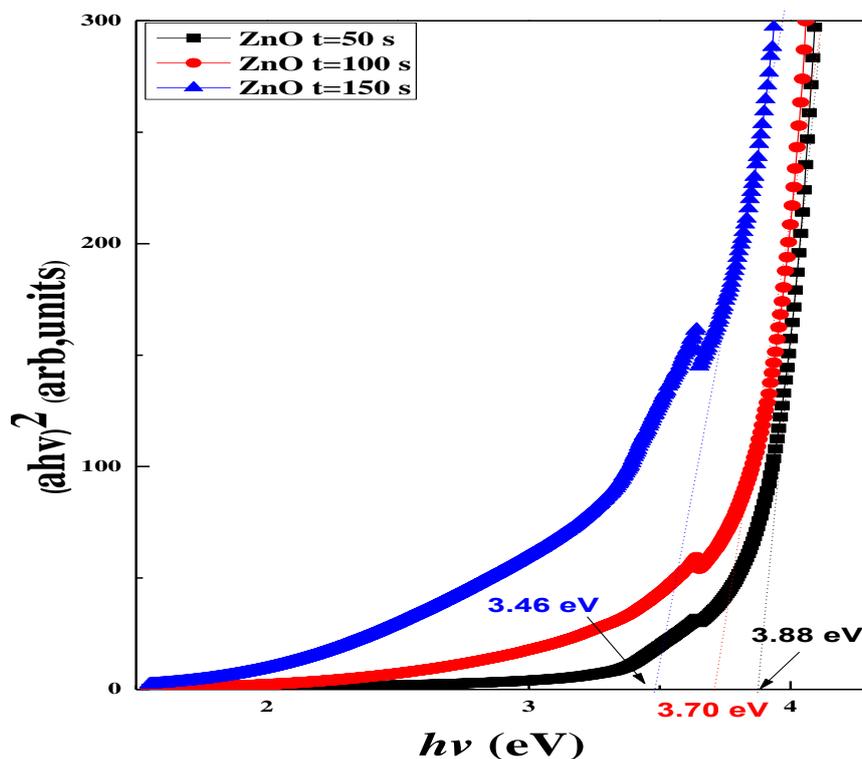


Figure IV.6. Variation de $(ahv)^2$ en fonction de hv du ZnO déposé à différents temps de déposition.

On constate que l'énergie de gap optique de ZnO est légèrement augmenté avec la diminution du temps de dépôt jusqu'à la valeur maximale $E_g = 3.88$ eV pour un dépôt à $t = 50$ s. Les transmissions et les énergies de gap de ZnO déposés à différentes temps sont représentées sur le tableau ci-dessus (Tableau VI.2)

Tableau IV.2: Evolution des paramètres optiques de ZnO électrodéposé à différentes temps de déposition.

Temps (s)	Transmission (%)	Energie de gap (eV)
50	66	3.88
100	60	3.70
150	38	3.46

IV.1.6 Caractérisations morphologiques par microscopie à force atomique

Une étude plus fine de la morphologie des électrodépôts du ZnO a été réalisée par microscopie à force atomique (AFM). Trois films ont été élaborés à différents temps, à potentiel imposé fixe ($E_{\text{imposé}} = -1,3$ V/ECS). Cette technique permet de

visualiser la surface des couches ZnO, mais de manière quantitative, c'est-à-dire que l'on peut obtenir la valeur moyenne RMS (Root Mean Square) de la rugosité de surface de ces couches. Cette valeur RMS est en fait la moyenne géométrique des hauteurs de tous les points de la surface balayée par la sonde. La figure III.7 montre des images AFM en 2D et 3D et les mesures de la rugosité des couches de ZnO électrodeposé à différents temps de dépôt 50, 100 et $t=150$ s. La rugosité RMS dépôts est de 48.05, 61.10 et 75.32 nm pour des temps de déposition de 50, 100 et 150 s, respectivement.

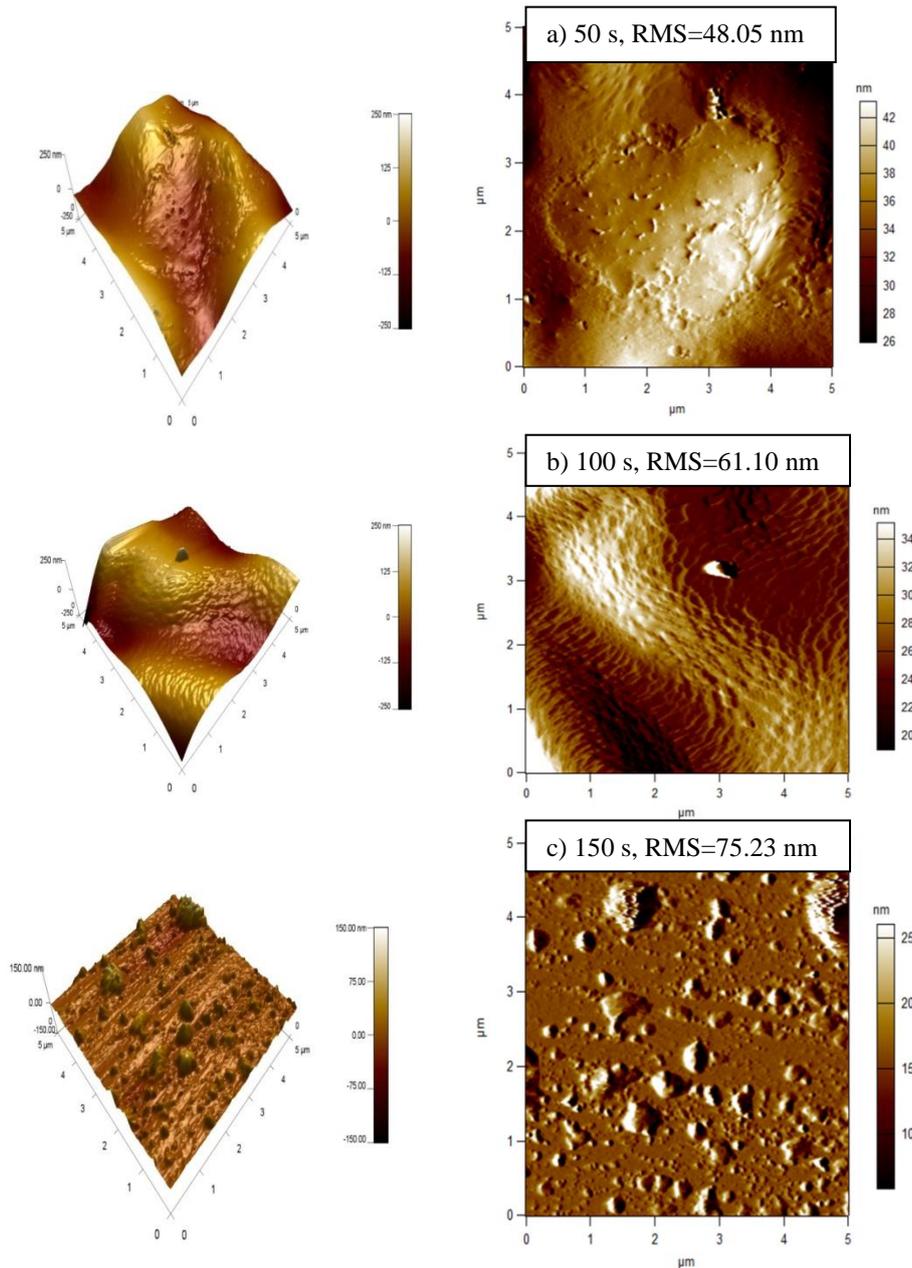


Figure IV.7. Images AFM en 2D et en 3D de ZnO électrodeposé sur ITO à différents temps de déposition : a) $t=50$, b) $t=100$ s et c) $t=150$ s.

VI.1.7 Caractérisation structurale

Pour confirmer la déposition de ZnO sur l'ITO, une analyse structurale par diffraction de rayon X s'est avérée nécessaire. Effectivement, la figure VI.8 présente le diffractogramme DRX réalisé sur un dépôt de ZnO obtenue pendant $t=50$ s.

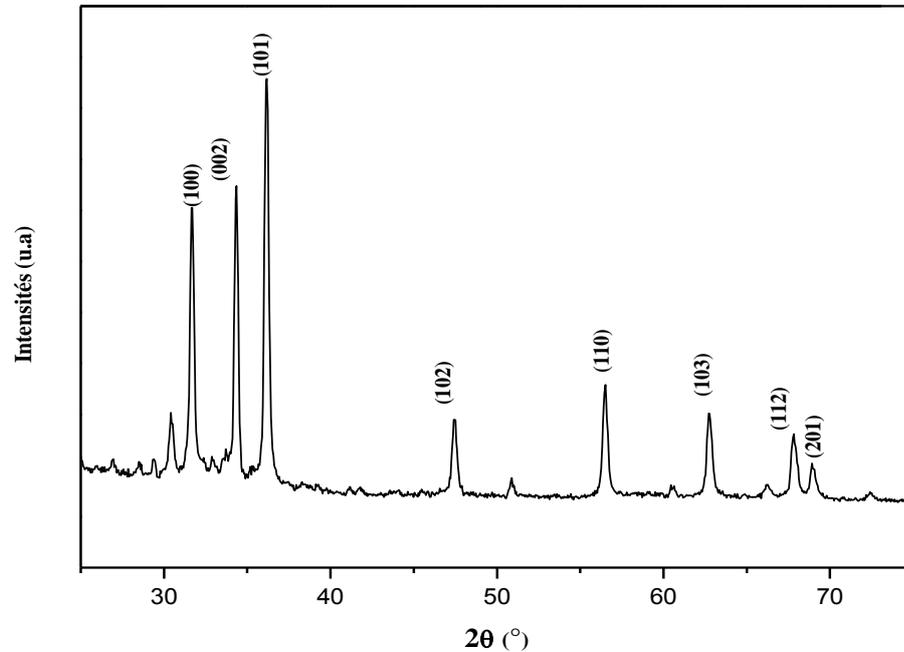


Figure VI.8. Diffractogrammes de rayons X pour les dépôts du ZnO obtenus sur l'ITO à $t=50$ s.

L'observation de l'ensemble des pics de diffraction du diffractogramme indique que les nanostructures du ZnO cristallisent selon la phase hexagonale compacte (Wurtzite). Tous les pics sont en accord avec la structure typique de wurtzite (fiche JDPDS n° 36-1451). Aucune autre phase n'a été détectée (pas de phases impures). La présence des raies fines avec des largeurs à mi-hauteur faibles indiquent que les films de ZnO obtenus sont constitués des grains très larges avec une grande cristallinité [13]. Ce diagramme de diffraction révèle la présence des principaux pics de la structure hexagonale de ZnO à savoir les familles de plan (100), (002) et (101).

