

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF 1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Génie Electrochimique

Par

Ouafia BELGHERBI

THÈME

Electrodéposition et caractérisation des films minces de polyaniline dopés par des métaux de transition et leurs applications

Soutenue le 25/02/2020 devant le Jury :

ABDI Djamila	Professeur	Univ. F. A. Sétif 1	Président
CHOUDER Dalila	Professeur	Univ. F. A. Sétif 1	Directeur de thèse
NAAMOUNE Farid	Professeur	Univ. F. A. Sétif 1	Examineur
MAKHOULFI Laid	Professeur	Univ. A. M. Béjaia	Examineur
TELI Laid	Professeur	Univ. M. B. M'sila	Examineur
BAHLOUL Ahmed	Professeur	Univ. B. I. B.B.A	Examineur

Remerciements

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire d'énergétique et électrochimie des solides (LEES), Université Ferhat Abbas Sétif 1 et à l'Unité de Développement des Couches Minces et Applications (UDCMA-Sétif), Centre de Recherche en Technologies Industrielles (CRTI).

Je remercie en premier lieu Allah tout puissant de m'avoir accordé la puissance, la volonté, la patience pour la réalisation de ce travail .je remercie également ma grande famille, qui grâce à leur soutien moral ont m'a amenée à terminer ma thèse.

Je tiens tout particulièrement à exprimer ma plus grande reconnaissance à mon encadreur, Madame Dalila CHOUDER, Professeur à l'Université de Sétif, pour m'avoir confié ce thème et dirigé ces travaux. Je la remercie également pour m'avoir encouragé et soutenu tout au long de cette thèse.

Je témoigne toute ma gratitude à Madame Djamila ABDI Professeur à l'Université de Sétif 1, pour avoir accepté d'assurer la présidence du jury de soutenance.

J'adresse mes sincères remerciements à l'ensemble des membres du jury, Monsieur Farid NAAMOUN, Professeur à l'Université de Sétif 1, Monsieur Laid MAKHLOUFI, Professeur à l'Université de Bejaia, Monsieur Laid TELI Professeur à l'Université de M'sila, et Monsieur Ahmed BAHLOUL Maître de Conférences à l'Université Bordj Bou-Arredj pour avoir mobilisé leur temps et leurs compétences afin de juger et évaluer ce travail.

Enfin, mes remerciements s'adressent également à mes collègues de L'UDCMA, pour ses encouragements et leur aide.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
Références	4

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Rappel théorique sur les polymères organiques conducteurs	5
I.1.1. L'histoire des polymères conducteurs	5
I.1.2. Les familles de polymères conducteurs	6
I.1.2.1. Polymère conducteur électronique.....	6
a-Polymères conducteurs extrinsèques (PCE).....	6
b-Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)	7
I.1.2.2. Polymères conducteurs ioniques	8
I.1.3. Dopage des polymères π conjugués	8
I.1.4. Conduction électronique des polymères	10
I.1.4.1. La théorie des bandes	10
I.1.4.2. Propriétés électriques des polymères semi-conducteurs	12
I.2. Polyaniline	13
I.2.1. Les différentes formes de Polyaniline en fonction de son état d'oxydation	14
I.2.2. Quelques propriétés de la PANi	15
I.2.2.1 Les propriétés électriques.....	15
I.2.2.2. Les propriétés optoélectroniques.....	15
I.2.3. Les différentes méthodes de synthèse de la polyaniline	16
I.2.3.1 La Polymérisation d'oxydation chimique	16

I.2.3.2. Polymérisation par électrodéposition	18
I.2.3.4. Mécanisme de polymérisation de l'aniline.....	19
I.2.3.5. Morphologie de polyaniline	21
I.2.4. Applications de la polyaniline	22
I.3. Les matériaux composites.....	22
I.3.1. Procédés de préparation de polymère-métal nanocomposites.....	23
I.3.1.1. Méthodes chimiques.....	23
a- Polymérisation du monomère en présence des nanoparticules métalliques	23
b- La réduction des ions métalliques de leur solution saline à l'interface polymère- solution (réduction in situ).....	23
c- Formation simultanée de nanoparticules métalliques et polymérisation du monomère	24
I.3.2.2. Méthodes électrochimiques	24
I.3.2. Les composites à base du cuivre	25
I.3.3. Composite Nickel-polymère	25
I.3.4. Nanocomposites polymère-oxyde de métaux	25
I.4. Généralité sur les capteurs électrochimique	28
I.4.1. Définition	28
I.4.2. Caractéristique métrologiques d'un capteur.....	28
a- Résolution.....	28
b- Reproductibilité.....	28
c- Sensibilité	28
d- Limite de détection.....	28
e-. Sélectivité	29

f-. Stabilité	29
I.4.3. Différents type du capteur électrochimique	29
I.4.3.1. Capteur potentiométrique	29
I.4.3.2. Capteurs ampérométriques	30
I.4.3.3. Capteurs conductimétriques	31
I.4.3.4. Capteur impédimétrique	32
I.5. Conclusion	33
Références	34

Chapitre II : Méthodes et techniques de caractérisation

II.1. Produits Chimiques.....	42
II.1.1. Solvants et électrolytes supports.....	42
II.2. Elaboration des électrodes modifiées PANi/ITO et des électrodes composites par incorporation de particules de nickel et de cuivre, dans des films de polyaniline	43
II.2.1. Choix du substrat	43
II.2.2. Protocole opératoire.....	44
II.3. Dépôt des films de polyaniline	44
II.3.1. Solution de polymérisation	44
II.3.2. Méthodes électrochimiques utilisées	44
II.3.3. Insertion des particules métalliques dans les films de polyaniline	45
II.4. Techniques Expérimentales	45
II.4.1. Techniques électrochimiques	46
II.4.1.1. Voltammétrie cyclique	46
II.4.1.2. Chronoampérométrie	47
II.4.1.3. Chronopotentiométrie	48
II.4.1.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique	50
II.5. Caractérisation spectroscopique	52

II.5.1. Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis).....	52
II.5.2. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)	53
II.5.3 Spectroscopie photoluminescence (PL).....	54
II.6.Caractérisation morphologique.....	54
II.6.1. Microscope électronique à balayage (MEB)	54
II.6.2. Microscopie à force atomique (AFM)	55
II.7. Caractérisation structurale	56
II.7.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	56
II.8. Mesure de la conductivité par la méthode des quatre points	57
II.9. Mesure de l'épaisseur de film par profilométrie.....	58
Références	59

Chapitre III : Electropolymerisation et caractérisation de films minces de polyaniline

III. Polymérisation électrochimique et caractérisation de la polyaniline	61
III.1 Comportement électrochimique du substrat ITO	61
III. 2 Electropolymerisation de l'aniline en milieu acide.....	62
III.3 Étude voltampérométrique de l'aniline sur une électrode ITO	64
III.3.1 Effet de pH de la solution	64
III.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	65
III.3.3 Caractérisation morphologique par MEB.....	66
III.4 Effet du nombre de cycle	67
III.4.1 Caractérisation morphologique.....	69
III.4.2. Caractérisation par spectroscopie impédance électrochimique	70
III.4.3 Spectroscopies de photoluminescence.....	72
III.4.5 Etude photo électrochimique de polyaniline	73
III.4.6 Caractérisation par spectroscopie UV-Visible	74

III.5. Conclusion.....	77
Références	78

Chapitre IV : Elaboration et Caractérisation de matériaux composites polyaniline – métaux de transition

IV. Electrodéposition et caractérisation électrochimique et spectroscopique	80
IV.1. Insertion du nickel dans les films de polyaniline par trempage et électroréduction	80
IV.1.2.Comportement des ions de nickel sur une électrode ITO modifiée par un film de polyaniline	81
IV.2. Elaboration du matériau composite Ni-PAni/ITO par trempage et électroréduction.....	82
IV.2.1.Optimisation des paramètres d’incorporation de nickel dans la matrice polyaniline.....	83
IV.2.1.1. Effet de potentiel imposé.....	84
IV.2.1.2. Caractérisation morphologique par AFM.....	84
IV.2.1.3. Caractérisations spectroscopiques	86
IV.2.1.3.1. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible	86
IV.2.1.3.2. Caractérisation par spectroscopie IR	86
IV.2.1.3.3. Caractérisation par voltamétrie cyclique	87
IV.2.2. Influence de certains paramètres sur l’incorporation du nickel	88
IV.2.2.1. Influence de la durée de trempage.....	88
IV.2.2.2.Caractérisation du matériau composite par spectroscopie d’impédance.....	91
IV.2.2.3 caractérisation morphologique par MEB	92
IV.2.3. Influence de la concentration du nickel	93
II.2.3.1. Caractérisation des films par spectroscopie d’impédance	95
IV.2.4. Effet du nombre d’incorporations sur la quantité du nickel précipitée dans les films de Polyaniline.....	96
IV.2.4.1. Caractérisation du matériau composite par spectroscopie d’impédance.....	98
IV.2.4.2. Caractérisation morphologique	99
IV.3 Elaboration du matériau composite Ni-PAni/ITO par électrodéposition directe du nickel	101

IV.3.1. Electrodeposition du Nickel dans la matrice polyaniline par la méthode galvanostatique	101
Figure IV.18.....	101
IV.3.2. Caractérisation électrique	102
IV.3.2.1. caractérisation par la méthode des quatre pointes	102
IV.3.2.2. Caractérisation par spectroscopie d'impédance	103
IV.3.2.3. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible	104
IV.3.3 Caractérisation morphologique et structural	105
IV.3.3.1 Caractérisation morphologique	105
IV.3.3.2. Caractérisation structural.....	106
IV.4. Conclusion	107
IV.5. Incorporation du cuivre dans les films de polyaniline	107
IV.5.1. Comportement électrochimique du cuivre sur une électrode d'ITO	108
IV.5.2. Comportement électrochimique du cuivre sur une électrode PANi/ITO	108
IV.6. Dépôt potentiostatique du cuivre sur une électrode de PANi/ITO	109
IV.6.1. Effet de potentiel d'électrodéposition du cuivre sur la morphologie	109
IV.6.2. Analyse numérique des transitoires du courant.....	110
IV.6.3. Caractérisations du cuivre électrodéposer sur PANi/ITO	112
IV.6.3.1. Cratérisation par voltamétrie cyclique.....	112
IV.6.3.2. Caractérisation morphologique par MEB.....	112
IV.6.3.3. Caractérisation structural.....	114
IV.6.4. Effet de temps de l'électrodéposition du cuivre sur la morphologie	115
IV.6.4.1. Mécanisme de nucléation et de croissance	116
IV.6.4.2. Caractérisation morphologique	117
IV.6.4.3. Analyses spectrales FTR et UV-visible.....	118
IV.6.4.4. Mesure de la conductivité.....	119
IV.7. Conclusion	120

Références	121
------------------	-----

Chapitre V : Application des électrodes modifiées pour la détection du glucose

V.1. Détermination électrochimique de glucose	123
V.1.1. L'activité électrochimique de Ni-PAni/ITO	123
V.1.2. Comportement de l'électrode Ni-PAni/ITO en présence de glucose	124
V.1.3. Effet de l'épaisseur de la couche de polyaniline déposée.....	125
V.1.4. Caractérisation morphologique.....	126
V.1.5. L'influence du temps d'électrodéposition	127
V.1.6. Réponse électrochimique de l'électrode Ni-PAni/ITO et courbe de calibration	128
V.1.7. Influence de la vitesse de balayage sur l'oxydation du glucose	130
V.1.8. Réponse de l'électrode Ni-PAni/ITO en présence d'interférents.....	131
V.2. Comportement électrochimique de l'électrode modifiée Cu-PAni/ITO vis-à-vis de l'oxydation du glucose	132
V.2.1. Détermination électrochimique du glucose sur électrode Cu-PAni/ITO.....	132
V.2.2. Oxydation électrocatalytique du glucose	133
V.2.3. Oxydation électrocatalytique du glucose sur différentes électrodes préparées	133
V.2.4. Détermination ampérométrique du glucose sur un film composite Cu-PAni/ITO.....	134
V.2.5. Détermination voltamétrique du glucose sur film composite Cu-PAni/ITO.....	137
V.2.6. Réponse de l'électrode Cu-PAni / ITO en présence d'interférents.....	137
V.3. Conclusion.....	138
Références	139
Conclusion générale	141

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1. Structure de quelques polymères conducteurs les plus utilisés

Figure I.2. Structures chimiques des principales familles de polymères conjugués.

Figure I.3. Dopage protonique de la polyaniline

Figure I.4. Schéma de bandes du dopage progressif d'un polymère conducteur.

Figure I.5. Niveaux d'énergie des orbitales p dans un polymère conducteur.

Figure I.6. Représentation dans le modèle de bandes des différents matériaux : Isolant, Semi-conducteur et Métal.

Figure I.7. Ordres de grandeur de la conductivité électronique des différentes familles de PCEs entre l'état dopé (conducteur électronique) et l'état neutre (isolant), ainsi que de quelques composés métalliques ou minéraux.

Figure I.8. Structure générale de la polyaniline, x définit le degré d'oxydation du polymère.

Figure I.9. Les différents états d'oxydation de la PANi, subits par les réactions redox ou par la déprotonation du sel d'éméraldine de la PANi.

Figure I.10. Transition isolant-métal de la polyaniline suite à un dopage de type acide de la forme éméraldine basique.

Figure I.11. Changement de la couleur d'un dépôt de la PANI lors d'un cycle voltamétriques.

Figure I.12. L'oxydation du chlorhydrate d'aniline avec le peroxydisulfate d'ammonium conduit au chlorhydrate de polyaniline (éméraldine).

Figure I.13. Les étapes suivies pour la préparation de la PANi sous forme de poudre. La méthode de formation de la PANi est la polymérisation d'oxydation chimique définie par l'UICPA.

Figure I.14. Mécanisme d'électropolymérisation de l'aniline

Figure I.15. Voltammogramme d'électropolymérisation d'aniline en milieux aqueux

Figure I.16. Image MEB de polyaniline obtenu par électropolymérisation

Figure I.17. Principe de mesure potentiométrique : accumulation de charges électriques à la surface de l'électrode indicatrice.

Figure I.18. Schéma de principe des mesures conductimétriques : Transfert d'électron, migration d'ions.

Figure I.19. Schéma de principe des mesures impédimétrique.

Figure II.3. Variation du potentiel appliqué à la cellule en fonction du temps (a) Profil courant-potentiel typique pour un voltamogramme cyclique (b).

Chapitre II

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

Figure II.5. Courbe Potentiel-temps de chronopotentiométrie.

Figure II.6. Circuit électrique équivalent de Randles.

Figure II.7. Diagramme de Nyquist pour une cellule de Randles.

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

Figure II.9. Schéma du principe de spectroscopie photoluminescence

Figure II.10. Diffraction de faisceaux de rayons X incidents sur les plans cristallographiques.

Figure II.11. Principe de la détermination de la résistivité par la méthode des quatre points (a), (b) Montage expérimental utilisé pour la mesure de la résistivité par la méthode des quatre points.

Chapitre III

Figure III.1. Voltampérogramme cyclique d'une solution H_2SO_4 0,5M sur une électrode ITO

Figure III.2. Voltamogrammes de l'électropolymerisation de PANi dans une solution acide ($0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4/0.1 \text{ M LiClO}_4$) : (a) le premier cycle, (b) enregistrement successif avec $v_b = 10 \text{ mV/s}$, (c) images photographiques de film polyaniline obtenus à la fin de la polymérisation

Figure III.3. Schéma récapitulatif l'influence du pH sur les propriétés macromoléculaires de la PANi

Figure III.4. Voltampérogrammes relatifs à une solution de Aniline 10^{-1} M dissous dans H_2O (LiClO_4 0,1 M + H_2SO_4 0,5 M + NaOH 0,1 M), obtenus pour différent pH (0,5 ; 2 ; 4 et 6),

Figure III.5. Diagrammes d'impédances correspondant aux différents pH de solution : (a) 0.5 ; (b) 2 ; (c) 4 et (d) 6.

Figure III.6. Micrographies de PANi/ITO à différents pH : 0.5, 2, 4 et 6.

Figure III.7. Voltampérogrammes relatifs à une solution de Aniline 10^{-1} M dissous dans $H_2O/$ ($LiClO_4$ 0,1 M + H_2SO_4 0,5 M + $NaOH$ 0,1 M), obtenus pour différent nombre de cycles (5, 10, 15, 20 et 30) respectivement enregistrés à $v = 10$ mV/s.

Figure III.8. Images photographiques des films minces de la polyaniline obtenus par électropolymérisation à différents épaisseurs

Figure III.9. Micrographies MEB de films PANi électrodéposer à différents épaisseur

Figure III.10. Diagrammes d'impédances relatifs aux films polyaniline obtenus pour différentes valeurs d'épaisseurs dans une solution ($LiClO_4$ 0,1 M + H_2SO_4 0,5 M) exempt de monomère (a) 5, (b) 10 et (c) 20 cycles.

Figure III.11. Spectres de photoluminescence (PL) à température ambiante de films mince de PANi à différentes épaisseurs.

Figure III.12. Variation de la densité de courant en fonction du temps de PANi/ITO a différentes nombre de cycle : (a), (b), (c) :5, 10,20 cycles respectivement dans une solution $CH_3CN/LiClO_4$ ($10^{-1}M$) à un potentiel de -800 mV en absence et en présence de la lumière.

Figure III.13. Spectres de l'absorption optique de films polyaniline déposées sur ITO à différents nombre de cycle : (a) 5, (b) 10 et (c) 20 cycles.

Figure III.14. Tracé de $(ah\nu)^2$ en fonction $h\nu$ pour déterminer l'énergie directe de la bande interdite a différente nombre de cycle : (a) 5, (b) 10, (c) 20 cycles

Chapitre IV

Figure IV.1. Voltampérogramme cyclique d'une électrode d'ITO dans une solution aqueuse de 0.1M Na_2SO_4 /0.1 M en $NiSO_4$, $v_b = 10$ mV/s.

Figure IV.2. Voltampérogramme d'une électrode PANi/ITO dans une solution aqueuse 0.1 M en Na_2SO_4 /0.1 M en $NiSO_4$, $v_b = 10$ mV/s.

Figure IV.3. Electroreduction de nickel dans le film polyaniline par Chronoampérométrie a différent potentiel : (a) -1, (b) -1.2, (c) -1.4 V/ECS, $t = 180$ s.

Figure IV.4. Images AFM de PANi (a), nickel (b) et Ni-PANi électrodes a différents potentiels (c, d, e)

Figure IV.5. Spectres UV-Visible (a) PANi, (b) Ni-PANi.

Figure IV.6. Spectres IRTF de polyaniline (a), de polyaniline nickel (b) en pastille de KBr.

Figure IV.7. Voltampérogrammes relatifs à l'analyse du film polyaniline (a) et du composite Ni-PAni (b) dans ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{LiClO}_4$) obtenus dans un domaine de balayage de potentiel compris entre -0.2 et 0.9V/ECS, $v = 10 \text{ mV/s}$.

Figure IV.8. Réduction de nickel sur polyaniline par chronoampérométrie dans une solution de Na_2SO_4 (0.1M). Après immersion dans NiSO_4 0.1M à différentes durées : 10 ; 20 ; 60 min.

Figure IV.9. Courbes de dissolution anodique de nickel déposé à -1.2 V/ECS dans une solution aqueuse 10^{-1} M en Na_2SO_4 à $v_b=10 \text{ mV/s}$; après immersion des électrodes modifiées par un film de polymère dans NiSO_4 0.1M à différentes durées : 10 ; 20 ; 60 min.

Figure IV.10. Diagrammes de Nyquist relatifs aux films de PAni/ITO et de Ni-PAni/ITO dans une solution $\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0.1M) enregistrés sur une gamme de fréquences 100 kHz et 10mHz à différents temps d'immersion dans NiSO_4 0.1M : 0, 10, 20 et 60 min.

Figure IV.11. Images MEB de Ni-PAni à différent temps d'immersion : (a) 10 min, (b) 20 min and (c) 60 min.

Figure IV.12. Réduction de nickel sur l'électrode modifier (PAni/ITO) par chronoampérométrie dans une solution de Na_2SO_4 (0.1M).Après immersion des électrodes modifiées pendant 30 minutes dans NiSO_4 à différentes concentrations : (a) 0.5M ; (b) 0.05M ; (c) 0.005 M

Figure IV.13. Courbes de dissolution anodique dans Na_2SO_4 0,1 M du nickel déposé sur un film de polyaniline par réduction à $E = -1.2\text{V}$ après trempage 30min dans différentes concentration de une NiSO_4 (a) 0.005 M, (b) 0.05 M, (c) 0.5 M, $v=10 \text{ mV/s}$.

Figure IV.14 : Diagrammes de Nyquist relatifs aux films de PAni/ITO et de Ni -PAni//ITO dans une solution $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0.1M) enregistrés sur une gamme de fréquences 100 kHz et 10mHz à différents concentration de NiSO_4 (a) 0M ;(b) $5 \times 10^{-3}\text{M}$. (c) $5 \times 10^{-2} \text{ M}$. (d) $5 \times 10^{-1}\text{M}$.

Figure IV.15 : réduction de nickel sur l'électrode modifier (PAni/ITO) par chronoampérométrie dans une solution de Na_2SO_4 (0.1M) à différent nombre d'incorporations : (a) 1^{ère} incorporation ; (b) 2^{ème} incorporation ;(c) 3^{ème} incorporation.

Figure IV.16 : Diagrammes de Nyquist relatifs au film de polyaniline, sur une gamme de fréquences comprise entre 100 KHz et 10 mHz (a) électrode d ITO modifiée par un film de polymère, (b) après premier trempage de l'électrode modifiée pendant 30 minutes dans une solution 10^{-1}M de NiSO_4 et réduction électrochimique (première incorporation) à potentiel imposé à $-1,2 \text{ V/ECS}$, (c) deuxième incorporation, (d) troisième incorporation

Figure IV.17. Images MEB de Ni-PAni : (a) après premier trempage de l'électrode modifiée pendant 30 minutes dans une solution 10^{-1}M de NiSO_4 et réduction électrochimique (première

incorporation) à potentiel imposé à $-1,2$ V/ECS, (b) deuxième incorporation, (c) troisième incorporation.

Figure IV.18. Electrodeposition du nickel sur la polyaniline par la méthode galvanostatique. Intensité de courant appliqué = $-0,1$ mA, $t = 60$ s.

Figure IV.19. Electrodeposition du nickel sur polyaniline par la méthode galvanostatique, $i = -0,1$ mA, à différents temps de dépositions : (a) 60s, (b) 90s, (c) 120s, (d) 180s.

Figure IV.20. Diagrammes de Nyquist obtenus dans une solution (0.1 M $\text{LiClO}_4/0.5$ M H_2SO_4) :(a) PANi/ITO, (b) : Ni-PANi/ITO

Figure IV.21. Spectres UV-visible des films de (a) PANi et (b) Ni-PANi/ITO.

Figure IV.22. Image MEB obtenues après dépôt de nickel sur PANi pendant 60 secondes à -0.1 mA dans une solution de NiSO_4 0.1 M

Figure IV.23. Diagrammes de diffraction des rayons X de film composite Ni- PANi déposé sur substrat d'ITO

Figure. IV.24. Courbes de voltamétrie cyclique sur électrode ITO (1cm^2), tracées dans une solution de CuSO_4 0.1 M et Na_2SO_4 0.1 M, $v = 10\text{mVs}^{-1}$.

Figure.IV.25. Courbe voltampérométrique de l'électrode PANi / ITO dans une solution de $0,1$ M $\text{CuSO}_4/0,1$ M Na_2SO_4 . Vitesse de balayage = 10 mV / s.

Figure IV.26. Chronoampérogrammes des dépôts de cuivre sur la surface de PANi/ITO à différents potentiels : (a) -0.4 V, (b) -0.5 V, (c) -0.6 V, (c) -0.7 V.

Figure IV. 27. Transitoires du courant normalisé i/i_{max} en fonction de t/t_{max} (nucléation 2D) lors de l'électrodeposition de cuivre sur la surface de polyaniline à différents potentiels appliqués.

Figure IV.28. Transitoires du courant normalisé $(i/i_{\text{max}})^2$ en fonction de t/t_{max} (nucléation 3D) lors de l'électrodeposition de cuivre sur la surface de polyaniline à différents potentiels appliqués.

Figure IV.29. Voltampérogrammes relatifs à l'analyse du film polyaniline (a) et du composite Cu-PANi (b) dans ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{LiClO}_4$) obtenus dans un domaine de balayage de potentiel compris entre -0.2 et 0.9V/ECS , $v = 10$ mV/s

Figure IV.30. images MEB de différents électrodes : (a) PANi/ITO, (b) Cu/ITO et Cu-PANi/ITO (c,d,e,f) à différents potentiels -0.4 v, -0.5 V, -0.6 V, -0.7 V respectivement.

Figure IV. 31. Diagrammes de diffraction des rayons X de film composite Cu- PANi déposé sur substrat d'ITO

Figure IV.32. Courbes potentiostatique des dépôts de cuivre a $E = -0.7$ V durant 30, 60, 90,120 et 180 s.

Figure.IV.33. Transitoires du courant normalisés $(i/i_{\max})^2$ en fonction de t/t_{\max} lors de l'électrodéposition de cuivre sur la surface de polyaniline à différents potentiels appliquées.

Figure IV.34. Images MEB obtenues après dépôt de cuivre sur PANi pendant : (a) 30 s, (b) 60 s, (c) 90, (d) 120 s et (e) 180 seconde à -0.7 V dans une solution CuSO_4 0.1 M.

Figure.IV.35. Spectres d'absorption IR de PANi/ITO et du composite Cu-PANi/ITO.

Figure IV.36. Spectres UV-visible des films de (a) PANi et (b) Cu-PANi

Chapitre V

Figure V.1. Voltamogrammes cycliques de Ni-PANi /ITO dans une solution de NaOH 0,1 M, $V_b = 15$ mVs-1 pendant 10 cycles

Figure V.2. (a) Courbes de voltamétrie cyclique tracées sur l'électrode Ni-PANi/ITO à différentes vitesses de balayage (v) dans une solution NaOH 0.1M. (b) Variation de l'intensité du pic d'oxydation et de réduction en fonction de la racine carrée v .

Figure V.3. Courbe de voltamétrie cyclique enregistrée sur l'électrode Ni-PANi/ITO dans une solution de 0,1 M NaOH en absence (a) et en présence (b) du glucose.