IV. 2 Elaboration et caractérisations des couches minces de composite PANI/ZnO

IV. 2. 1 Voltammétrie cyclique

Le voltamogramme cyclique représenté sur la figure IV.9 met en évidence le comportement électrochimique au cours du dépôt électrolytique de la PANI, sur une surface ZnO/ITO dans une solution de H₂SO₄ (1 M) et l'aniline (0.1 M), dans un domaine de potentiels compris entre 1.2 et -0.2 V avec une vitesse de balayage $V_b=50$ mV/s.

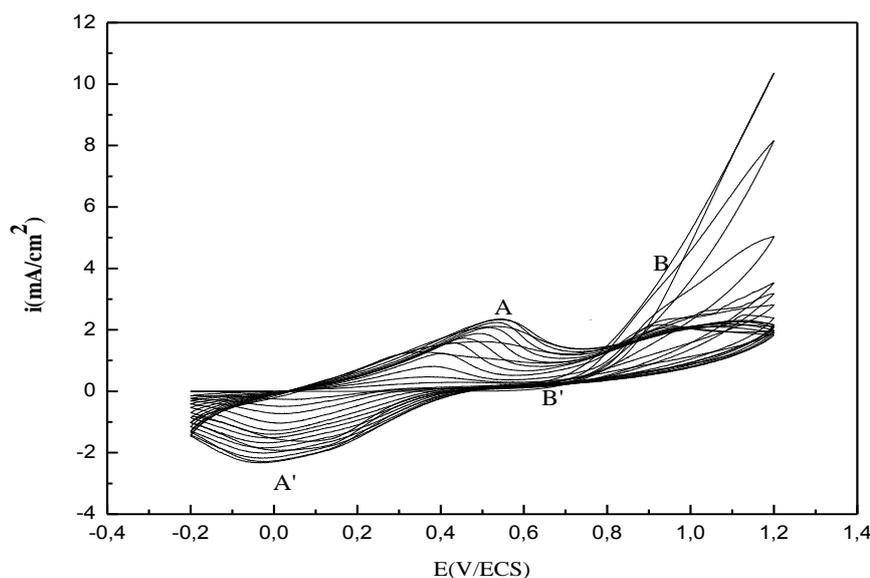


Figure VI.9. Voltampérogramme du substrat ZnO/ITO plongé dans l'électrolyte support 1M de H₂SO₄ avec 0.1 M d'aniline à une vitesse de balayage $V_b = 50$ mV/s.

Nous avons observé au cours de notre expérience un dépôt verdâtre d'un film de PANI à la surface de l'électrode de travail dont la consistance augmente avec le nombre de cycles. Cette croissance se traduit par une augmentation des pics d'oxydoréduction observés sur les voltamogrammes, ceci est accompagné d'un léger déplacement des potentiels redox benzoquinone/hydroquinone. Cette augmentation des courants des pics indique qu'un film de polymère ou de matériau composite est entrainé de se former sur la surface de l'électrode. Comme le montre dans la figure IV.8, deux paires de pics redox ont été observées A/A', et B/B'. Les deux paires de pics A/A' et B/B' sont associées au redox des molécules PANI dans son état Benzoquinone à son état hydroquinone et la semi-quinone (cation ou polaron) en imine quinone (Diradical, dications ou bipolaron), respectivement. [14].

IV.2.2 Mesures de Mott-Schottky

La figure IV.10 présente les courbes de Mott-Schottky des nanocomposites de PANI/ZnO obtenues à différents temps dans un électrolyte support de 1M NaNO₃; la fréquence et l'amplitude sont fixées à 0.2 kHz et 10 mV/ECS, respectivement. Il est clair que la pente de la partie linéaire des courbes de la capacitance en fonction du potentiel appliqué dans la zone de déplétion est négative, ceci indique bien que tous les échantillons sont des semi-conducteurs de type p.

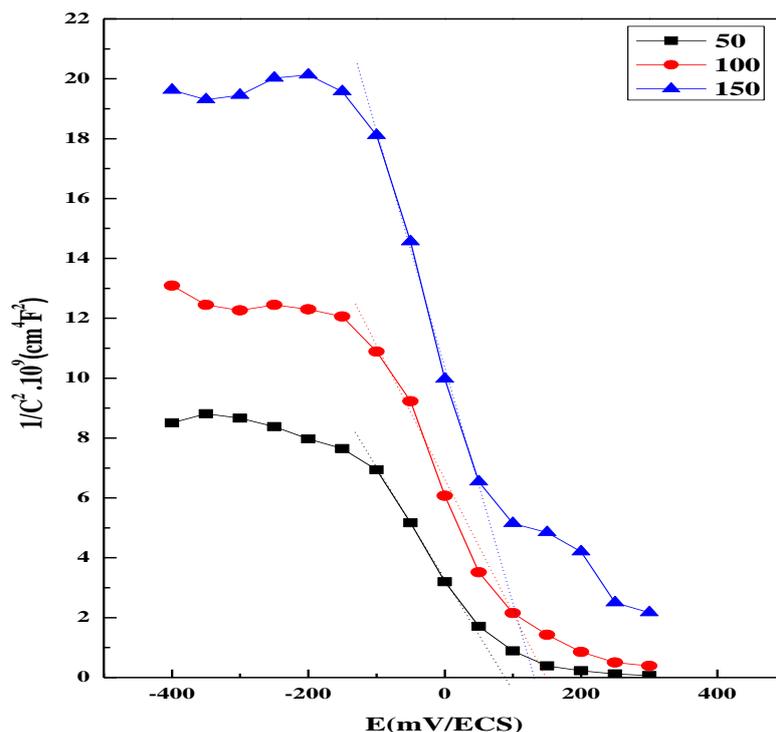


Figure VI.10. Courbes de Mott-Schottky des nanocomposites PANI/ZnO électrodéposés à différents temps, sur l'ITO en contact avec une solution aqueuse de 1 M H₂SO₄ pour une fréquence de 0.2 kHz.

IV.2.3 Caractérisations optiques

IV.2.3.1 Caractérisations optiques par UV-Vis

Les spectres de transmission UV-visible des films de matériau composite PANI/ZnO enregistrés dans un domaine compris entre 300 et 800 nm sont présentés sur la figure VI.11. Le spectre de film PANI/ZnO montre deux bandes l'une à 350, et l'autre à 400 nm, caractéristiques de la transition $\pi-\pi^*$ des groupements benzenoides et quinoides de PANI, respectivement. La bande d'absorption de ZnO à 350 nm chevauche avec la bande d'absorption de PANI à la même valeur de longueur d'onde pour les composites PANI/ZnO.

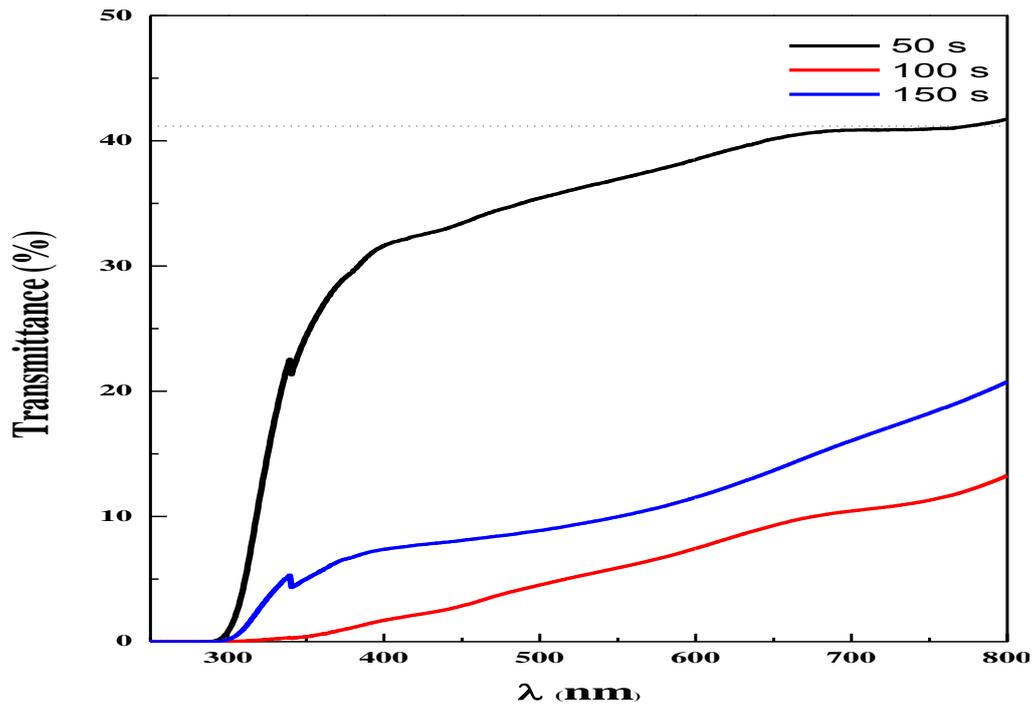


Figure IV.11. Transmissions optiques des composites de PANI/ZnO.

Les courbes caractéristiques de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ ont été tracées dans la figure IV.11, où α est le coefficient d'absorption et $h\nu$ est l'énergie de photon. La valeur du gap optique E_g est déterminée en extrapolant la partie linéaire de la courbe de $(\alpha h\nu)^2$ vers l'axe (x) jusqu'à $(\alpha h\nu)^2=0$, comme s'est indiqué sur la figure IV.12.

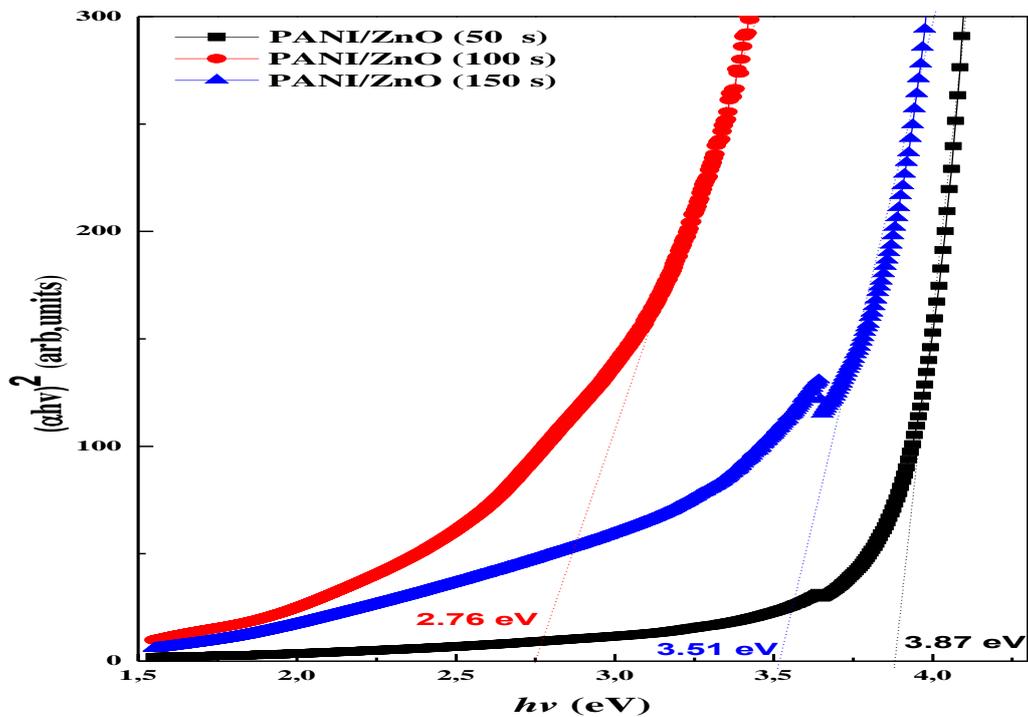


Figure IV.12. Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ des composite de PANI/ZnO.

On constate que l'énergie de gap du ZnO seul est relativement supérieure à celle de PANI/ZnO, cette variation des valeurs d'énergie de gap confirme l'électropolymérisation du PANI sur ZnO. Les transmissions et les énergies de gap de PANI /ZnO déposés à différentes temps sont représentées dans le tableau IV.3.

Tableau IV. 3: Evolution des paramètres optiques des composites de PANI/ZnO sur ITO à différentes temps de déposition.

Temps (s)	Transmission (%)	Energie de gap (eV)
50	41	3.87
100	30	2.78
150	14	3.61

IV.2.3.2 Caractérisations optiques par Infra Rouge (IR)

Le spectre infrarouge de matériau composite PANI+ZnO synthétisée dans le bain précédent est présenté sur la figure IV.13. Les bandes d'absorption correspondantes sont rassemblées sur le tableau IV.4.

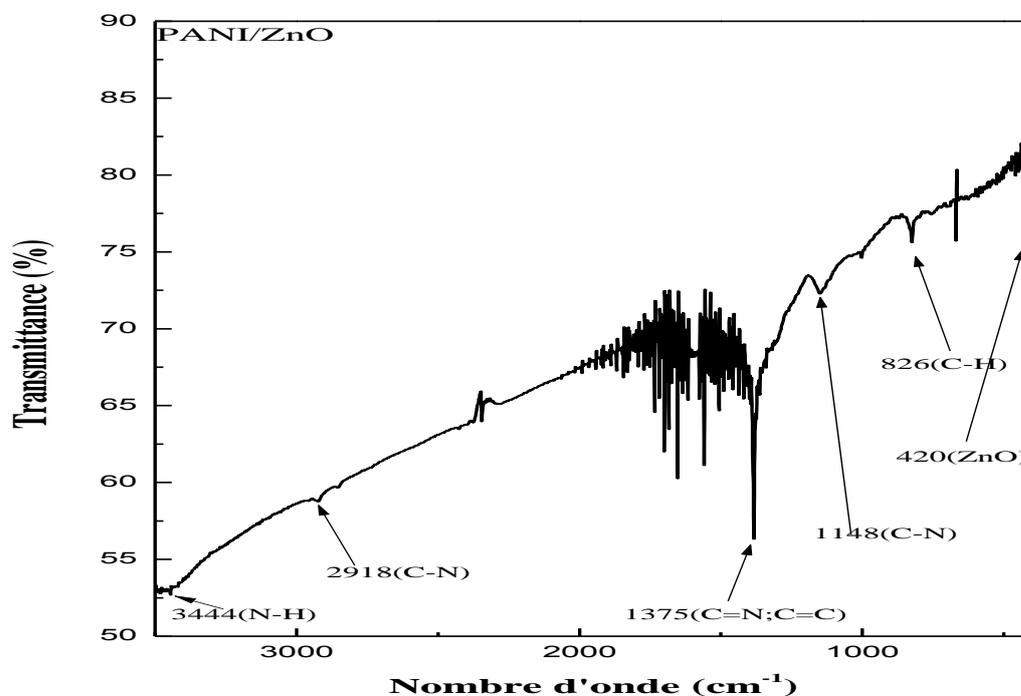


Figure IV.13. Spectre infrarouge de la pastille de PANI/ZnO

On prélève du spectre IR du composé PANI/ZnO les absorptions de la vibration d'élongation caractéristique des groupements fonctionnelles à savoir le N-H (3444 cm^{-1}) du groupement amine primaire ; celui à 2918 cm^{-1} pourrait être attribué à un C-N de l'amine aromatique secondaire, et celle à 1375 cm^{-1} sont attribués aux modes de vibration des liaisons C=N et de C=C pour le quinoid et benzénoïdique, respectivement. Les crêtes observés à 1143 cm^{-1} correspondent bien au groupement C-N (-N-benzénoïdique-N -) [15,16]. Par contre, la bande à 826 cm^{-1} est attribuée à une C-H aromatique se pliant hors du plan. La bande à 420 cm^{-1} est due à l'oxyde de zinc [17].

Tableau IV.4: Principales bandes d'absorption IR du composé PANI/ZnO.

Fonction	Bonde d'absorption (cm^{-1})	Intensité
$\gamma_{\text{N-H}}$	3444	Faible
$\gamma_{\text{C-N}}$	2918	Faible
$\gamma_{\text{C=N}}$ et $\gamma_{\text{C=C}}$	1375	Forte
$\gamma_{\text{C-N}}$	1143	Faible
$\gamma_{\text{C-H}}$ (hors du plan)	826	Faible
ZnO	420	Moyenne

IV.2.4 Caractérisations morphologiques par AFM

La figure IV.14 montre des images AFM en 2D et 3D et les mesures de la rugosité des composites PANI/ ZnO déposés sur des substrats en verre. Ces images révèlent que les couches élaborées sont homogènes avec une structure différente avec les couches de ZnO/ITO. La rugosité des dépôts varie en fonction du temps de déposition. Effectivement, la rugosité passe de $123,30\text{ nm}$ pour $t=50\text{ s}$ à une $\text{RMS}=205,61\text{ nm}$ pour un temps de dépôt de 150 s .

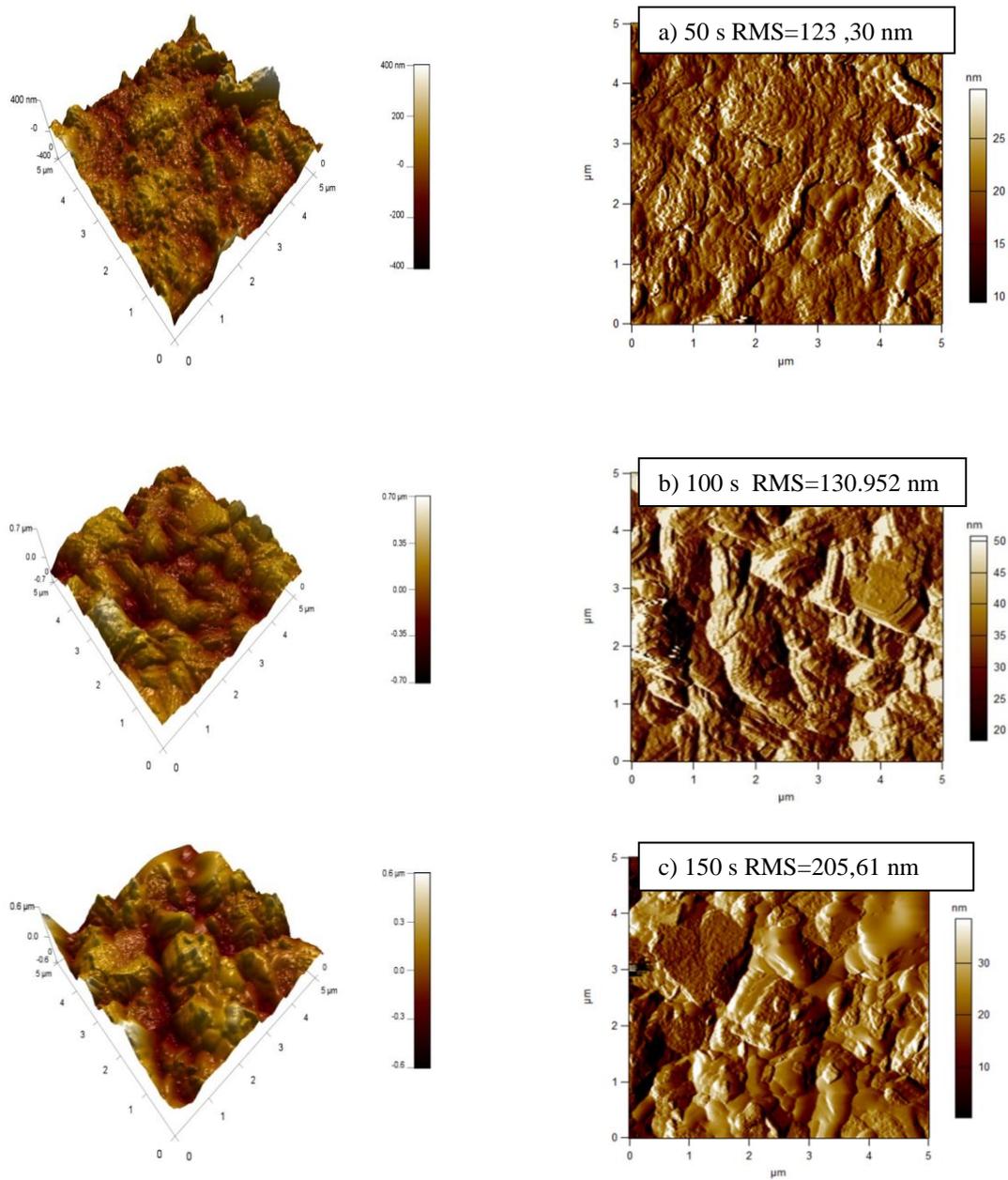


Figure IV.14. Images AFM 2D et 3D de PANI/ZnO : a) $t=50$, b) $t=100$ s et c) $t=150$ s

IV.3 Conclusion

Le quatrième chapitre a été consacré à l'élaboration des films de ZnO/ITO et de composite PANI/ZnO.