Figure V.4. Courbes de voltamétrie cyclique enregistrées sur trois électrodes Ni-PANi/ITO préparées à différents nombres de cycle de polyaniline : 3, 5,7, 9 et 11cycles. Milieu : NaOH 0,1 M, contenant 1mM glucose.

Figure V.5. Images MEB d'insertion des particules de Nickel sur différentes épaisseurs de polyaniline

Figure V.6. Courbes de voltamétrie cyclique enregistrées sur quatre électrodes Ni-PANi/ITO préparées avec différentes durées d'électrodéposition du nickel : 60, 90,120 et 180 s en milieu 0,1 M NaOH contenant 1 mM de glucose.

Figure V.7. (a) Variation de la réponse de l'électrode Ni-PANi/ ITO suite à l'injection successive de différentes concentrations du glucose dans une solution 0,1 M NaOH. (b) Courbe de calibration de la réponse du capteur.

Figure V.8. (a) Courbes de voltamétrie cyclique tracées sur l'électrode Ni-PAni/ITO à différentes vitesses de balayage (v) dans une solution de 0.1 M NaOH contenant 1 mM de glucose. (b) Variation de l'intensité du pic d'oxydation de glucose en fonction de la racine carrée de v

Figure V.9. Réponse ampérométrique de l'électrode Ni-PAni/ITO dans une solution 0,1 M NaOH avec des injections successives des analytes : Glc, KCl, Sac, AA et H₂O₂.

Figure V.10. Voltamogrammes cycliques de (a) PAni / ITO, (b) Cu / ITO et (c) Cu-PAni / ITO dans une solution de 0,1 M NaOH.

Figure V.11. Voltamogramme cyclique de Cu-PAni/ITO dans une solution de NaOH à 0,1 M (a) en absence et (b) en présence de 0,1 mM de glucose.

Figure V.12. Voltamogrammes cycliques de glucose 0,1 mM enregistrés aux électrodes PAni/ITO, Cu/ITO et Cu-PAni/ITO dans NaOH 0,1 M. vitesse de balayage = 15 mV/s.

Figure V.13. Réponse ampérométrique de l'électrode modifiée Cu-PAni/ITO à l'addition successive de glucose à un potentiel appliqué de -0,45V (a). (b) Courbe d'étalonnage de l'électrode Cu-PAni/ ITO en fonction de la concentration en glucose

Figure V.14. Voltamogramme cyclique du composite Cu-PAni / ITO dans NaOH 0,1 M avec différentes concentrations de glucose. $V_b = 15 \text{ mV/s}$.

Figure V.15. Réponse ampérométrique d'une électrode Cu-PAni/ITO dans une solution de NaOH 0,1 M, à des injections successives d'analytes: glucose, AA et KCl.

Liste des tableaux

Tableau I. : Valeurs des bandes interdites de certains polymères conjugués

Tableau III.1 : Epaisseur des films polyaniline élaboré a différent nombre de cycle

Tableau III.2 : Paramètres électriques correspondants aux films polyaniline obtenus pour différent nombre de cycle

Tableau IV.1 La rugosité RMS (nm) de PANi, nickel and Ni-PANi électrodes à différents potentiels

Tableau IV.2 : Paramètres électriques correspondants aux films obtenus pour différentes durée de trempage. Pour PANi et le composite Ni-PANi

Tableau IV.3 : Paramètres électriques correspondants aux films obtenus pour différentes concentration de NiSO₄.

Tableau IV.4 : Paramètres électriques correspondants aux films obtenus pour différentes nombre d'incorporations sur la quantité du nickel précipitée dans les films de Polyaniline.

Tableau IV.5 : Résultats de la mesure de la résistivité et de la conductivité de PANi et Ni-PANi

Tableau IV.6 : conductivité des films PANi/ITO et Cu-PANi/ITO

Tableau V.1 : Comparaison des performances analytiques du capteur Ni-PANi/ITO avec celles d'autres matériaux utilisés pour la détermination du glucose

Tableau V.2 : Comparaison des performances analytiques du capteur Cu-PANi/ITO avec celles d'autres matériaux utilisés pour la détermination du glucose.

Abréviations

PAni : Polyaniline

Leucoéméraldine base : (LEB)

Éméraldine sel : (ES)

Éméraldine base : (EB)

Pernigraniline base : (PB)

ITO : Oxyde d'étain dopé en indium

LiClO₄ : perchlorate de lithium

Eg : Energie de gap

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital (Orbitale moléculaire occupée la plus élevée)

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital (orbite moléculaire inoccupée la plus basse)

σ : La conductivité

ρ : la résistivité

Voltamétrie cyclique : VC

Chronoampérométrie : CA

Chronopotentiométrie : CP

Vitesse de balayage : V_b

Spectroscopie infrarouge : FTIR

AFM : Microscope à force atomique

MEB : Microscope électronique à balayage

UV-vis : Ultraviolet Visible

PL : Photoluminescence

Nickel : Ni

Cuivre : Cu

Glucose : gluc

Acide ascorbique : AA

Saccharose : Sac

L'eau oxygénée : H₂O₂

Introduction générale

Introduction générale

Le développement de nouveaux capteurs pour la détection des espèces chimiques ou biologiques en des termes qualitatifs et quantitatifs à haute sensibilité, fiabilité, rapidité de réponse et bonne sélectivité a fait l'objet d'une attention particulière de nombreux chercheurs depuis des décennies d'années, en raison de leur grand intérêt dans de nombreux domaines, non seulement en analyse chimique et biologique, mais également dans diverses applications cliniques, environnementales, de diagnostic, agro-alimentaires et biotechnologiques [1, 2].

Pour les patients diabétiques, des mesures régulières de la glycémie sont très importantes pour déterminer si les traitements fonctionnent efficacement [3]. Les tests enzymatiques ont été largement utilisés [4, 5] et des méthodes de détection telles que la fluorométrie [6], la microbalance à cristal de quartz, les techniques électrochimiques [7] et chromatographiques [8] ont été rapportées à cet égard. Les électrodes modifiées par des enzymes, telles que le glucose oxydase (GOX) et le glucose déshydrogénase (GDH), présentent une médiocre reproductibilité, une stabilité thermique et chimique limitée, ainsi qu'un coût élevé, malgré une excellente sélectivité et une sensibilité élevée. Par conséquent, la création de capteurs de glucose électrochimiques avec une sensibilité élevée, une grande fiabilité, des temps de réponse courts, une bonne recyclabilité et un faible coût est devenue un besoin de plus en plus important.

Pour surmonter ces inconvénients, de nombreux efforts ont été consacrés au développement de capteurs de glucose non enzymatique basés sur des matériaux électroactifs dotés de capacités catalytiques capables d'oxyder le glucose directement à la surface de l'électrode. En fait, l'oxydation électrocatalytique directe du glucose au niveau d'une électrode non enzymatique présenterait des avantages par rapport aux électrodes enzymatiques. La découverte la plus importante à ce jour dans ce domaine est que la surface hautement active du matériau de l'électrode joue un rôle clé dans l'électrooxydation du glucose. De nombreux matériaux pour électrodes non enzymatiques ont été développés, notamment des nanomatériaux en métaux nobles [9, 10] et leurs alliages [11, 12], des métaux de transition et leurs alliages [13, 16], des oxydes métalliques [17-21] et des matériaux composites [22 -25].

Actuellement, de nombreuses études sur l'incorporation de particules métalliques dans une matrice polymère conductrice, telles que le polypyrrole, la polyaniline ou le polythiophène [26–32] ont été rapportées. L'intérêt de ces matériaux réside dans le fait qu'ils sont prometteurs de nouveaux matériaux dans les domaines de la catalyse et de l'électrocatalyse. En effet, la possibilité de disperser des particules métalliques dans des polymères organiques mécaniquement stables permet une bonne séparation physique des centres catalytiques, ce qui conduit à une surface d'électrode hautement active adaptée à une électrocatalyse efficace et reproductible. Parmi les polymères conducteurs, la polyaniline (PAni) s'est révélée être un excellent candidat pour la

Introduction générale

fabrication de matériaux d'électrode pour divers biocapteurs, en raison de sa conductivité électrique élevée, de ses propriétés redox uniques et de sa forte adhérence [33, 34].

L'électrodéposition est une technique efficace et largement utilisée en raison du faible coût et de la facilité d'utilisation pour la dispersion de microparticules des métaux de transition, tel que le nickel et le cuivre, sur la surface d'un film polymère conducteur électrodéposé sur un substrat en verre d'oxyde d'étain dopé en indium avec des propriétés électrocatalytiques spécifiques.

Ce travail de thèse portera sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux, en vue de leur utilisation en tant que matériau d'électrode en électrocatalyse (électrodes modifiées) comme biocapteurs et dans l'environnement pour la détection et l'oxydation des molécules à l'état de trace. L'effet de la nature du matériau d'électrode et de la nature du dopant (métal de transition) sur les propriétés électrochimiques de ces semi-conducteurs organiques conjugués ainsi que sur la stabilité de ces matériaux avec le temps, feront aussi l'objet de ce travail. Différentes techniques électrochimiques, spectroscopiques d'analyse de surfaces seront utilisées pour la caractérisation des matériaux.

La présente thèse est organisée en quatre chapitres.

Le premier chapitre a été consacré sur une étude bibliographique sur les polymères conducteurs notamment la polyaniline, leurs différents modes de synthèse, leurs propriétés chimiques, électrochimiques ainsi que leurs principales applications. La deuxième partie s'intéresse à la présentation de l'état de l'art sur les électrodes modifiées.

L'intégralité du second chapitre a été consacrée aux méthodes et techniques expérimentales utilisés pour la synthèse et la caractérisation des films minces de PANi/ITO et des composites métal-PANi/ITO.

Le troisième chapitre, est consacré à la description et l'interprétation de nos résultats obtenus lors de l'électrosynthèse et la caractérisation électrochimique par voltampérométrie cyclique, méthode d'impédance, spectroscopie UV-visible et morphologique par le MEB et EDX, du polymère seul (PANi).

Le quatrième chapitre est focalisé sur l'élaboration des matériaux composite (métal-PANi) et leurs caractérisation par différents méthodes électrochimique, optique ainsi que structurale.

Introduction générale

Le cinquième chapitre, décrit la détermination électrochimique du glucose sur la surface d'une électrode ITO modifiée par un film mince de polyaniline contenant des particules de métaux de transitions tel que le nickel et le cuivre dispersées sur sa surface. Les propriétés électrochimiques du matériau obtenu vis-à-vis de l'oxydation de glucose sont examinées par voltamétrie cyclique et Chronoampérométrie et comparées à celles du polymère pur.

Ce travail se termine par une conclusion générale, qui dresse un bilan des différents résultats obtenus.

Introduction générale

Références

- [1] H. Li, C.Y. Guo, C.L. Xu. *Biosensors and Bioelectronics* 63 (2015) 339-346.
- [2] J.S. Ye, C.W. Chen, C.L. Lee. *Sensors and Actuators B: Chemical* 208 (2015) 569-574.
- [3] J. Wang. *Chemical reviews* 108 (2008) 814-825.
- [4] S. Rauf, A. Ihsan, K. Akhtar, M.A. Ghauri, M. Rahman, M.A. Anwar, A.M. Khalid. *Journal of Biotechnology* 121 (2006) 351-360.
- [5] T.W. Siegel, S.R. Smith, C.A. Ellery, J.R. Williamson, P.J. Oates. *Analytical Biochemistry* 280 (2000) 329-331.
- [6] L.H. Cao, J. Ye, L.L. Tong, B. Tang. *Chemistry—A European Journal* 14(2008) 9633-9640.
- [7] H. Muguruma, Y. Kase, N. Murata, K. Matsumura. *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 26033-26039.
- [8] M. Nordling, M. Elmgren, J. Stahlberg, G. Pettersson, S.E. Lindquist. *Analytical Biochemistry* 214 (1993) 389-396.
- [9] B. K. Jena, C. R. Raj. *Chemistry* 12 (2006) 2702–2708.
- [10] N.D. Nguyen, T. VanNguyena, A.D. Chua, H.V. Trana, L. T. Trana, C. D. Huynha. *Arabian Journal of Chemistry* 11(2018) 1134-1143.
- [11] Y. Sun, H. Yang, X. Yu, H. Meng, X. Xu. *RSC Advances* 5(2015) 70387–70394.
- [12] L. Wang, W. Zhu, W. Lu, X. Qin, X. Xu. *Biosensors and Bioelectronics* 111 (2018) 41–46.
- [13] M. Jafarian, F. Forouzandeh, I. Danaee, F. Gobal, M.G. Mahjani. *Journal of Solid State Electrochemistry* 13 (2009) 1171–1179.
- [14] Y. Mu, D. Jia, Y. He, Y. Miao, H. L. Wu. *Biosensors and Bioelectronics*, 26 (2011) 2948–2952.
- [15] X. Liu, W. Yang, L., Chen, J. Jia. *Electrochimica Acta* 235 (2017) 519–526.
- [16] X. Gong, Y. Gu1, F. Zhang, Z.Liu1, Y. Li, G. Chen, B. Wang. *Journal Frontiers in Materials* 6 (2019) 1-9.
- [17] J.T.C. Barragan, S. Kogikoski, E. T. S. G. Da Silva, L. T. Kubota. *Analytical Chemistry* 90 (2018) 3357–3365.