- L'étude électrochimique par voltamétrie cyclique on a observé des pics plus intense à ($E = -0.90V$, $i = -0.42 \text{ mA/cm}^2$) du à la réduction des ions Zn^{2+} en Zn métallique. Au balayage retour un petit pic anodique est observé correspond à la dissolution de zinc métallique formé lors de balayage aller. Les ions hydroxydes (OH^-) formés lors de la réduction des nitrates réagissent chimiquement avec les ions Zn^{2+} présentes en solution électrolytique pour former l'hydroxyde de zinc ($Zn(OH)_2$). L'élévation de la température du bain à 75° facilite la décomposition des hydroxydes de zinc en formant un dépôt d'oxyde de zinc sur le substrat d'ITO et en libérant une molécule d'eau.

- L'étude des propriétés optiques des dépôts par spectroscopie UV-VIS, indique que la transmission optique des dépôts augmente avec la diminution du temps. Il est maximal dans le visible (de l'ordre de 30 à 65 %) est d'accord avec les valeurs des épaisseurs calculés à partir de la loi de Faraday. Les énergies de gap du ZnO déposé à différentes temps sont déterminées à partir des courbes $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$, ces énergies comprises entre 3.88 et 3.46 eV.

- Les images obtenues par microscope à force atomique révèlent que les couches élaborées sont homogènes avec une structure granulaire. Les gains sont aléatoirement répartis sur toute la surface des échantillons. Les surfaces sont rugueuses. Nous avons mesuré un RMS de 48,05 nm pour l'échantillon $t = 50$ s; 61,10 nm pour l'échantillon $t = 100$ s et un RMS de 75,23 nm pour l'échantillon $t = 150$ s.

Par la suite l'étude électrochimique des films de PANI/ZnO/ITO :

- Voltammétrie cyclique indique la présence de deux pics anodiques et cathodiques, caractéristiques des réactions d'oxydo-réduction du radical cation, Benzoquinone/hydroquinone et Diradical quinoïde (dications).

- La caractérisation de nos dépôts par la spectroscopie IR montre la présence des groupements fonctionnels caractéristiques de la polyaniline à savoir : amine primaire, double liaison C=C aromatique et C-H aromatique,....). Cette caractérisation a été suivie par des mesures UV-Visible, Le spectre de film PANI/ZnO montre deux bandes l'une à 350, et l'autre à 400 nm, caractéristiques de la transition $\pi-\pi^*$ des groupements benzenoïdes et quinoïdes de PANI, respectivement. La bande d'absorption de ZnO à 350 nm chevauche avec la bande d'absorption de PANI à la même valeur de longueur d'onde pour les composites PANI/ZnO.

Les énergies de gap du PANI/ZnO comprises entre 3.87 et 2.78 eV.

-la différence de morphologie entre les dépôts de ZnO/ITO et PANI/ZnO/ITO et les valeurs de RMS les deux peut confirmer la déposition du PANI sur ZnO.

Références

- [1] O. Baka, A. Azizi, S. Velumani, G. Schmerber & A. Dinia, *J Mater Sci: Mater Electron* 25 (2014) 1761.
- [2] K. Daideche, A. Azizi, *J Mater Sci: Mater Electron* (2017).
- [3] M. R. Khelladi, L. Mentar, A. Beniaiche, L. Makhloufi, A. Azizi, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 24 (2013) 153.
- [4] M.R. Khelladi, L. Mentar, M. Boubatra, A. Azizi, *Mater. Lett.* 67 (2012) 331.
- [5] G. Gunawardena, G. Hills, T. Montenegro, B. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.*, 138 (1982) 225.
- [6] K.K. Kim, H.S. Kim, D.K. Hwang, *J. J. App. Phys. Lett.*, 83 (2003) 63.
- [7] A. Paracchino, N. Mathews, T. Hisatomi, M. Stefik, S. D. Tilley, M. Grätzel, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 8673.
- [8] F Cardon, WP Gomest, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, (11) (1978).
- [9] Krishnan Rajeshwar, *Fundamentals of semiconductor electrochemistry and photoelectrochemistry.*
- [10] E. Mahé, F. Rouelle, I. Darolles, D. Devilliers *J. New Mat Electrochem Syst* (9) (2006) 257.
- [11] B.K. Sharma, N. Khare, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 43 (2010) 465402.
- [12] C. Lévy-Clément, R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, *Adv. Mater.*, 17 (2005) 1512.
- [13] M.R. Khelladi, L. Mentar, M. Boubatra, A. Azizi, *Mater. Lett.* 67 (2012) 331.
- [14] Z. Zheng, Y. Du, Q. Feng, Z. Wang, C. Wang, *J. Mol. Catal.A: Chem.* , 353 (2012) 80.
- [15]. M. Trchová, I. Šeděnková, E. Tobolková, J. Stejskal, *Polym. Degrad. Stabil.* 86 (2004) 179.
- [16]. A. H. Elsayed, M. S. MohyEldin, A. M. Elsyed, A. H. Abo Elazm, E. M. Younes and H. A. Motaweh, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 206.
- [1]. Alan K. T. Lau, *J. Nanomat.*, 2013 (2013) 1.

Conclusion Générale

Conclusion générale

La première partie de ce travail a été consacré à l'électrosynthèse et l'étude des propriétés électrochimiques et physicochimiques d'un polymère conducteur à savoir la polyaniline (PANI) dont l'analyse par voltammétrie cyclique a bien indiquée la présence des pics anodiques et cathodiques, caractéristiques des réactions d'oxydo-réduction du radical cation, benzoquinone/hydroquinone et du diradical quinoïde (dications). Une attention particulière a été accordée à l'effet du potentiel appliqué sur le processus de nucléation et de croissance de la polyaniline à partir des différents bains à savoir : acide nitrique, acide sulfurique et acide phosphorique. Cette étude a permis de mettre en évidence un comportement de nucléation 2D de type progressif contrôlée par la diffusion.

La caractérisation par la spectroscopie UV-vis a montré une transmittance optique dans la région visible avec un bord d'absorption fondamentale très forte observée à environ 380 nm. Les mesures de photoluminescence (PL) ont été utilisées pour sonder la présence de défauts natifs dans les films et, ensuite, leur structure et la qualité optique. Les spectres PL de films de PANI se trouvent fortement influencés par la nature des électrolytes acides utilisés pour l'élaboration de films. Les images de microscopie électronique à balayage à haute résolution des dépôts préparés par électropolymérisation de la polyaniline dans les différents électrolytes acides montrent une morphologie différentes du à la croissance des noyaux dû film de la PANI sur l'électrode d'ITO sous forme granulaire compact fortement adhérent à la surface de l'électrode.

La deuxième partie de ce travail a été réservé à l'étude de nanocomposites PANI/ZnO/ITO. L'étude électrochimique des films de ZnO/ITO, par voltamétrie cyclique montre des pics intense à $E = -0.90$ V, qui sont dû à la réduction des ions Zn^{2+} en Zn métallique et un petit pic anodique correspond à la dissolution de zinc métallique formé lors de balayage aller. Les ions hydroxyles (OH^-) formés lors de la réduction des nitrates réagissent chimiquement avec les ions Zn^{2+} présentes en solution électrolytique pour former l'hydroxyde de zinc ($Zn(OH)_2$). L'élévation de la température du bain à 75 °C facilite la décomposition des hydroxydes de zinc en formant un dépôt de ZnO sur le substrat d'ITO et en libérant une molécule d'eau.

L'étude des propriétés optiques des dépôts par spectroscopie UV-VIS indique que la transmission optique des dépôts augmente avec la diminution du temps. Elle est maximale dans le visible (de l'ordre de 30 à 65 %) en accord avec les valeurs des épaisseurs calculées à partir de la loi de Faraday. Les énergies de gap optique de ZnO déposé à différents temps sont déterminées à partir des courbes $T_{aucs} (\alpha hv)^2 = f(hv)$, ces énergies sont comprises entre 3.46 et 3.88 eV.

Les images obtenues par microscope à force atomique révèlent que les couches élaborées sont homogènes avec une structure granulaire. Les grains sont aléatoirement répartis sur toute la surface des échantillons. Les surfaces sont plutôt rugueuses. La rugosité (RMS) temps de dépôt, une RMS de 48,05, 61,10 et 75,23 nm a été observée pour des temps de 50, 100 et 150 secondes, respectivement.

Enfin, l'étude électrochimique des films composites de PANI/ZnO/ITO a révélée que la présence de deux pics anodiques et cathodiques, caractéristiques des réactions d'oxydo-réduction du radical cation, benzoquinone/hydroquinone et diradical quinoïde (dications). La caractérisation des dépôts par la spectroscopie IR montre la présence des groupements fonctionnels caractéristiques de la polyaniline à savoir : amine primaire, double liaison C=C aromatique et C-H aromatique,..... Cette caractérisation a été suivie par des mesures UV-Visible. Effectivement, le spectre UV-Vis montre deux bandes l'une à 350 et l'autre à 400 nm ; caractéristiques de la transition $\pi-\pi^*$ des groupements benzenoïdes et quinoïdes de PANI, respectivement. La bande d'absorption de ZnO à 350 nm chevauche avec la bande d'absorption de PANI à la même valeur de longueur d'onde pour les composites PANI/ZnO. Les énergies de gap optiques de PANI/ZnO sont comprises entre 2.78 et 3.87 eV.

Résumé

Ce travail rapporte les propriétés des films de polyaniline (PANI) et polyaniline sur oxyde de zinc synthétisés par voie électrochimique sur un substrat en verre d'oxyde d'indium-étain (ITO) à partir de différentes natures d'électrolytes de support: HNO_3 , H_2SO_4 et H_3PO_4 . Ces matériaux ont été ensuite caractérisés par les techniques d'analyses électrochimiques, Ces caractérisations ont été réalisées à l'aide de la photoélectrochimie, de la spectroscopie FTIR, de la spectroscopie UV-Vis, de la microscopie électronique à balayage par émission de champ (FE-SEM), de la spectrophotométrie diffuse et de la photoluminescence (PL).

Mots-clés: Polyaniline, densité photo-actuelle, électropolymérisation, morphologie, acides protoniques.

Abstract

This work reports the properties of polyaniline (PANI) and polyaniline-zinc oxyde films on electrochemically synthesized on an indium-tin oxide (ITO) glass substrate from different types of support electrolytes: HNO_3 , H_2SO_4 and H_3PO_4 . These materials were then characterized by electrochemical analysis techniques. These characterizations were carried out using photoelectrochemistry, FTIR spectroscopy, and UV-Vis spectroscopy, scanning electron microscopy by field emission (FE-SEM), diffuse spectrophotometry and photoluminescence (PL).