Introduction générale

- [18] Y. Handa, K. Watanabe, K. Chihara, E. Katsuno, T. Horiba, M. Inoue, S. Komaba. *Journal of the Electrochemical Society* 165 (2018) H742–H749.
- [19] J.H. Shim, M. Kang, Y. Lee, C. Lee. *Microchimica Acta* 177 (2012) 211–219.
- [20] Y. Ding, Y. Wang, L. Su, M. Bellagamba, H. Zhang, Y. Lei. *Biosensors and Bioelectronics* 26 (2010) 542–548.
- [21] Y. Lei, X. Yan, J. Zhao, X. Liu, Y. Song, N. Luo, Y. Zhang. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces* 82 (2011) 168–172.
- [22] S. Poyraz, Z. Liu, Y. Lu, N. Liu, M. J. Kim, Zhang. *Sensors and Actuators B: Chemical* 201 (2014) 65–74.
- [23] S. Bilal, W. Ullah, A.H. Ali Shah. *Electrochimica Acta* 284 (2018) 382–391.
- [24] T. Marimuthu, S. Mohamad, Y. Alias, *Synthetic Metals* 207 (2015) 35–41.
- [25] A. AL-Mokaram, R. Yahya, M. Abdi, H. Mahmud, *Nanomaterials* 7 (2017) 129.
- [28] V. Tsakova, D. Borissov, *Electrochemistry Communications* 2 (2000) 511–515.
- [29] A. Zouaoui, O. Stephan, M. Carrier, J.C. Moutet, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 474 (1999) 113–122.
- [30] M.R. Guascito, P. Boffi, C. Malitesta, L. Sabbatini, P.G. Zambonin. *Materials Chemistry and Physics* 44 (1996) 17–24.
- [31] I. Becerik, F. Kadirgan. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 436 (1997) 189–193.
- [32] D. Schroer, R.J. Nichols, H. Meyer. *Electrochimica Acta*, 40 (1995) 1487–1494.
- [33] E.C. Venancio, W.T. Napporn, A.J. Motheo. *Electrochimica Acta* 47(2002) 1495–1501.
- [34] M.C. Henry, C.C. Hsueh, B.P. Timko, M.S. Freund. *Journal of the Electrochemical Society* 148 (2001) D155–D162.

Chapitre I:

Etude bibliographique

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Rappel théorique sur les polymères organiques conducteurs

Le mot polymère conducteur est aujourd'hui devenu un terme générique, utilisé pour identifier l'ensemble des polymères conjugués. Ces derniers se présentent sous la forme de chaînes polymériques qui présentent une conjugaison totale sur chacune d'entre elles. Cette conjugaison leur confère les propriétés communes et induit une structure électronique qui les rapproche des semi-conducteurs.

L'objectif de ce chapitre est de présenter dans un premier temps, les principales propriétés des matériaux polymères conducteurs en nous concentrant plus particulièrement sur la polyaniline. Dans la deuxième partie, nous avons fait un rappel bibliographique sur les électrodes modifiées et leur utilisation, avant de mettre en évidence son utilisation en électrocatalyse.

I.1.1. L'historique des polymères conducteurs

La découverte des polymères conducteurs électroniques est habituellement attribuée en 1977 à Shirakawa, Mac Diarmid et Heeger qui ont été récompensés par le prix Nobel en chimie, qui leur a été accordé en 2000, pour leurs rôles dans le développement de ce type de polymères [1-3]. Leur point de départ était lié à l'obtention accidentelle, en 1967 de polyacétylène sous forme de film, qui avait montré une conductivité presque équivalente à celle des métaux dans son état oxydé [4,5]. Ils se sont rendus compte de ce fait, qu'il était possible de moduler la conductivité électrique du poly acétylène moyennant l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou accepteuses d'électrons. Il s'agit tout simplement du phénomène de dopage, qui fait passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteur [4]. Cette découverte a contribué au développement d'autres polymères conjugués stables et ayant des conductivités électriques élevées tels que : poly (para-phénylène) (PPP) [6], le poly thiophène (PT) [7] ou le poly pyrrole [8]. La figure I.1 représente la structure de quelques polymères conducteurs les plus utilisés :

Chapitre I : Etude bibliographique

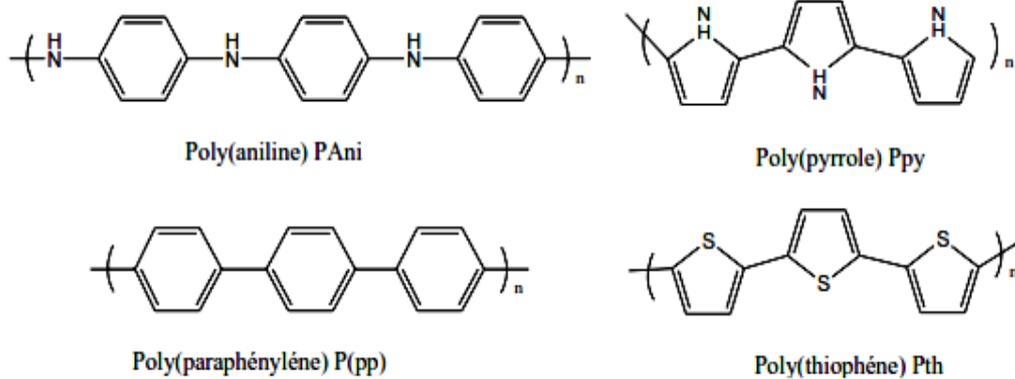


Figure I.1. Structure de quelques polymères conducteurs les plus utilisés

I.1.2. Les familles de polymères conducteurs

Suivant la nature et la conductivité, il existe deux familles de polymères conducteurs

- Polymère conducteur électronique ;
- Polymère conducteur ionique.

I.1.2.1. Polymère conducteur électronique

En raison du déplacement d'électrons dans une partie plus ou moins étendue de la substance, il existe deux types de ces polymères conducteurs :

a-Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

Les polymères conducteurs extrinsèques sont composés d'une matrice constituée d'un polymère isolant, dans laquelle est dispersée une poudre conductrice constituée soit de particules métalliques, soit de polymères conducteurs intrinsèques [9], soit de carbone [10], afin d'augmenter la conductivité électronique. La conductivité est assurée par un phénomène de percolation [11] des particules conductrices, lorsque leur concentration atteint un certain seuil [12]. Ces matériaux peuvent également devenir conducteurs, sous l'effet d'une pression permettant la percolation des charges. Ils sont généralement utilisés dans les composés électroniques, les emballages ou encore les surfaces antistatiques.

Chapitre I : Etude bibliographique

b-Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

Les polymères conducteurs intrinsèques sont constitués d'une chaîne principale conjuguée (d'où l'appellation de polymères π -conjugués ou polymères conjugués), avec une alternance de liaisons simples et doubles. Cette conjugaison permet l'établissement d'un réseau π délocalisé responsable de la conductivité électronique. La conductivité étant de type polaronique, la mobilité des porteurs majoritaires (électrons ou trous suivant le type de conductivité n ou p) est généralement faible. On peut classer les polymères conducteurs intrinsèques en différentes familles : les systèmes polyéniques, les systèmes aromatiques, les systèmes hétérocycliques aromatiques, les systèmes mixtes (par exemple aromatiques vinyléniques) [13] (figure I.2).

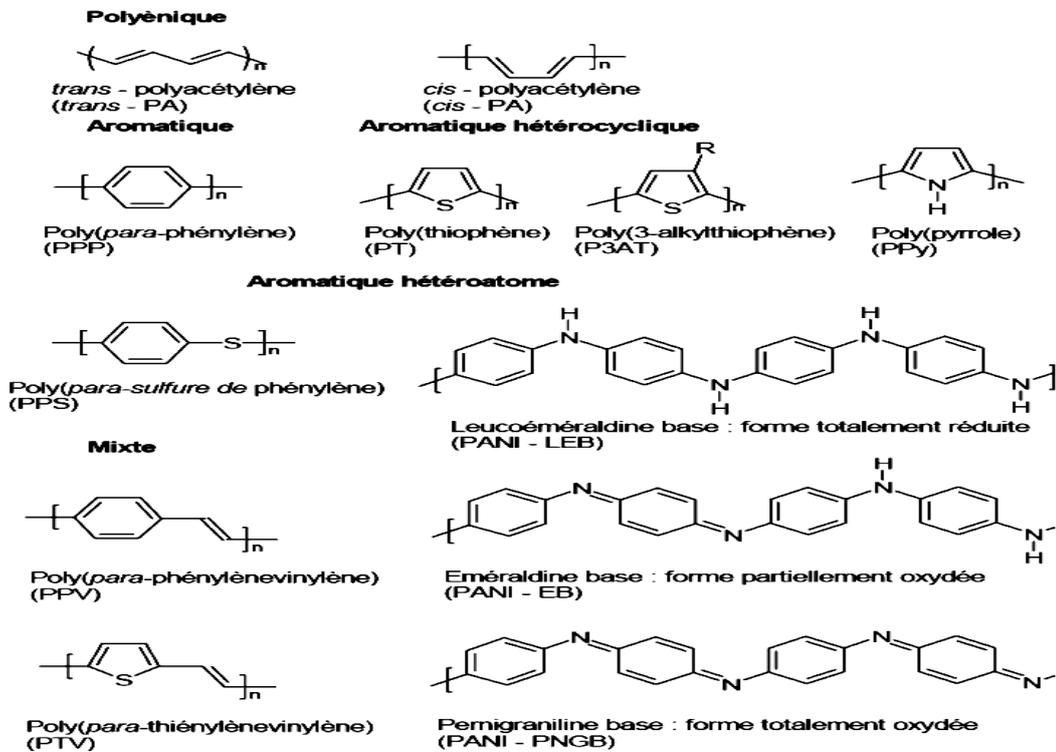


Figure I.2. Structures chimiques des principales familles de polymères conjugués.

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1.2.2. Polymères conducteurs ioniques

Les polymères conducteurs ioniques sont des complexes du type polymères / sels. La conduction est assurée par des ions métalliques nobles. La présence d'hétéroatomes, tels que O, S, P, N dans une macromolécule, permet des interactions avec des cations. La mobilité de la chaîne favorise le mouvement des porteurs de charge. Pour réaliser un système bon conducteur ionique, il faut une bonne solvation du sel et une bonne mobilité des macromolécules [8].

I.1.3. Dopage des polymères π conjugués

Pour transformer les polymères semi-conducteurs, qui sont isolants à l'état neutre, en conducteurs, il faut introduire des porteurs de charge mobiles, à travers un processus appelé dopage. Le terme dopage a été adopté de la physique du solide, en raison de la similitude phénoménologique avec le dopage des semi-conducteurs inorganiques. Néanmoins, la nature chimique et le pourcentage de dopage des polymères conducteurs sont largement différents, de ceux des semi-conducteurs inorganiques.

Le silicium est un semi-conducteur largement utilisé dans l'industrie électronique. Il est dopé par l'introduction d'une faible quantité d'atomes de gallium (dopage de type p) ou d'arsenic (dopage de type n). Le taux de dopage ne dépasse pas 0.01%. Par contre, le taux de dopage des polymères semi-conducteurs est largement supérieur à celui des semi-conducteurs inorganiques, il peut arriver jusqu'à 50%. En plus, la méthode de dopage des polymères semi-conducteurs est très différente de celle des semi-conducteurs inorganiques. Le dopage est réalisé par des réactions d'oxydoréduction ou par traitement acido-basique.

De la même manière que dans le cas des semi-conducteurs inorganiques, le dopage redox peut être de type n ou p. Le dopage de type p, qui est le plus courant, est réalisé par oxydation (schéma I.1a). Par ce processus, des électrons sont retirés du polymère pour transformer la chaîne en polycation. La neutralité électrique est assurée par la présence des anions (contre-ions) dans la matrice polymère. Ce type de dopage est très facile et dans le cas de polymérisation oxydative (comme par exemple, le polypyrrole, la polyaniline, le PEDOT), le dopage de type p accompagne la réaction de polymérisation. Un polymère dopé est obtenu à la fin de la réaction.

Le dopage de type n est réalisé par réduction du polymère neutre en le transformant en polyanion (schéma I.1b), avec des cations provenant du dopant pour assurer la neutralité électrique. Par exemple, le traitement du polyacétylène par des vapeurs de brome ou d'iode

Chapitre I : Etude bibliographique

conduit au polyacétylène dopé de type n. En règle générale, le dopage de type p conduit à des polymères beaucoup plus stables que les polymères dopés de type n. Le poly acétylène dopé n perd à l'air la moitié de sa conductivité pendant une journée. Il peut se décomposer en présence de faible quantité d'eau ou d'autres sources de protons, tandis que le polypyrrole et la polyaniline dopés de type p sont beaucoup plus stables, même à l'air.

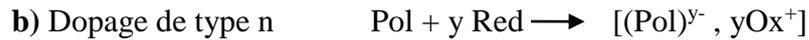


Schéma I.1. Dopage des polymères conducteurs.

Le dopage peut être réalisé par voie électrochimique. Ce type de dopage permet de contrôler le taux de dopage, ce qui est plus difficile par dopage chimique. L'électrode injecte la charge dans le polymère semi-conducteur, et les ions venant de l'électrolyte diffusent à travers la structure du polymère pour compenser la charge électrique. A l'équilibre électrochimique, le taux de dopage est contrôlé par la tension entre le polymère et la contre électrode [14,15]. Les polyhétérocycles peuvent être dopés de type n par voie électrochimique. Cela nécessite un potentiel d'électrode négatif très élevé. Ce type de dopage n'est pas totalement réversible comme le dopage de type p [16].