Keywords: Polyaniline, Photocurrent density, electropolymerization, morphology, protonic acids.

ملخص

هذا العمل يدرس خصائص افلام البوليانيلين (باني) و البوليانيلين على أكسيد الزنك بواسطة الطريقة الكهروكيميائية على الصفائح زجاج اكسيد الإنديوم- القصدير (إيتو) بأنواع مختلفة من الاحماض وهي حمض النتريك , حمض السيلفيك وحمض الفسفوريك, و قد تمت التحاليل على هذه الافلام عن طريق التحليل الكهروكيميائي و التحاليل الضوئية والطيفية الاشعة تحت الحمراء والاشعة فوق البنفسجية، الفحص المجهرى الإلكتروني، الطيفي المنتشر والتألق الضوئي.

الكلمات الرئيسية: بولي انيلين، تيار الفوتون، التبلر الكهربائي، مورفولوجيا، الأحماض البروتونية.



Properties of electropolymerised polyaniline thin films obtained from different supporting electrolytes

D. E. Hamza, H. Lahmar, A. Azizi, G. Schmerber & A. Dinia

To cite this article: D. E. Hamza, H. Lahmar, A. Azizi, G. Schmerber & A. Dinia (2017) Properties of electropolymerised polyaniline thin films obtained from different supporting electrolytes, Transactions of the IMF, 95:5, 282-288, DOI: [10.1080/00202967.2017.1327258](https://doi.org/10.1080/00202967.2017.1327258)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00202967.2017.1327258>



Published online: 10 Aug 2017.



Submit your article to this journal [↗](#)



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)

Properties of electropolymerised polyaniline thin films obtained from different supporting electrolytes

D. E. Hamza¹, H. Lahmar¹, A. Azizi*¹, G. Schmerber² and A. Dinia²

This work reports on the properties of polyaniline (PANI) films electrochemically synthesised onto indium tin oxide (ITO) coated glass substrate from a mixed solution of 0.1 M aniline with three different types of supporting electrolytes: HNO₃, H₂SO₄ and H₃PO₄. In order to investigate the effect of dopant on the behaviour of polyaniline different techniques have been employed. These characterisations were made using photoelectrochemical, FTIR and Raman spectroscopies, field-emission scanning electron microscopy, UV-vis spectroscopy, diffuse reflectance spectrophotometry and photoluminescence techniques. The photocurrent transients show a change of PANI films conductivity from p-type to n-type by changing the supporting electrolytes. The FTIR technique and Raman spectroscopy confirmed the formation of PANI thin film on ITO substrates. The morphology of the electropolymerised PANI thin films is closely related to the supporting electrolytes. Compact and spongy morphologies were observed for PANI films deposited in different supporting electrolytes. The optical measurements show an optical transmittance in the visible region, with variations depending on the nature of electrolytes.

Keywords: Polyaniline, Photocurrent density, Electropolymerisation, Morphology, Protonic acids

Introduction

In materials science, conducting polymers have been a popular topic of investigation because of their interesting properties and their potential applications in various areas. Among them, conductive polyaniline (PANI) has received much attention because of low cost and ease of synthesis.^{1,2} It exhibits exceptional chemical, electrical and optical properties.³⁻⁵ Furthermore, it can have a good environmental stability, reversible redox activity, and potential applications in sensing, energy conversion and storage.⁶⁻⁹ It can be obtained through various methods and the properties of these polymers are very sensitive to fabrication conditions and to the type of preparation technique used. Therefore, the study of the properties of these conducting polymers with respect to different growing conditions as well as ambient conditions is of high importance. Typically, the electrical properties of PANI differ noticeably due to its different phase, structures and employed synthetic routes.¹⁰ Practically, the PANI coatings have been synthesised by chemical polymerisation,¹¹ copolymerisation,¹² plasma polymerisation¹³ and electropolymerisation.^{14,15} In particular, the electrochemical techniques are producing these conducting polymers with excellent mechanical

and electrical properties. In addition, these films can be fabricated continuously as flexible film for energy conversion materials and micromanipulation. This technique presents several advantages, such as absence of catalyst, direct grafting of the doped conducting polymer onto the electrode surface, and easy control of the film thickness by integration of deposition charge. Monomer oxidation must occur in a solvent system characterised by a suitable potential window, and the species produced must react preferentially to form the polymer. Relatively high monomer concentrations (typically 0.1 M) in an acidic medium are generally used, as well as inert electrodes.

The fundamental aspects of the electrochemical polymerisation process of PANI that deserve careful analysis, such as formation kinetics and mechanism, will be dealt with in the present work, such as the influence of the nature of acid electrolytes used on the deposit. Controlled electrodepositions of conducting polymers' films offer certain engineering advantages and enable the determination of thermodynamic and kinetic characteristics associated to each particular system and formation process.

Due to the many applications of polyaniline, better control of its electropolymerisation seems to be very important for the development of usable films. In addition, it is well established that the polyaniline polymerisation is dependent on numerous parameters. Simple modifications of the experimental parameters, e.g. changing the electrode material, monomer concentrations, electrolyte support, result in changes in the

¹Laboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire et Nanostructures, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Ferhat Abbas-Sétif 1, 19000 Sétif, Algeria

²Université de Strasbourg, CNRS, IPCMS, UMR 7504, F-67000 Strasbourg, France

*For correspondence: aziziamor@yahoo.fr; amorazizi@univ.setif.dz

electropolymerisation process and in the properties of the final film.¹⁵ In particular, the temperature influences the films' capacitance,¹⁶ the pH changes markedly the morphological features,¹⁷ and the nature of the counter-ions influences the conductivity of the polymer films.¹⁸ In addition, it is well established that the PANI electropolymerisation is used with different support electrolyte such as HNO₃, ammonium persulphate, etc; and these supporting electrolytes play an important role in the growth of the conducting polymer.¹⁹ The wide spectrum properties of PANI are reported to be due to change in support electrolytes and solvents. Consequently, electropolymerisation of polyaniline with different supporting electrolytes can induce different additional properties to polyaniline.²⁰ Therefore, in the light of the previous considerations, the present research aims at studying the influence of the nature of acid electrolytes on the PANI electropolymerisation process and the physico-chemical properties of the resulting films.

Experimental procedure

All solutions were prepared using reagent grade chemicals in deionised water. Aniline monomer (MERCK, 99.5% purity) was double distilled prior to synthesis. Nitric (HNO₃), sulphuric (H₂SO₄) and phosphoric (H₃PO₄) acids (MERCK, >99% purity) were used as supporting electrolytes. The electrochemical polymerisation of aniline was performed from fixed aniline concentration of 0.1 M, and different acid solutions (HNO₃, H₂SO₄ and H₃PO₄) of 1 M concentration. The electropolymerisation was carried out by the chronopotentiometry technique at $E_{app} = 0.9$ V for 300 s. The electrochemical experiments were carried out in a three-electrode electrochemical cell with the PANI coating on an indium tin oxide (ITO)-covered glass substrate; a platinum plate and a saturated calomel electrode (SCE) were used as counter electrode and reference electrode, respectively. Computer-controlled potentiostat/galvanostat (Voltlab 40) was used as a potential source. Before the electrodeposition, the ITO glass (10 Ω cm and 1 \times 2 cm² area) was cleaned ultrasonically in acetone, ethanol and then rinsed in distilled water. The temperature was maintained at $T = 25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ in all the experiments.

The photoelectrochemical measurements were carried out using a laboratory-built photoelectrochemical system. Photocurrent was measured by the current-time curve in a photoelectrochemical cell containing 0.1 M lithium perchlorate (LiClO₄) dissolved in acetonitrile (CH₃CN) solvent with a 250 W halogen lamp light as the irradiation source. Fourier transform infra-red (FTIR) analysis was performed by a NEXUS 670 infra-red ray spectrometer (FTIR, Nicolet, USA), by mixing the sample with KBr powder to realise a pellet by using a pellet hydraulic press. Film thicknesses were measured using a profilometer Varian dektak 150 model. The morphology was observed with field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM, Hitachi S4800). The optical properties of the PANI nanostructures were measured with an UV-vis NIR spectrophotometer (Shimadzu UV-3150). Photoluminescence (PL) spectra were conducted at room temperature from the 325 nm line employing a 4 mW He-Cd laser from Kimmon Electric, model IK3101R-D. Raman scattering measurements were recorded at room temperature with a Horiba Jobin-Yvon LabRAM Aramis confocal Raman

spectrometer equipped with a cooled CCD camera and an automated XYZ table, using a laser excitation of 532 nm, and the laser power energy reaching the samples at 0.9 mW.

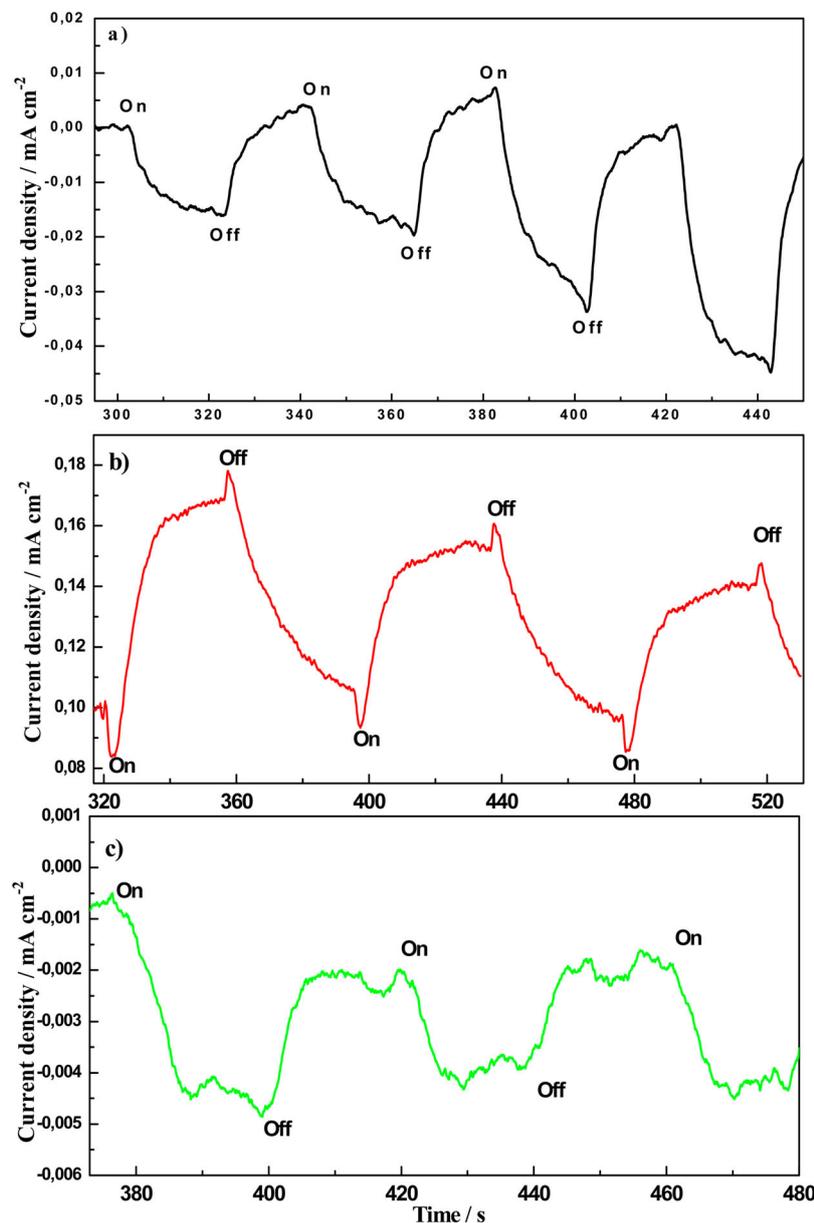
Results and discussion

Electrochemical synthesis of aniline on ITO substrate has been investigated as a function of three different kinds of supporting electrolytes that appeared to affect the polyaniline formation. It is well established that the photo activity of semiconductors has great significance for photovoltaic application and photoelectrodecomposition. The photocurrent responses of PANI thin films, electrodeposited in different kinds of supporting electrolytes are shown in Fig. 1. These were measured at constant potential under chopped illumination where the time interval between dark and illumination was 20 s. All the samples, during the on-off cycles, present reproducible photocurrent. In addition, the responses are not perfectly square. It is well known that the sign of the photocurrent (anodic or cathodic) can determine the semiconductor conductivity type (n- or p-type). Under the illumination, the PANI absorbed the photons with energy higher than the band gap to generate electron-hole pairs. For the p-type PANI, the generated holes in the valence band of PANI move toward the counter electrode, while the excited electrons move to the semiconductor/electrolyte interface to reduce water molecules; thus a cathodic photocurrent (reduction current), relative to the dark current, is generated. By contrast, in the case of n-type PANI, the holes move to the semiconductor/electrolyte interface to oxidise water molecules, thus the anodic photocurrent (oxidation current) is generated. As can be seen from Fig. 1, under the irradiation, the PANI films deposited in nitric and phosphoric acids (Fig. 1a and c) show cathodic current, which indicate a p-type PANI in those media. The photocurrent values were -15.43 and -2.54 μA for nitric and phosphoric acids, respectively. These photocurrents are much higher than the value (0.6 μA) reported by Kushwaha *et al.*²¹ In contrast, PANI films prepared in sulphuric acid electrolyte (Fig. 1b) reveal anodic current indicating n-type conductivity. A high photocurrent of 68.34 μA was noted. This enhancement might be due to the high thickness of PANI layer prepared in sulphuric acid (1200 nm) compared to the PANI films formed in nitric (500 nm) and phosphoric (391 nm) acids. Therefore, under visible light the thick film of PANI can absorb more energy. Furthermore, the spongy morphology of PANI formed in sulphuric acid medium allow a large contact between the PANI surface and the electrolyte, so this morphology is likely to have higher area than that of PANI formed in nitric and phosphoric acids.

The polyaniline thickness is estimated from two distinct methods. Initially, the thickness d of polymer can be controlled by measuring the polymerisation time and is determined currently from the amount of charge Q according to the equation:²²

$$d = \frac{Q_A M}{zFA\rho} \quad (1)$$

where Q_A is the charge under the potentiostatic electrodeposition, M is the molecular weight of aniline, $Z = 0.5$ (number of electrons/aniline per unit), A is area of the



1 Photocurrent response curves of PANI thin films electrodeposited on the ITO substrate from three different supporting electrolyte acids: a 1 M HNO₃, b 1 M H₂SO₄ and c 1 M H₃PO₄

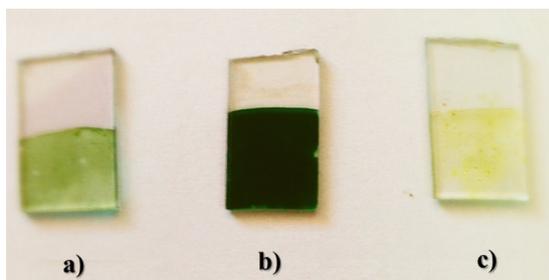
electrode, ρ is specific density of aniline, and F is the Faraday constant. In this equation, during the electrochemical polymerisation, the current efficiency is assumed to 100%. The polymer film was alternatively formed using constant applied potential, $E_{app} = 0.9$ V for 300 s. The film thicknesses were calculated and summarised in Table 1. Furthermore, for comparison, this polymer thickness has been measured by profilometry as an alternative technique, using a Varian Dektak 150 stylus profilometer. The thicknesses of PANI thin layers electrodeposited from three different supporting electrolytes determined by those methods are also presented in Table 1. It can be found that the thickness of PANI layers changes with the changes in polymerisation electrolyte acids, and a higher thickness of PANI is obtained from sulphuric electrolytes. We can explain this by higher charge value observed in the H₂SO₄ protonic acid indicating a higher rate of polymerisation. The results shows that HNO₃ and H₃PO₄ presented relatively comparable charge values and the film thicknesses obtained using

these acids are close. Therefore, these protonic acids can be ordered in terms of increasing the rate of polymerisation of aniline on a conducting ITO glass surface as: H₃PO₄ < HNO₃ < H₂SO₄. These results are in good agreement with a recent finding reported by Hassan

Table 1 The total charge passed through the aniline electropolymerisation at various polymerisation baths, onto ITO as well as the corresponding estimated PANI film thickness

Supporting electrolyte	Charge/mC	Thickness/nm	
		Equation (1)	Profilometry
(a) Nitric	26.73	503	500
(b) Sulphuric	79.90	1504	1200
(c) Phosphoric	26.10	481	391

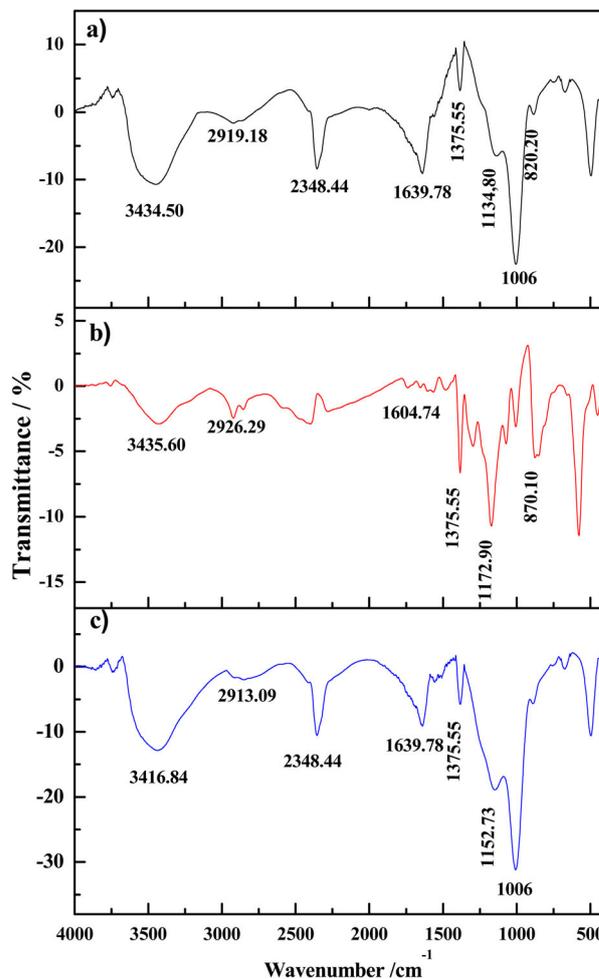
Note: In addition, for comparison, the film thickness of polymer is determined by profilometry technique.



2 Photograph of the PANI thin films electrodeposited on the ITO substrate from three different supporting electrolyte acids: a 1 M HNO₃, b 1 M H₂SO₄ and c 1 M H₃PO₄

*et al.*² A photographic image of the polyaniline thin films electrodeposited from different supporting electrolytes: (a) 1 M HNO₃, (b) 1 M H₂SO₄ and (c) 1 M H₃PO₄ on the ITO substrate is shown in Fig. 2. It can be seen the bright green PANI thin layer (Fig. 2a) is deposited on ITO for the electropolymerisation from the nitric acid, the thickness of PANI thin layer has a significant increase in the sulphuric acid (Table 1), and the colour of the PANI thin film becomes darker. The PANI layers electrodeposited from sulphuric electrolyte are closer to dark green (Fig. 2b). It is well established that the electrodeposited film exhibits green colour again confirming Emeraldine salt which is the only conducting form of polyaniline.²³

In order to obtain more information about bending and stretching vibrations in PANI thin films, the representative sample was investigated by Raman and FTIR spectroscopies. The qualitative analysis, in the form of the typical Fourier transform infrared (FTIR) spectra of PANI thin films recorded in the range of 4000–500 cm⁻¹ at ambient temperature, are given. Figure 3 shows the FTIR spectra of PANI deposited on conductive glass obtained from different kinds of acid electrolytic support: (a) 1 M HNO₃, (b) 1 M H₂SO₄ and (c) 1 M H₃PO₄ after seven cycles. It is clear that the characteristic peaks of polyaniline (KBr, thin film, cm⁻¹) are present near the wavenumbers of different deformations. Figure 3 shows all the well-established expected peaks of PANI, e.g. NH-hydrogen bonding, C–N stretching, C–H bonding, aromatic ring, benzenoid and quinoid ring deformations.^{10,24,25} However, some shifting in position is observed, which might be due to different polymeric matrices of the synthesised PANI. Table 2 presents the peak positions along with their group frequencies. By comparison, the spectrum (not shown here) of the ITO-PANI illustrates the obvious presence of PANI characteristic vibrations, suggesting PANI can be successfully deposited on the ITO surface