Le dopage acido-basique est réalisé par traitement du polymère avec une solution d'acide (figure I.3). Par exemple, la polyaniline se transforme en milieu acide de l'état neutre (leucoéméraldine) (isolant) à l'état dopé (éméraldine) (conducteur). Cette transformation qui est totalement réversible, est accompagnée par un changement de couleur du bleu au vert.

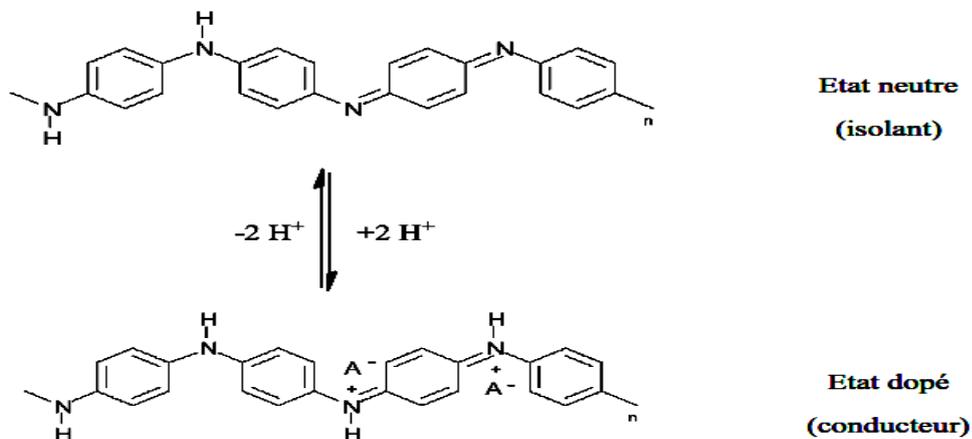


Figure I.3. Dopage protonique de la polyaniline

Chapitre I : Etude bibliographique

Dans les semi-conducteurs non organiques, du fait de la rigidité du réseau cristallin, le diagramme des bandes du matériau n'est pas modifié après le dopage. Par contre, lors du dopage des polymères semi-conducteurs, la chaîne polymère subit des déformations géométriques. Des contre-ions sont insérés au voisinage de la chaîne, pour compenser l'apparition d'une charge sur le squelette macromoléculaire conjugué et assurer ainsi la neutralité du système. Ces déformations conduisent à des modifications importantes des états appartenant aux bandes de valence et de conduction. Des niveaux d'énergie locaux sont créés dans la bande interdite.

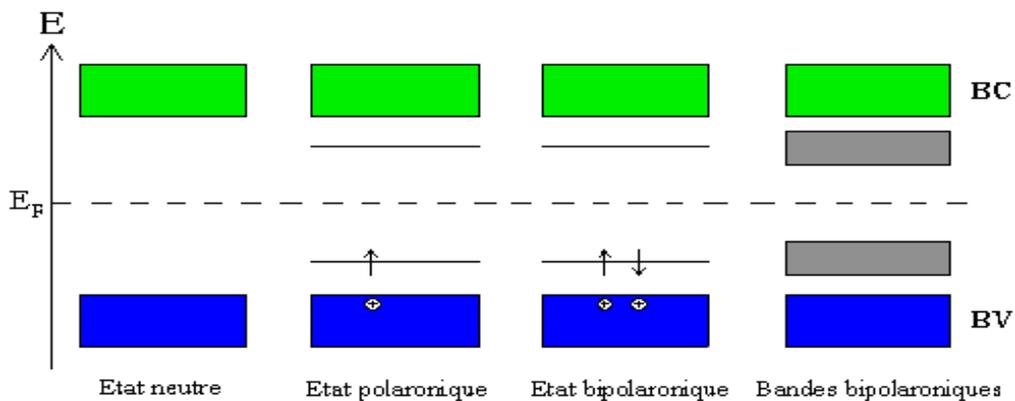


Figure I.4. Schéma de bandes du dopage progressif d'un polymère conducteur [17].

I.1.4. Conduction électronique des polymères

I.1.4.1. La théorie des bandes

La théorie qui permet d'expliquer la structure d'un matériau est la théorie des bandes [18 ,19]. Les polymères conjugués possèdent une structure de bande caractéristique, avec des niveaux d'énergies des orbitales moléculaires liantes de (type π), caractérisées par une orbitale HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), se trouvant dans la bande de valence et des orbitales moléculaires antiliantes (de type π^*), caractérisées par une orbitale LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), situées dans la bande de conduction [20]. La zone comprise entre la bande de valence et la bande de conduction est appelée bande interdite (E_g). Pour qu'il y ait conduction électronique, les électrons doivent passer de la bande valence à la bande de conduction et ainsi franchir cette bande interdite.

Chapitre I : Etude bibliographique

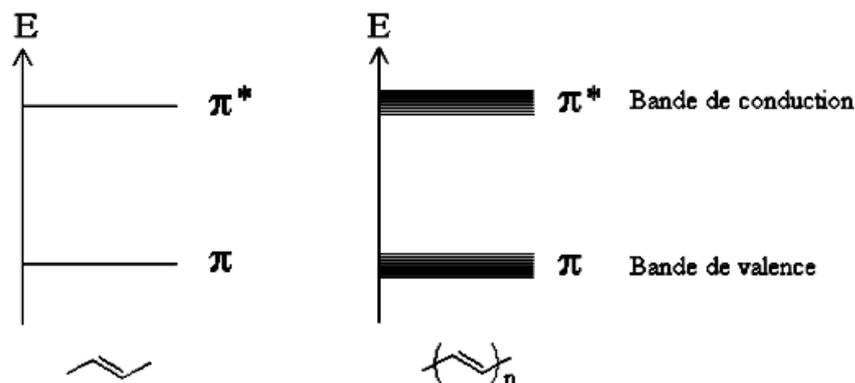


Figure I.5. Niveaux d'énergie des orbitales p dans un polymère conducteur.

La bande interdite d'un matériau est un paramètre clef qui gouverne sa conductivité électrique. Il est donc possible de faire une distinction qualitative entre les isolants et les semi-conducteurs ou un métal par la largeur de leur gap (Figure I.6). Dans un isolant, le gap est large ($E_g = 3 \text{ eV}$), il n'y a donc aucune chance d'exciter un électron pour qu'il passe dans la bande de conduction. Dans un métal, le gap est nul ; il y a continuité entre les bandes de valence et celles de conduction, il y a donc toujours des électrons susceptibles de conduire le courant. Pour les semi-conducteurs, la bande interdite est étroite ($0.5 \text{ eV} < E_g < 3 \text{ eV}$), ainsi les électrons peuvent se déplacer lorsqu'on applique un champ électrique.

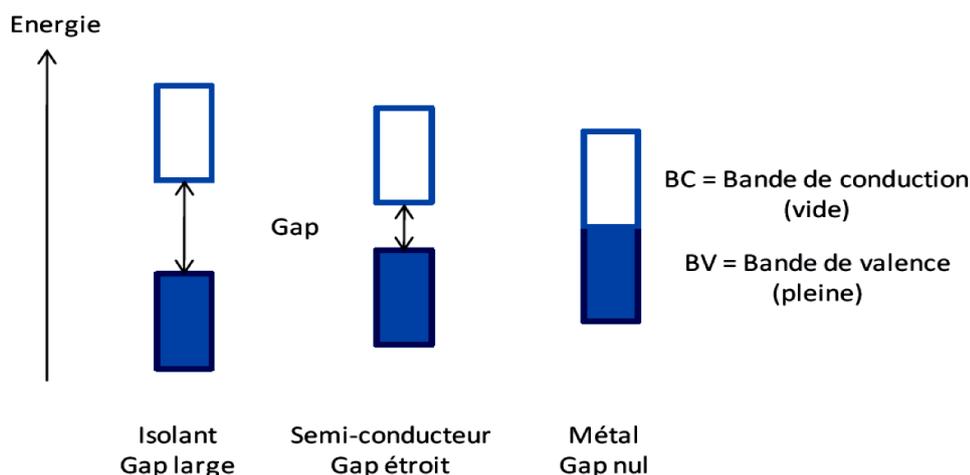


Figure I.6. Représentation dans le modèle de bandes des différents matériaux : Isolant, Semi-conducteur et Métal.

Chapitre I : Etude bibliographique

Dans cette classification, la plupart des polymères conjugués non dopés, se situent à la frontière entre les isolants et les semi-conducteurs. Les gaps des polymères conjugués les plus étudiés sont indiqués sur le (Tableau. I.)

Tableau. I. : Valeurs des bandes interdites de certains polymères conjugués.

Polymère conjugué	Gap (eV)
Trans-PA	1.4-1.5 [21]
PAni-EB	1.4 [22]
PAni-PNG	1.8-2.0 [22]
PT	2.0-2.1 [23]
PPY	3.2 [24]

I.1.4.2. Propriétés électriques des polymères semi-conducteurs

Les propriétés électriques des polymères semi-conducteurs et surtout leur conductivité, sont fonctions de l'état de dopage. D'autres facteurs peuvent aussi affecter la conductivité comme la substitution du monomère, la méthode de synthèse, la température...etc.

La conductivité (σ) qui est l'inverse de sa résistivité propre (ρ), est mesuré en S/cm. Plusieurs méthodes sont utilisées pour mesurer la conductivité des polymères semi-conducteurs. La technique des 4 pointes est la plus utilisée pour mesurer la conductivité des films et des disques compressés. Figure I.7 montre les conductivités électriques des polymères semi-conducteurs les plus connus, comparés à celles des matériaux inorganiques connus. L'état de dopage est le facteur le plus important qui détermine la conductivité. Pour un même polymère semi-conducteur, la conductivité peut augmenter de plus de 8 ordres de grandeur après le dopage. Une conductivité de l'ordre de 10^5 S/cm a été mesurée pour un film de polyacétylène [25] dopé. Tandis que le polyacétylène non dopé est isolant, comme le montre la Figure I.7. Contrairement aux métaux, la conductivité des polymères semi-conducteurs est anisotropique [26]. La conductivité à travers les chaînes est plus petite que la conductivité le long des chaînes, et chacune de ces conductivités est fonction de la température. La conductivité le long des chaînes dépend de la longueur des chaînes et de la conjugaison, tandis que la conductivité à travers les chaînes dépend du taux de cristallisation [27]. Une conductivité de l'ordre de 500 S/cm, a été obtenue pour un film de polyaniline orienté [28].

Chapitre I : Etude bibliographique

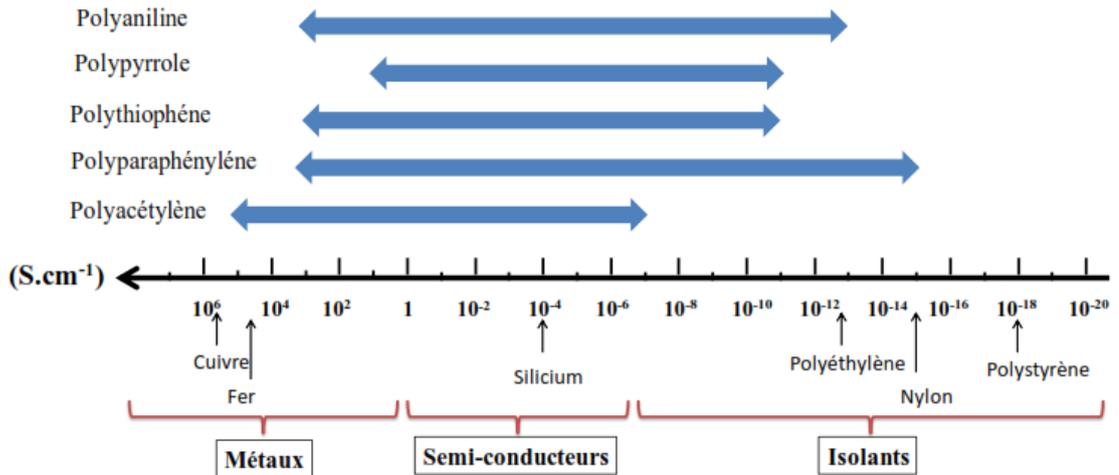


Figure I.7. Ordres de grandeur de la conductivité électronique des différentes familles de PCEs entre l'état dopé (conducteur électronique) et l'état neutre (isolant), ainsi que de quelques composés métalliques ou minéraux [29].

I.2. Polyaniline

La Polyaniline (PAni) est l'un des polymères conducteurs les plus intéressants ayant une conductivité électrique contrôlable et variant entre celle d'un isolant, un semi-conducteur et un métal [30], sa formule idéale en forme base est constitué de 3 ($-C_6H_4-NH-$) unité benzoïde et une unité quinoïde ($-N=C_6H_4=N-$) [31].

La PAni peut être facilement synthétisée par voie chimique et électrochimique, elle est stable chimiquement, ayant une forte absorption dans le spectre visible et une haute mobilité des porteurs de charge [32], ses propriétés physiques sont contrôlées par les deux états d'oxydation et de protonation. La Polyaniline possède une propriété unique entre les polymères conducteurs est le dopage-dédopage réversible et relativement simple par l'ajout d'acide-base, ce qui permet de contrôler ces propriétés électriques et optiques [30]. Le changement de ces propriétés est une fonction de la structure moléculaire de la PAni [33]. La gamme de la conductivité électrique du PAni varie entre celle des polymères plastiques ou isolants (10^{-9} S/cm) et des métaux (10^{+4} S/cm). Cette conductivité est contrôlable en raison du type de la polymérisation utilisée pour former la PAni, de la quantité et de la nature du dopant.

Chapitre I : Etude bibliographique

I.2.1. Les différentes formes de Polyaniline en fonction de son état d'oxydation

La structure de la Polyaniline synthétisée par voie chimique ou électrochimique en fonction de son état d'oxydation, peut être décrite par la formule suivante :

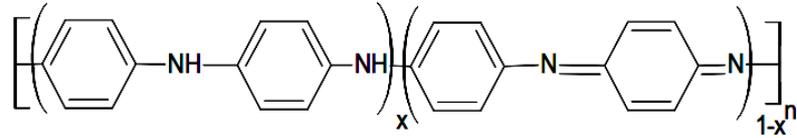


Figure I.8. Structure générale de la polyaniline, x définit le degré d'oxydation du polymère [34].

Ainsi, les principales formes de la polyaniline en fonction de la valeur de X sont :

- La forme réduite, X=1 : leucoéméraldine base (LEB, jaune)
- La forme semi-oxydée, X=0,5 : éméraldine base (EB, bleue)
- La forme oxydée, X=0 : pernigraniline base (PB, violette)

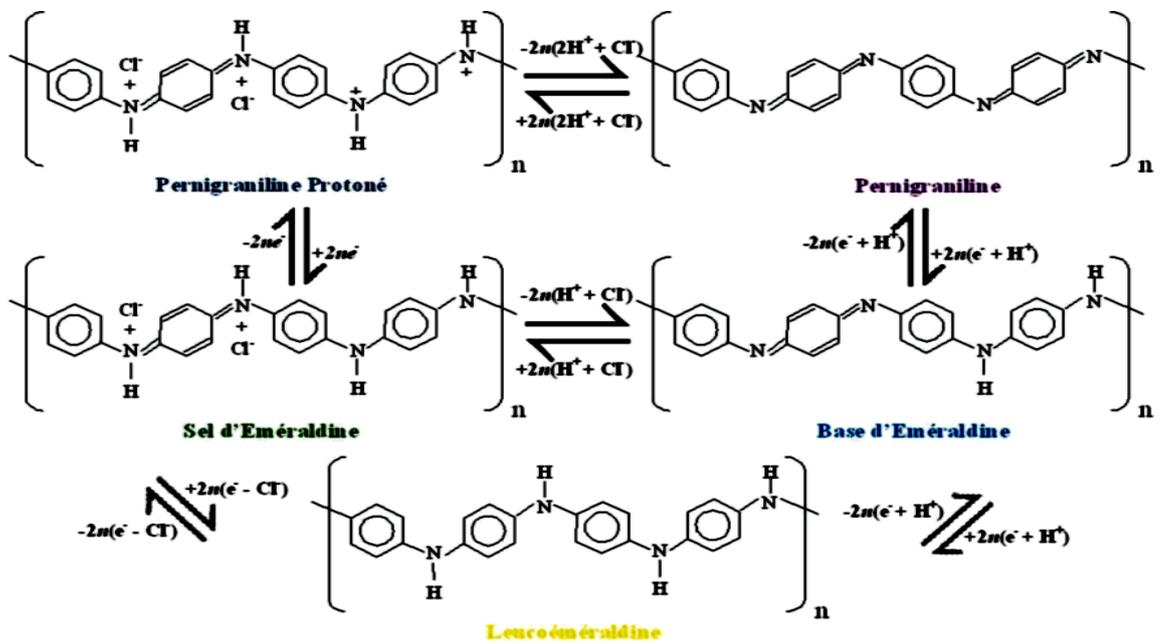


Figure I.9. Les différents états d'oxydation de la PAni, subits par les réactions redox ou par la déprotonation du sel d'éméraldine de la PAni.

Chapitre I : Etude bibliographique

I.2.2. Quelques propriétés de la PANi

I.2.2.1 Les propriétés électriques

La conductivité de la polyaniline dépend également du degré de protonation. À des pH supérieurs à 4, la polyaniline est présente principalement sous sa forme émeraude-basique. Lorsque cette dernière est traitée par une solution acide, le nombre d'unités quinoïdes diminue et celui de radicaux-cations augmente, afin d'obtenir la forme émeraude-sel. À des pH inférieurs à 0, elle est présente principalement sous sa forme conductrice (figure I.10) [35]. De plus, selon le degré d'oxydation ou de protonation.

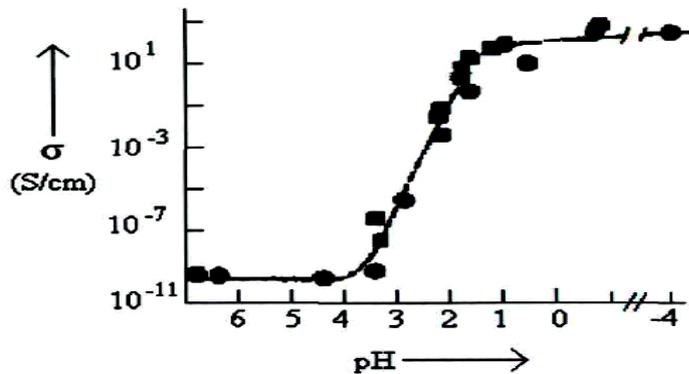


Figure I.10. Transition isolant-métal de la polyaniline suite à un dopage de type acide de la forme émeraude basique.

I.2.2.2. Les propriétés optoélectroniques

Une des caractéristiques importantes de la PANi est sa facilité de changer 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 [36]. La PANi présente différentes couleurs selon son état d'oxydation (Figure. I.11).

Chapitre I : Etude bibliographique

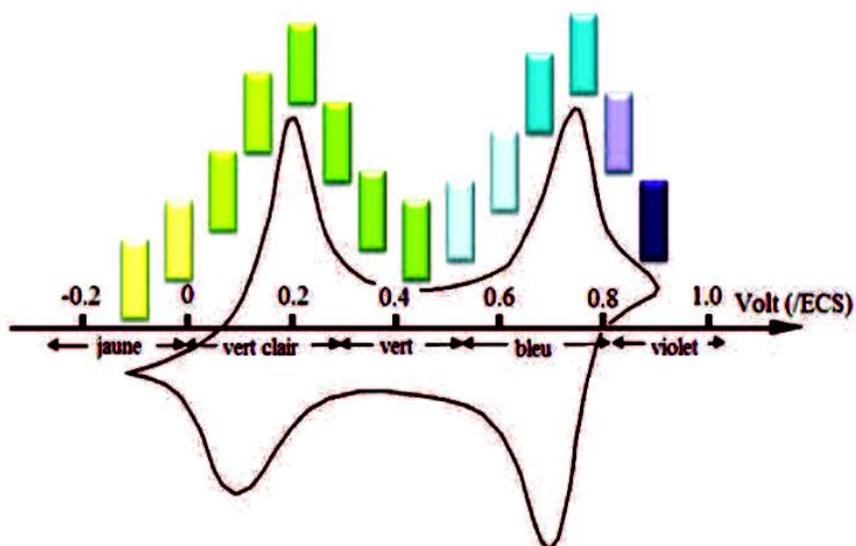


Figure I.11. Changement de la couleur d'un dépôt de la PANI lors d'un cycle voltamétriques.

I.2.3. Les différentes méthodes de synthèse de la polyaniline

La polyaniline est généralement, obtenue par oxydation directe de l'aniline ou par oxydation électrochimique dans des conditions acide.

I.2.3.1 La Polymérisation d'oxydation chimique

La synthèse par voie chimique oxydante développée par Mac Diamid et al. en 1984 s'est imposée comme la procédure standard pour l'obtention de la PANi [37]. C'est la méthode la plus ancienne et la plus connue pour la préparation de la polyaniline.

Dans leurs travaux, Cao et al. [38] ont montré que la dépendance du poids moléculaire de la polyaniline vis-à-vis de l'acidité du milieu réactionnel indique que deux processus en compétition contrôlent la synthèse : la polymérisation et la dégradation due à l'hydrolyse. La polymérisation de l'aniline dans les solvants organiques a été publiée [39], mais la réaction en solutions aqueuses à faible pH a été la plus étudiée.

Les effets de la température du milieu de réaction et de la concentration d'acide ont été également étudiés comme variables du procédé. Il s'est avéré que la température de polymérisation [40] a une influence prononcée sur les propriétés du produit obtenu et en particulier, sur sa masse moléculaire [41]. Un autre paramètre important influençant les propriétés du polymère résultant est le rapport molaire monomère-oxydant [42]. Il n'est pas nécessaire de réaliser la réaction à une température inférieure à $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ puisqu'au-delà, les paramètres macromoléculaires du polymère diminuent.

Chapitre I : Etude bibliographique

Toutes ces études ont permis une grande avancée dans la maîtrise du processus de polymérisation de l'aniline [39]. Différents oxydants inorganiques tels que : KIO_3 , KMnO_4 , FeCl_3 [40], K_2CrO_4 , KBrO_3 , KClO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ [41] ont été testés. Les réactions ont été réalisées dans différents acides (HCl , H_2SO_4 , HClO_4).

L'aniline est d'abord polymérisée en pernigraniline, qui sera ensuite réduite en émeraldine par la réaction avec l'excès de monomère. L'utilisation d'agents réducteurs supplémentaires tels que FeCl_2 facilite la réduction de la pernigraniline.

La polymérisation chimique oxydative de l'aniline à 25 °C en utilisant le HCl comme acide et $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ comme oxydant, peut être décrite par l'équation chimique présentée sur la figure I.12 suivante [42] :

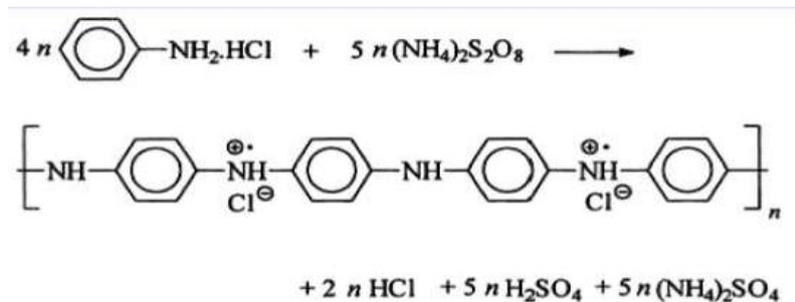


Figure I.12. L'oxydation du chlorhydrate d'aniline avec le peroxydisulfate d'ammonium conduit au chlorhydrate de polyaniline (éméraldine) .

Les étapes de préparation de la polyaniline sont présentées dans la figure I.13.

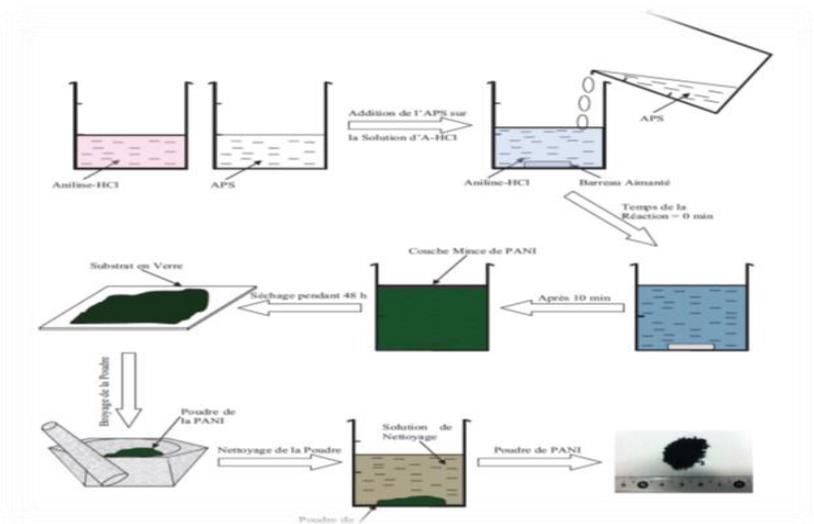


Figure I.13. Les étapes suivies pour la préparation de la PANi sous forme de poudre. La méthode de formation de la PANi est la polymérisation d'oxydation chimique définie par l'UICPA.

Chapitre I : Etude bibliographique

I.2.3.2. Polymérisation par électrodéposition

La synthèse de la polyaniline par voie électrochimique a été développée au début des années soixante [43]. Les films polymère sont obtenus en mode galvanostatique (à courant constant), en mode potentiostatique (à potentiel constant) ou en mode potentiodynamique à vitesse de balayage en potentiel constant [44]. Les dépôts de polyaniline ont été préparés sur différents types de substrats conducteurs, à savoir, verre conducteur revêtu d'une fine couche d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), Fe, Cu, Au, graphite [45].

La polymérisation électrochimique est fréquemment effectuée en milieux aqueux à faible pH utilisant des acides inorganiques tels que HCl ou le H₂SO₄ comme électrolyte support [46]. La polymérisation électrochimique de l'aniline est en général réalisée à température ambiante, toutefois, quelques expériences comparatives ont été effectuées à 0°C [49]. L'état d'oxydation du polymère est contrôlé par le potentiel de l'électrode.

Comparée à la synthèse chimique, cette technique présente plusieurs avantages [47] :

- (i) aucune extraction à partir du mélange de monomères-solvant-oxydant n'est nécessaire,
- (ii) le degré d'oxydation du polymère et l'épaisseur de la couche déposées peuvent être contrôlés via les paramètres d'électropolymérisation (courant imposé, potentiel de l'électrode et nombre de cycles respectivement pour les modes galvanostatique, potentiostatique et potentiodynamique ou encore temps de dépôt en modes potentiostatique et galvanostatique),
- (iii) la synthèse et le dépôt du polymère sur le substrat sont réalisés simultanément.