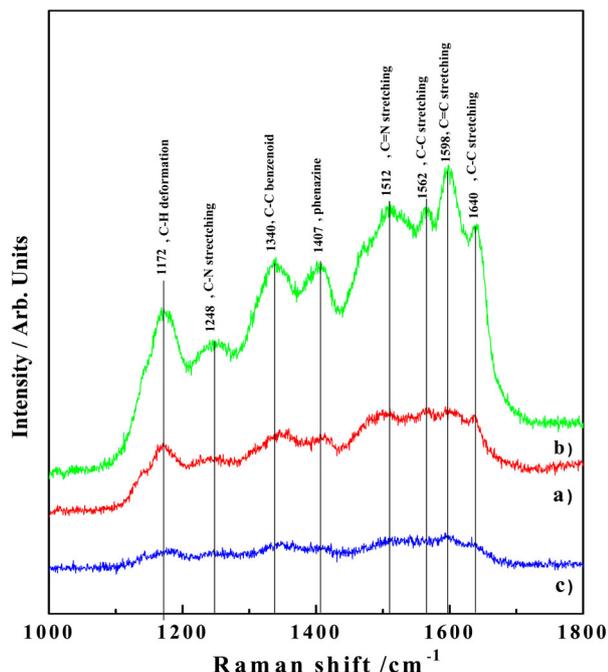


3 Fourier transform infra-red (FTIR) absorption spectra of the PANI thin films electrodeposited from aniline in different supporting electrolyte acids: a 1 M HNO₃, b 1 M H₂SO₄ and c 1 M H₃PO₄

in different kinds of acid electrolyte: HNO₃, H₂SO₄ and H₃PO₄. Figure 4 shows Raman spectra of polyaniline thin films electrodeposited from three different acid electrolytic support. In table 3, the assignments of all the Raman bands are presented. From these spectra, within the range of 1000–1800 cm⁻¹,^{23,29} the polymerisation of PANI thin films was confirmed by the manifestation of some representative peaks corresponding to benzene and quinoid ring, respectively. Effectively, a strong peak assigned to δ (C–H) bond vibration is observed at 1172 cm⁻¹ for PANI layers obtained from nitric and sulphuric; and a shoulder peak from phosphoric medium,

Table 2 Data of FTIR transmittance spectra of PANI

Observed peaks position/cm ⁻¹			Expected vibrations	References
Nitric	Sulphuric	Phosphoric		
3434.50	3435.60	3416.84	O–H stretching	10
2919.18	2926.29	2913.09	NH with H bonding	10, 26
1639.78	1604.74	1639.78	Benzenoid ring stretching	10, 26, 27
1375	1375.55	1372.55	C–N stretching	10, 26, 27
1134.80	1172.90	1152	C=N=C stretching	10, 26, 27
1006	1006	1006	Aromatic ring deformation	10, 26, 27
493.74	574.75	498.56	C–H stretching	26, 27



4 Raman spectra of polyaniline film obtained from: a) 1 M HNO_3 , b) 1 M H_2SO_4 and c) 1 M H_3PO_4 solutions.

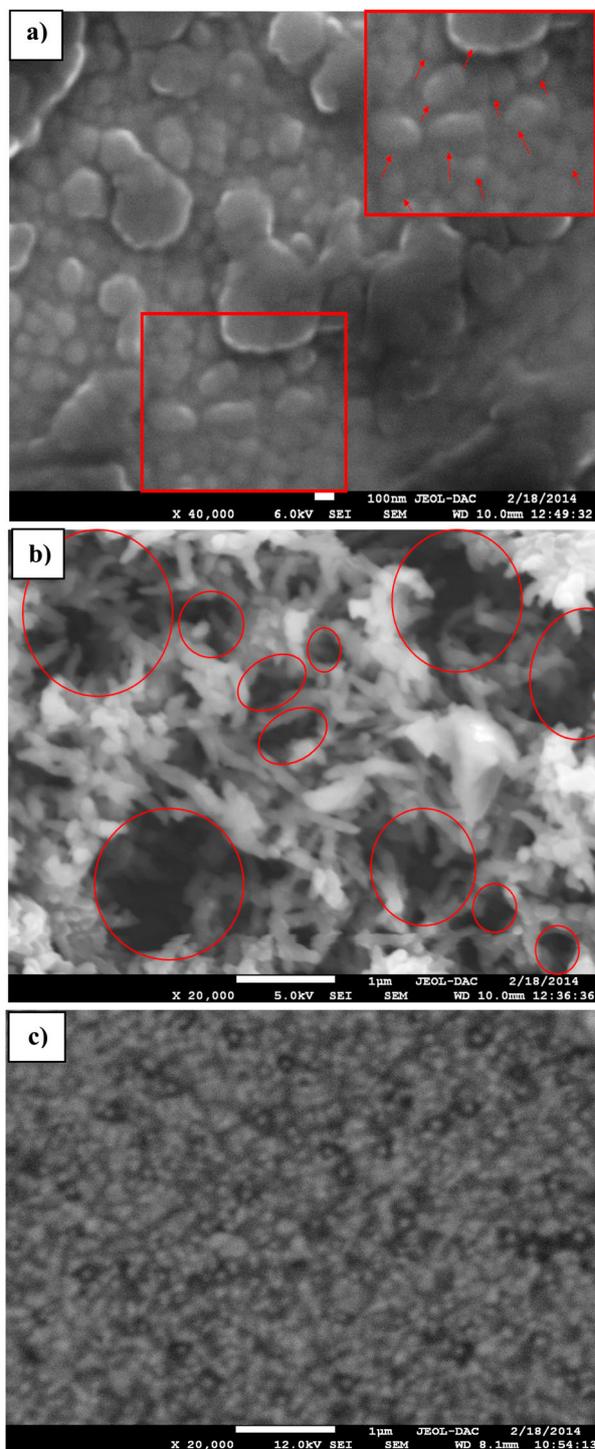
respectively. A weak peak assigned to ν (C–N) bond vibrations of quinonoid ring is observed at 1248 cm^{-1} for all media. A strong peak observed at 1340 cm^{-1} is assigned to ν (C–C) bond vibrations of benzenoid ring deformations for PANI nitric electrolyte. On the other hand, at the same peak position a shoulder is observed for PANI sulphuric and phosphoric electrolyte. In addition, at 1407 cm^{-1} a strong peak for nitric and a shoulder peak for sulphuric and phosphoric electrolyte are assigned to phenazine-like units.²⁹ In addition, a weak peak observed at 1512 cm^{-1} for ν (C=N) arises from quinonoid origin. The weak signal observed at 1562 cm^{-1} is assigned to (C–C) bond vibrations which indicates pernigraniline similar structure.²³ A strong peak observed at 1598 cm^{-1} is assigned to ν (C=C) vibration of quinoid ring deformations. It is well known that the existence of polaron reticulum form characterised by ν (C–N) stretching in quinonoid ring observed at 1248 cm^{-1} indicates that the PANI thin film is in the doped state.^{27,29} Therefore, these results confirmed the formation of the emeraldine salt structure for the PANI film obtained from the three different acid media.³⁰

The field-emission scanning electron microscope (FE-SEM) images of the PANI thin films prepared by

Table 3 Assignments of the Raman bands

Observed peaks position/ cm^{-1}	Assignments	References
1640	C–C ring stretching	27, 28
1598	C=C ring stretching	27, 28
1562	C–C stretching	27, 28
1512	C=N and CH=CH stretching	27, 28
1407	C–C stretching	27, 28
1340	C–N ⁺ stretching	27, 28
1248	C–N ⁺ stretching	27, 28
1172	C–H in-plane bending	27, 28

electropolymerisation from different electrolyte acids are shown in Fig. 5. The films prepared using (a) HNO_3 , (b) H_2SO_4 , and (c) H_3PO_4 electrolytes showed a different morphology. From Fig. 5a, it can be seen that PANI films nuclei grow on the ITO electrode from HNO_3 electrolyte to form an inhomogeneous compact granular film, where grains with different sizes (pointed to by arrows) were packed together and adhered strongly to the electrode surface. On the other hand Fig. 5b shows the spongy

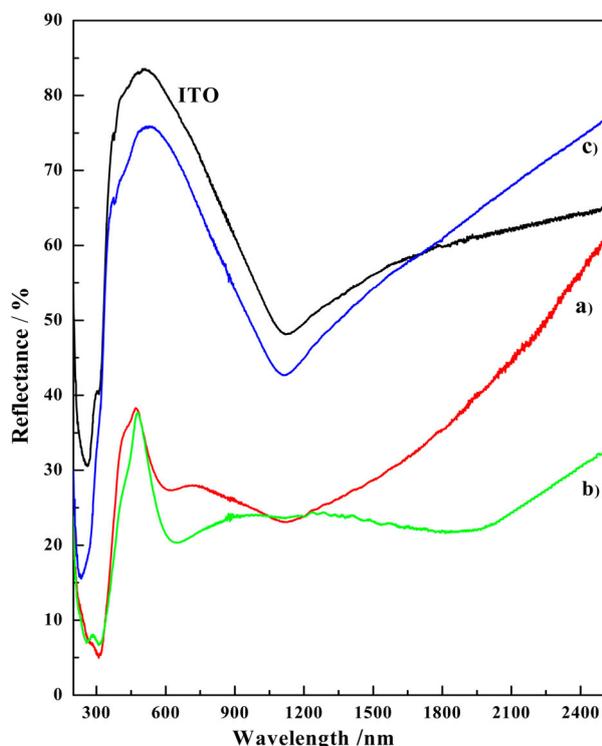


5 Field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) images of the PANI thin films prepared by electropolymerisation from aniline in different supporting electrolyte acids: a) 1 M HNO_3 , b) 1 M H_2SO_4 and c) 1 M H_3PO_4 , after seven cycles for each one

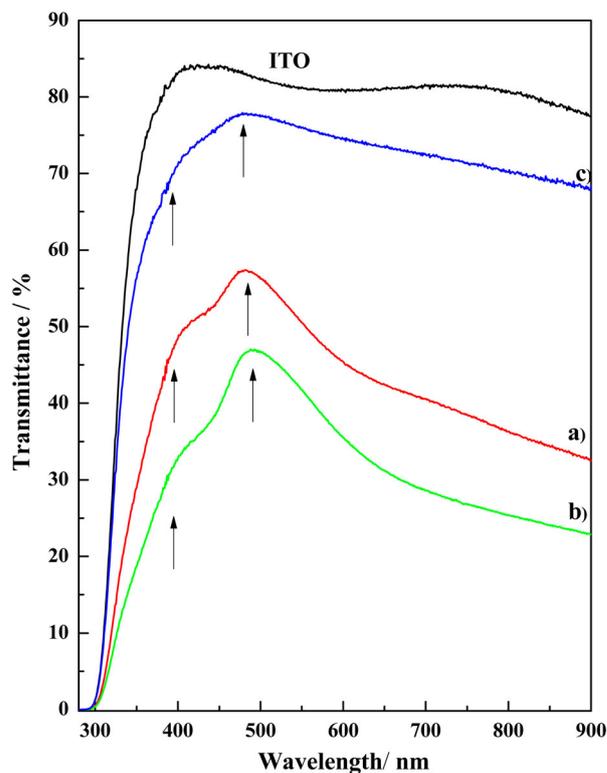
form of PANI film grown from H_2SO_4 electrolyte, where nanofiber-like grains were agglomerated and connected together to form pores with different sizes (marked by red circles). This high porosity may be attributed to the higher growth rate in the H_2SO_4 electrolyte, which is in agreement with other researchers' results.^{25,31} When the electrolyte is changed to phosphoric acid, a homogenous granular compact nanostructure appears (Fig. 5c), where small grains with homogenous size cover the whole surface of the ITO. It is clear that changing the nature of electrolyte support in aniline electropolymerisation has greatly modified the morphology of the PANI deposit.

The optical properties of the films were investigated by diffuse reflectance measurements. In effect, Fig. 6 shows that the diffuse reflectance (R) spectra present a maximum at 500 nm, preceded by a sharp edge in the UV-wavelength range due to the semiconducting properties of PANI thin films. Figure 7 shows the transmittance spectra with wavelength from 200 to 900 nm of PANI thin films electrodeposited from different kinds of supporting electrolyte. It may be seen from this figure that all the prepared PANI thin films exhibited an optical transmittance in the visible region with a sharp fundamental absorption edge observed at around 380 nm. The PANI films present a broad absorption edge at around 400 nm and more pronounced at around 525 nm (indicated by arrows in the figure), which are strongly dependent on the nature of electrolyte acids, as confirmed by PL measurements.

Photoluminescence (PL) characterisations have been used to probe the presence of native defects in the films and, then, their structural and optical quality. They also give information on the potential brightness of the material for an application in light-emitting devices.

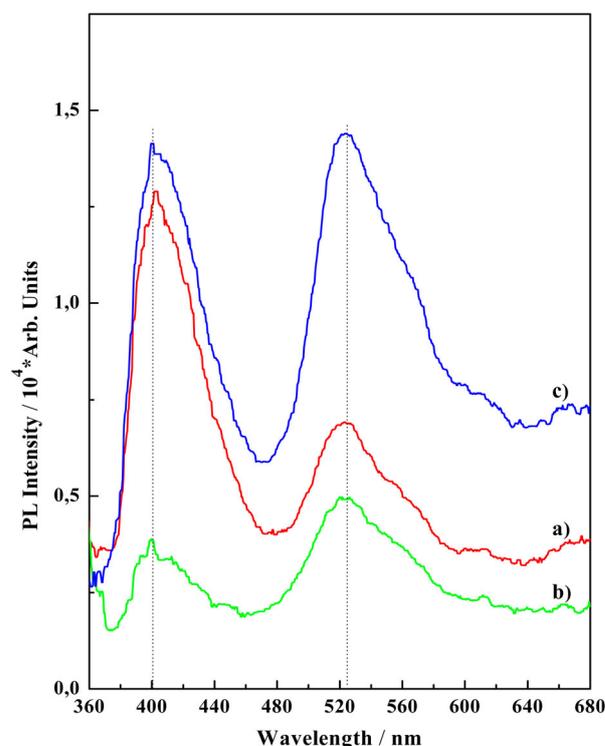


6 Diffuse reflectance spectra of the PANI thin films electropolymerised from aniline in different supporting electrolyte acids: a 1 M HNO_3 , b 1 M H_2SO_4 and c 1 M H_3PO_4 , after seven cycles for each one



7 UV-visible transmittance spectra of the PANI thin films electropolymerised from aniline in different supporting electrolyte acids: a 1 M HNO_3 , b 1 M H_2SO_4 and c 1 M H_3PO_4 , after seven cycles for each one

Figure 8 shows that the PL spectra of PANI thin films electrodeposited into ITO surface are highly influenced by the nature of electrolyte acids. For all films prepared



8 Room-temperature photoluminescence (PL) spectra of PANI thin films electropolymerised from aniline in different supporting electrolyte acids: a 1 M HNO_3 , b 1 M H_2SO_4 and c 1 M H_3PO_4 , after seven cycles for each one

from different solutions, we observe two emission peaks: one narrow UV peak and one broad green band centred at about 400 and 525 nm, respectively. This latter figure demonstrates that the nature of acid electrolytes is a key parameter to grow high quality PANI because the UV visible emission is dramatically promoted in phosphoric and nitric acids, respectively.

Conclusion

In this work, conducting PANI thin films have been successfully deposited by the chronoamperometry method on ITO coated glass substrate from three different acid electrolyte supports: HNO₃, H₂SO₄ and H₃PO₄. The results of physico-chemical characterisation show clearly that the properties of these thin films are sensitively dependent on the nature of acid electrolytes. Effectively, the photocurrent transients confirm that the conductivity of PANI films changes easily from p-type to n-type by changing the supporting electrolyte. Also, the FTIR technique suggests PANI can be successfully deposited on the ITO substrate in three different acid electrolytes. Raman spectra indicate the presence of a quinoid ring in the polyaniline structure. In addition, UV visible spectra showed the presence of different rings, which is consistent with the earlier reported data. A compact granular and nanofiber structure of the polyaniline films is evident in the SEM images. This paper presents the first results of the effect of the nature of the electrolyte support on the electropolymerisation of PANI, and further research is desirable to fully understand this effect.

References

1. W. P. Wanga and C. Y. Pana: *Polymer*, **2004**, **45**, 3987–3995.
2. H. K. Hassan, N. F. Atta and A. Galal: *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2012**, **7**, 11161–11181.
3. Zh. A. Boeva and V. G. Sergeyev: *Polym. Sci. C*, **2014**, **56**, 144–153.
4. D. W. Wang, F. Li, J. P. Zhao, W. C. Ren, Z. G. Chen, J. Tan, Z. S. Wu, I. Gentle, G. Q. Lu and H. M. Cheng: *ACS Nano*, **2009**, **3**, 1745–1752.
5. A. V. Murugan, T. Muraliganth and A. Manthiram: *Chem. Mater.*, **2009**, **21**, 5004–5006.
6. L. L. Zhang, X. S. Zhao and J. S. Wu: *Chem. Mater.*, **2010**, **22**, 1392–1401.
7. X. S. Zhou, T. B. Wu, B. J. Hu, G. Y. Yang and B. X. Han: *Chem. Commun.*, **2010**, **46**, 3663–3665.
8. X. B. Yan, J. T. Chen, J. Yang, Q. J. Xue and P. Miel: *ACS Appl. Mater. Interf.*, **2010**, **2**, 2521–2529.
9. L. Al-Mashat, K. Shin, K. K. Zadeh, J. D. Plessis, S. H. Han, R. W. Kojima, R. B. Kaner, D. Li, X. L. Gou, S. J. Ippolito and W. Wlodarski: *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114**, 16168–16173.
10. S. K. Shukla, A. Bharadvaja, A. Tiwari, G. K. Parashar and G. C. Dubey: *Adv. Mater. Lett.*, **2010**, **1**, 129–134.
11. H. Goto, K. Akagi and K. Itoh: *Synth. Met.*, **2001**, **117**, 91–93.
12. L. Samuelson, W. Liu, R. Nagarajan, J. Kumar, F. F. Bruno, A. Cholli and S. Tripathy: *Synth. Met.*, **2001**, **119**, 271–272.
13. G. J. Cruz, J. Morales, M. M. Casillo-Ortega and R. Olayo: *Synth. Met.*, **1997**, **88**, 213–218.
14. B. C. Kim, G. M. Spinks, G. G. Wallace and R. John: *Polymer*, **2000**, **41**, 1783–1790.
15. A. Cot, S. Lakard, J. Dejeu, P. Rougeot, C. Magnenet, B. Lakard and M. Gauthier: *Synth. Met.*, **2012**, **162**, 2370–2378.
16. N. Plesu, A. Kellenberger, M. Mihali and N. Vaszilcsin: *J. Non-Crystal. Solids*, **2010**, **356**, 1081–1088.
17. X. Y. Peng, F. Luan, X. X. Liu, D. Diamond and K. T. Lau: *Electrochim. Acta*, **2009**, **54**, 6172–6177.
18. Q. Hao, W. Lei, X. Xia, Z. Yan, X. Yang, L. Lu and X. Wang: *Electrochim. Acta*, **2010**, **55**, 632–640.
19. M. Sniechowski: 'Structure and dynamics of conduction polyaniline based compounds', PhD thesis, AGH University of Science and Technology, Poland, **2005**.
20. Z. Zhengua, Y. Dua, Q. Fenga, Z. Wanga and C. Wanga: *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2012**, **80**, 353–354.
21. H. S. Kushwaha, P. Thomas and R. Vaish: *RSC Adv.*, **2015**, **5**, 87241–87250.
22. M. Kraljić, Z. Mandić and L. Duic: *Corr. Sci.*, **2003**, **45**, 181–198.
23. R. R. Kharade, P. B. Patil, K. V. Khot, V. B. Ghanwat, V. V. Kondalkar, C. S. Bagade, N. D. Desai, R. M. Mane and P. N. Bhosale: *Macromol. Symp.*, **2016**, **362**, 7–10.
24. J. Laska and J. Widlarz: *Polymer*, **2005**, **46**, 1485–1495.
25. S. K. Mondal, K. R. Prasad and N. Munichandraiah: *Synth. Met.*, **2005**, **148**, 275–286.
26. J. Ma, Y. Liu, Z. Hu and Z. Xu: *Ionics*, **2013**, **19**, (10), 1405–1413.
27. E. C. Gomes and M. A. S. Oliveira: *Am. J. Polym. Sci.*, **2012**, **2**, 5–13.
28. T. Lindfors and A. Ivaska: *J. Electroanalytical Chem.*, **2005**, **580**, (2), 320–329.
29. A. Nautiyal and S. Parida: *Progr. Org. Coat.*, **2016**, **94**, 28–33.
30. M. Cochet, G. Louarn, S. Quillard, J. P. Buisson and S. Lefrant: *J. Raman Spectrosc.*, **2000**, **31**, 1041–1049.
31. A. Y. Obaid, E. H. El-Mossalamy, S. A. Al-Thabaiti, I. S. El-Hallag, A. A. Hermas and A. M. Asiri: *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2014**, **9**, 1003–1015.