Néanmoins, cette méthode a aussi ses propres inconvénients ; la technique n'est pas adaptée aux substrats non-conducteurs et le dépôt sur substrats oxydables est difficile car la dissolution du métal dans le milieu de polymérisation se produit souvent à des potentiels moins anodiques que le potentiel d'oxydation de l'aniline. La dissolution du métal pourrait soit entraver totalement la formation du dépôt polymère ou conduire à l'obtention de films de qualité insatisfaisante de polyaniline sur une électrode de travail.

Chapitre I : Etude bibliographique

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.2.3.4. Mécanisme de polymérisation de l'aniline

Le mécanisme de la polymérisation oxydative de l'aniline a été étudié par plusieurs auteurs [48, 50]. La première étape de la polymérisation est l'oxydation du monomère afin d'obtenir un cation radical qui possède plusieurs formes de résonance.

Dans la suite, deux mécanismes sont proposés :

- a) Le couplage du cation radical formé avec une molécule neutre de l'aniline ;
- b) le couplage de deux cations radicaux

Ce deuxième mécanisme est plus largement accepté dans la littérature [51].

Dans l'étape de propagation de la chaîne polymère, le dimère est oxydé en un cation radical, puis il est de nouveau couplé avec un cation radical, ou peut être couplé avec un autre dimère de type cation radical. Dans l'étape suivante, le polymère totalement oxydé est réduit à l'état semi-oxydé par l'intermédiaire de réactions d'oxydo-réduction du monomère

Le mécanisme mentionné de polymérisation électrochimique à l'aniline est présenté schématiquement à la figure I.14 [52].

Chapitre I : Etude bibliographique

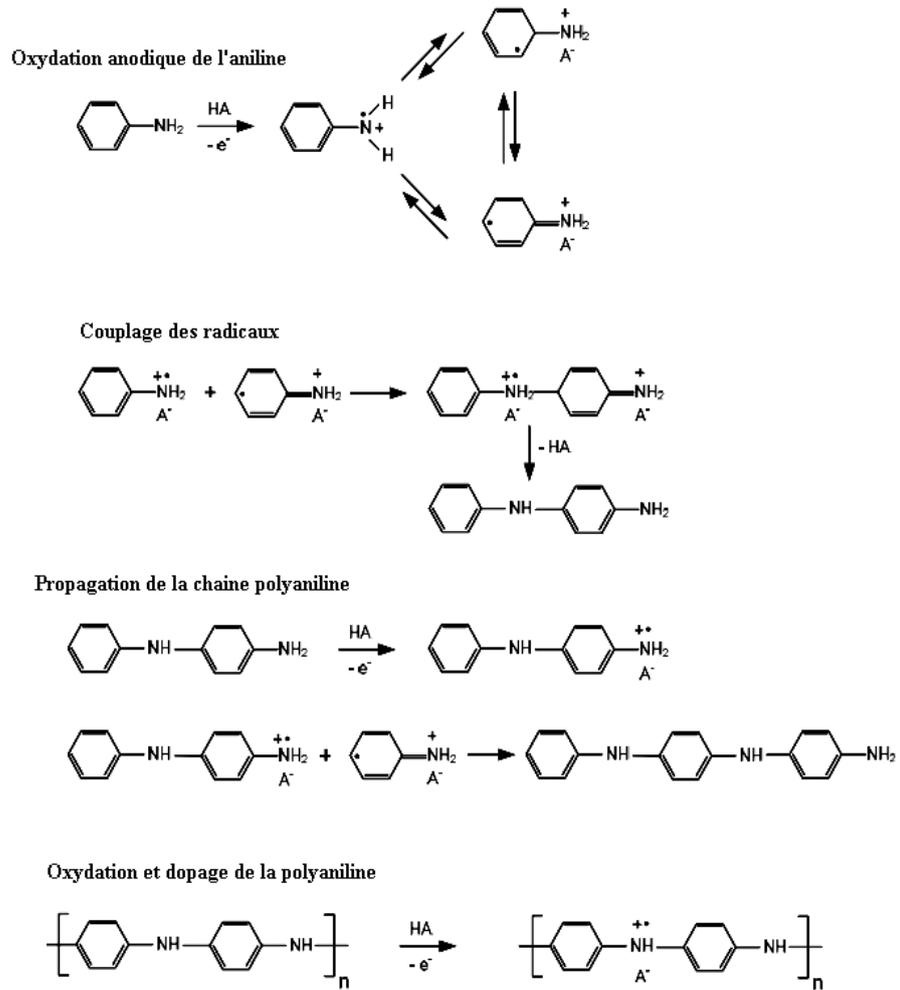


Figure I.14. Mécanisme d'électropolymérisation de l'aniline

La Figure I.15 montre un Voltampérogramme d'électropolymérisation de l'aniline dans une solution acide [53].

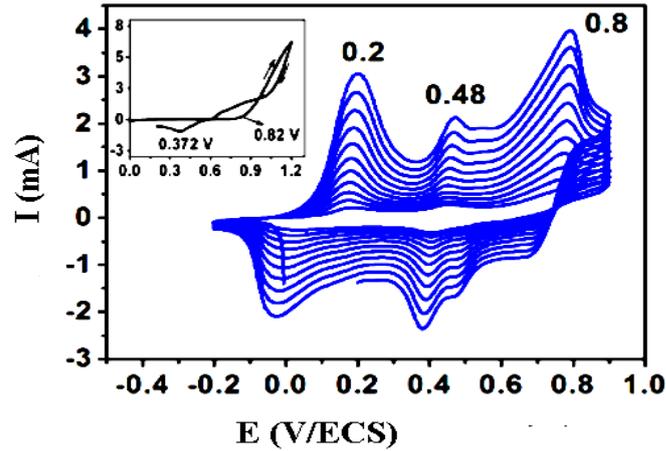


Figure.I.15. Voltammogramme d'électropolymérisation d'aniline en milieu aqueux

I.2.3.5. Morphologie de polyaniline

L'observation des matériaux à l'échelle micrométrique et nanométrique peut nous aider à mieux comprendre ses propriétés mécaniques et électriques. Pour ces études morphologiques, on peut utiliser principalement deux types d'appareil :

- (i) Le Microscope à Balayage Electronique (MEB) dont la résolution est de l'ordre de la dizaine de nanomètre,
- (ii) Le Microscope électronique en transmission (MET) ou à Force Atomique (AFM) permet d'atteindre des détails de quelques dixièmes de nanomètres. Dans cette partie, nous nous focalisons essentiellement sur l'étude de la polyaniline.

La figure I.16 montre une image MEB de polyaniline synthétisée électrochimiquement à partir d'une solution acide contenant le monomère d'aniline par un cycle du potentiel d'électrode de travail entre -0,18 et 1 V. Le film PAni déposé pendant 40 cycles est une couche de structure fibreuse de haute porosité [54].

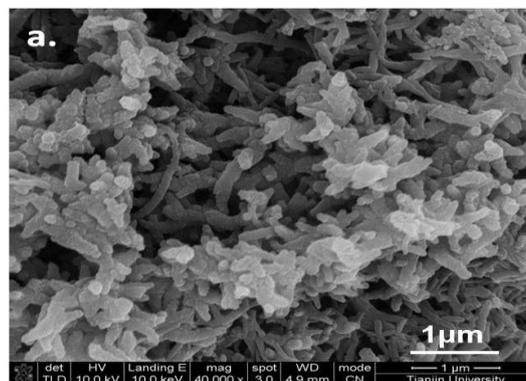


Figure I.16. image MEB de polyaniline obtenu par électropolymérisation

Chapitre I : Etude bibliographique

I.2.4. Applications de la polyaniline

Les polymères conducteurs sont de plus en plus utilisés dans des applications technologiques qui étaient réservés aux semi-conducteurs inorganiques [55]. D'un point de vue économique, la polyaniline est avantageuse car son monomère (l'aniline) est parmi les moins chers du marché, sa synthèse est simple et ses propriétés peuvent être modelées facilement. Elle se trouve ainsi être un bon candidat pour la fabrication de dispositifs électroniques tels que les diodes électroluminescentes organiques (OLED) ou les transistors [56-58]. Avec le niveau élevé de conductivité qu'ils peuvent atteindre (jusqu'à 500 S.cm^{-1}) et la constante diélectrique "modérée" (inférieure à celle des métaux), les PCI sont aussi de bons candidats pour le blindage électromagnétique (absorptions de radiations électromagnétiques) [59,60]. Ces propriétés sont particulièrement intéressantes pour le secteur militaire, notamment dans le domaine de la furtivité. Les polymères conducteurs sont aussi utilisés pour fabriquer des cellules photovoltaïques organiques [61] ou encore pour la réalisation de l'anode des batteries [62]. Au cours de l'utilisation de la batterie (la décharge), l'anode en polymère se dédope en libérant des anions dans l'électrolyte [62]. Des composites à base de polymères conducteurs sont aussi utilisés pour la protection des métaux contre la corrosion. Le dépôt d'un film de composite à base de polyaniline sur une surface métallique permet de diminuer le taux de corrosion d'un facteur de 10^4 [63], dans l'électrocatalyse pour la dégradation des polluants organiques (phénol) [64].

I.3. Les matériaux composites

Le terme général d'électrode modifiée (EM) désigne toute électrode à la surface de laquelle un réactif a été délibérément fixé, dans le but de contrôler la réaction électrochimique qui se déroule à l'interface électrode- électrolyte.

L'électrode acquiert ainsi les propriétés des espèces ancrées à sa surface (propriétés électrochimiques, catalytiques et optiques, de photosensibilisation, conductivité, complexation, etc.....).

Les premières électrodes modifiées ont été préparées en 1973 par Lane et Hubbard, par adsorption de dérivés éthyléniques sur une électrode de platine. Ces travaux ont été suivis par ceux de Miller en 1975, qui a pu obtenir une induction asymétrique de la réaction de réduction de cétones, à l'aide d'électrodes de carbone modifiées par le greffage covalent de molécules optiquement actives. A la même époque Murray a développé un nouveau procédé

Chapitre I : Etude bibliographique

(salinisation), permettant d'ancrer une monocouche de réactif sur une surface d'électrode par formation de liaisons covalentes entre les oxydes de surface et l'espèce à fixer.

I.3.1. Procédés de préparation de polymère-métal nanocomposites

Différentes méthodes ont été rapportées dans la littérature pour la synthèse de nanocomposites polymère-métal. Ces méthodes peuvent être regroupées en deux : méthodes chimique et électrochimique.

I.3.1.1. Méthodes chimiques

De nombreuses techniques chimiques ont été développées pour préparer des nanocomposites polymères-métaux. Dans beaucoup de ces approches, le monomère ou le polymère agit en tant que réducteur pour le métal.

a- Polymérisation du monomère en présence des nanoparticules métalliques

Cette méthode donne des nanoparticules de noyau métallique recouvertes d'une couche de polymère. Il conduit à un mélange inhomogène des particules de polymère et de métal et à l'agrégation des particules de métal, ce qui peut créer les propriétés inégales dans composites [65, 66]. De plus, des températures ou des pressions relativement élevées sont nécessaires, ce qui rend la préparation complexe, difficile et coûteuse.

b- La réduction des ions métalliques de leur solution saline à l'interface polymère-solution (réduction in situ)

Dans cette méthode, la réduction des ions métalliques est obtenue par l'utilisation d'un réducteur, d'un traitement thermique, d'un rayonnement UV ou d'un polymère ayant un pouvoir réducteur suffisamment élevé par rapport aux ions métalliques [67,69]. Les nanocomposites sont obtenus à partir de la dispersion de nanoparticules dans une solution de polymère par évaporation de solvant, co-précipitation ou électrofilage. Cette méthode donne aux nanoparticules métalliques incorporées dans une matrice polymère et les nanoparticules métalliques sont bien dispersées. Un choix judicieux du polymère facilite une synthèse respectueuse de l'environnement sans nécessiter de réduction/stabilisation supplémentaire [70]. Le polymère offre des qualités supplémentaires, telles que la matrice, la transformabilité, la solubilité ou la stabilité thermique du système. Ainsi, les matériaux nanocomposites possédant de nouvelles propriétés des propriétés catalytiques, conductrices, magnétiques ou optiques. [71]. Il convient pour la synthèse de nanocomposites polymères-métal comprenant les ions métalliques tels que le cuivre, l'or, le platine et l'argent qui ont un potentiel redox positif relativement élevé.

Chapitre I : Etude bibliographique

c- Formation simultanée de nanoparticules métalliques et polymérisation du monomère

Cela implique généralement une oxydation directe du monomère avec le précurseur des ions métalliques. Dans ce cas, le précurseur d'ions métalliques sert d'oxydant pour la polymérisation des monomères et également de source de nanoparticules métalliques lors de la cémentation ultérieure de colloïdes métal sur polymère [72,73]. Dans certaines versions de cette méthode, les processus de polymérisation et de réduction simultanés se produisent en présence d'un initiateur. Cette technique implique le chauffage ou l'irradiation avec les rayons γ / UV ou les deux. Il a été rapporté que la méthode conduisait à une distribution homogène de nanoparticules métalliques dans la matrice polymère.

d- Co-pulvérisation du polymère et des nanoparticules métalliques en utilisant différentes sources de magnétron et/ou faisceau d'atomes

Cette technique, également appelée dépôt physique en phase vapeur (PVD), convient à la préparation de nanocomposite polymère-métal films [74]. Dans le processus de co-pulvérisation par magnétron, si le nombre d'échantillons est grand, la présence d'un champ magnétique entraîne une pulvérisation plus élevée à partir d'une région circulaire étroite, ce qui entraîne une non-uniformité de l'échantillon. Une telle non-uniformité ne se produit pas dans la co-pulvérisation cathodique du faisceau d'atomes de source large en raison de la grande taille du faisceau d'atomes [75]. L'avantage technologique de la technique de pulvérisation par rapport à d'autres techniques, il est possible d'obtenir un taux de dépôt plus élevé [74].

I.3.2.2. Méthodes électrochimiques

La technique électrochimique est bien établie pour la synthèse de films de polymères par couplage oxydant de monomères, en particulier de polymères avec des groupes latéraux fonctionnels, car les monomères pourraient être modifiés avant l'électrooxydation [76]. Cette technique s'est révélée efficace pour incorporer des nanoparticules métalliques dans des polymères pré-déposés ou dans des films de polymères en croissance. Sur la base du métal, de la taille souhaitée de la nanoparticule et du type de polymère, différentes techniques électrochimiques ont été développées pour préparer des nanocomposites en métal-polymère. Les tentatives précédentes de préparation électrochimique de nanocomposites polymère-métal impliquaient un processus en deux étapes [77]. Dans la première étape, le polymère est déposé sur une électrode par électro-oxydation du monomère approprié. Les films des polymères sont ensuite plongés dans une solution contenant des ions métalliques, puis

Chapitre I : Etude bibliographique

réduction électrochimique des ions donnant des métaux grappes incorporées dans le polymère [76].

Cette technique a pour inconvénient de produire des nanocomposites ayant de grandes nanoparticules, une distribution granulométrique étendue, un confinement des particules à la surface du polymère et répartition inégale des particules dans la matrice polymère.

Pour contourner certains de ces inconvénients, des cations ont été fixés au squelette du polymère afin de complexer les ions métalliques, le complexe métallique servant de matrice facilitant la nucléation des particules métalliques [78, 79].

Une approche alternative consiste à réaliser l'électropolymérisation du monomère en présence d'une dispersion colloïdale pré-synthétisée des nanoparticules. Cela conduit les particules à être piégées dans le polymère en croissance au lieu d'être confinées à la surface, comme observé lorsque des particules métalliques sont déposées sur des polymères prédéposés par réduction d'ions métalliques. La technique laisse une place au contrôle efficace des nanoparticules incorporées. La distribution tridimensionnelle des particules métalliques au sein de la matrice polymère facilite également l'amélioration de la navette de charge à travers le matériau. L'inconvénient majeur de cette approche est que les nanoparticules utilisées sont passivées par des thiols, des amines ou des citrates, ce qui les empêche de se lier directement chimiquement au polymère, il est donc difficile d'empêcher la lixiviation des particules de la matrice polymère [80].

I.3.2. Les composites à base du cuivre

Les composites à base de cuivre ayant d'excellentes propriétés électriques, une conductivité thermique élevée et une bonne résistance à la corrosion sont principalement utilisés dans le domaine électrique. Des matériaux composites à base de cuivre ont été typiquement produits dans des solutions de sulfate, des solutions de cyanure alcalines et de fluoborate acide [81, 82].

Les nanocristaux métalliques du cuivre ont été largement étudiés pour la fabrication de nanomatériaux composites. En raison de leurs propriétés chimiques et physiques importantes, les nanocomposites ont un potentiel industriel significatif dans les domaines de la catalyse, les capteurs chimiques et le stockage de l'énergie [83]. Les nanomatériaux de cuivre sont d'un intérêt fondamental en tant que matériaux non magnétiques prototypiques et conducteurs métalliques.

Chapitre I : Etude bibliographique

L'électrodéposition du cuivre sur des films de PANi a été également étudiée par Tsakova et al. [84]. Ils ont montré que les caractéristiques le film modifié polyaniline-cuivre déposé sur un substrat en platine dépendent nettement de l'homogénéité de la couche de polymère et de son état redox. .

En 2003 Athawale et Bhagwat ont synthétisés un nanocomposites cuivre / polyaniline par voie chimique. Les nanocomposites a servi de catalyseur lors de la conversion du décène-1 en décanone-2 dans l'atmosphère d'oxygène moléculaire, bien que le rendement été médiocre. La conversion a été confirmée par analyse de l'échantillon avec GC-MS [85].

L'oxydation du glucose a été observée entre 0,2 et 0,75 V / (Ag/AgCl) sur une électrode de polyaniline décoré par des particules de cuivre. Lors de l'irradiation du composite avec une lumière UV polychromatique, une augmentation de la vitesse de la réaction d'oxydation du glucose a été observée. Ces résultats sont expliqués en termes de génération de paires électron-trou lors de l'irradiation de l'oxyde de cuivre semi-conducteur, les trous facilitant l'oxydation du glucose adsorbé à l'interface de l'oxyde de cuivre [86].

La synthèse d'un nouveau matériau hybride cuivre NPs/polyaniline a été réalisée par Bogdanovic et al. [87]. L'incorporation du cuivre dans un film de polyaniline conducteur. Le nanocomposites de cuivre-polyaniline (Cu-PANi) avec propriétés antimicrobiennes améliorées, préparé par simple méthode de polymérisation in situ, ou le polymère et les nanoparticules de cuivre sont produites simultanément. Ils ont constaté que les CuNPs et les PANi agissent en synergie contre trois souches, Escherichia coli, Staphylococcus aureus et Candida albicans, ainsi que le nanocomposites obtenu, présentent une activité antimicrobienne plus élevées que le cuivre seul.

En 2016 Zheng, W et al ont élaboré un composite CuNPs/PANi/graphène par réduction in situ dans des conditions appropriées. Le composite a été démontré comme un excellent capteur de glucose avec une sensibilité élevée et un temps de réponse court, ce qui peut être attribué à la forte activité des CuNPs et à la bonne conductivité du graphène [88].

Chapitre I : Etude bibliographique

I.3.3. Composite Nickel-polymère

Une détection électrochimique sensible et sélective de l'acide ascorbique (AA) a été développée par Mani Govindasamy et al [89] qui ont utilisé le composite PANi- Ni élaboré par voie chimique. Les études électrochimiques ont prouvé que le composite avait une excellente capacité électrocatalytique à l'oxydation de l'AA, et que le capteur ampérométrique répond aux performances souhaité.

Houdayer et al. [90] ont décrit une méthode de préparation de Ni/PANi nanocomposites à utiliser comme catalyseur dans la réaction de couplage de Heck. Ils ont d'abord préparé des particules de Ni à valence zéro par réduction de l'acétate de nickel avec de l'hydruure de sodium activé par du tert-butoxyde de sodium dans du tétrahydrofurane (THF) au reflux. Une réaction d'échange de ligand avec l'aniline a donné des particules de Ni stabilisées par l'aniline. Le composite a ensuite été préparé par polymérisation de l'aniline avec de l'APS. Une étude par microscopie a révélé que les nanoparticules de Ni étaient uniformément dispersées à la surface de PANi. La présence de tels métaux catalytiquement actifs sur la surface de PANi permet au nanocomposites de pouvoir être utilisé dans des applications catalytiques.

En 2010 K. Nagashree et al ont inséré le nickel dans polyaniline déposé sur pâte de carbone (Ni/PANi/CPE) utilisé comme anode pour l'électrooxydation du méthanol en milieu alcalin. Ils ont trouvé que L'électrooxydation du méthanol dans NaOH s'est avérée plus efficace sur Ni/ PANi/CPE que sur Ni nu, Ni électrodéposer sur Pt, Ni sur le carbone vitreux et Ni sur les substrats de CPE [91].

I.3.4. Nanocomposites polymère-oxyde de métaux

L'addition d'oxydes métalliques est également importante pour améliorer les propriétés de PANi car ils peuvent jouer des rôles différents de ceux de l'utilisation de dopants, agents oxydants et ions métalliques. De plus, l'utilisation d'oxydes métalliques peut jouer un rôle important dans l'obtention de nanofibres PANi non seulement avec de bonnes caractéristiques morphologiques de surface, telles que minces, régulières, uniformes et sans croissance secondaire ni agglomération, mais également avec des propriétés conductrices supérieures et cohérentes.

Plusieurs rapports peuvent également être trouvés dans la littérature concernant la synthèse de nanofibres composites d'oxyde métallique PANi-oxyde, où la taille, la morphologie et les propriétés conductrices de la PANi ont été fortement influencées par

Chapitre I : Etude bibliographique

l'addition d'oxydes métalliques tels que l'oxyde de fer, l'oxyde de graphène, CdO, TiO₂, Bi₂O₃, Al₂O₃, ZnO, V₂O₅, SnO₂ et Y₂O₃ [92-101].

I.4. Généralité sur les capteurs électrochimique

Au cours des dernières décennies, les progrès considérables des techniques mises en jeu ou utilisées, dans des domaines aussi variés que la médecine et la biologie clinique, l'agro-alimentaire ou le contrôle de la qualité de notre environnement (surveillance des rejets industriels ou domestiques), ont nécessité la mise au point de méthodes analytiques de plus en plus précises et sélectives. Les capteurs constituent sans doute l'alternative la plus séduisante pour proposer des systèmes simples, fiables, rapides et sélectifs de détection. Dans ce contexte, nous essayerons de donner un aperçu général sur les capteurs, plus particulièrement, leur définition, les paramètres qui les caractérise, etc... Et dans une deuxième partie nous présenterons les types de capteurs chimiques ou biochimiques

I.4.1. Définition

Un capteur est un dispositif électronique qui sert à transformer une grandeur physique, chimique, biologique en un signal électrique exploitable.

I.4.2. Caractéristique métrologiques d'un capteur

Les qualités d'un capteur par rapport à la grandeur mesurée et aux conditions de mesure, sont appréciées en déterminant leur résolution, leur fidélité, leur sensibilité et leur sélectivité :

a- Résolution

Plus petit incrément de la valeur mesurée qui puisse être significativement mesuré par le capteur.

b- Reproductibilité

Ce paramètre est probablement le plus important. C'est l'aptitude d'un capteur à donner, dans des conditions définies, des réponses très voisines, lors de l'application répétée d'un même signal d'entrée.

c- Sensibilité

Ce paramètre caractérise l'aptitude du capteur à détecter la plus petite variation de la grandeur à mesurer. ∞ Sélectivité C'est la capacité du capteur à ne mesurer qu'une seule grandeur dans le milieu où il est utilisé.

d- Limite de détection

C'est la plus petite valeur de la grandeur à mesurer pouvant être détectée.

Chapitre I : Etude bibliographique

e-. Sélectivité

C'est la capacité du capteur à ne mesurer qu'une seule grandeur dans le milieu où il est utilisé. Elle est définie généralement comme le rapport de la sensibilité d'un analyte sur la sensibilité d'un autre analyte pour des concentrations données ou en d'autres termes,

f-. Stabilité

Ce paramètre est utilisé pour caractériser la dérive du signal du capteur dans le temps. Il existe un vieillissement du capteur, ce qui limite son utilisation à long terme.

I.4.3. Différents type du capteur électrochimique

Les capteurs électrochimiques sont classés selon leur mode de transduction : potentiométrique, ampérométrique, conductimétriques ou impédimétrique. Le principe de base d'une mesure électrochimique repose sur le fait que certaines substances électroactif en solution (molécules ou ions) peuvent échanger des électrons avec une électrode, ceci dans des conditions analytiques bien définies en particulier par le potentiel auquel cet échange a lieu. Les différents principes exigent toujours une conception spécifique de la cellule électrochimique.

I.4.3.1. Capteur potentiométrique

Le principe de ce type de capteur électrochimique repose sur la mesure de l'accumulation de charges électriques à la surface d'une électrode. Pratiquement, cela se traduit par une détermination de la différence de potentiel qui s'établit entre une électrode de référence, dont le potentiel est constant et reproductible, et l'électrode indicatrice, sans polariser la cellule électrochimique (c.à.d. l'intensité de courant est nulle). L'électrode indicatrice développe un potentiel variable proportionnel à l'activité ou la concentration d'un analyte spécifique dans solution. Dans ce type de système, un équilibre local est établi à la surface du capteur et conduit à la génération d'un potentiel proportionnel au logarithme de la concentration (activité) de l'échantillon selon la loi de Nernst (Eq.I.1), dans le cas d'un capteur redox.

$$E_p = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} * \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad Eq I.1$$

Chapitre I : Etude bibliographique

Ou E_p représente le potentiel du couple redox ; $E^0_{\text{Red/Ox}}$ le potentiel normal standard du couple redox ; R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ K}\cdot\text{mol}^{-1}$) ; $a_{\text{Ox}}/a_{\text{Red}}$ le rapport de l'activité de l'espèce déterminant le potentiel à l'état oxydé et à l'état réduit ; T la température absolue en Kelvin et $F =$ constante de Faraday = $96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le potentiel redox permet de caractériser la composition de la solution contenant l'oxydant et le réducteur conjugués dissous, en particulier il permet de suivre l'évolution de la composition de la solution au cours d'un titrage. Un schéma de ce capteur redox est présenté sur la figure I.17.

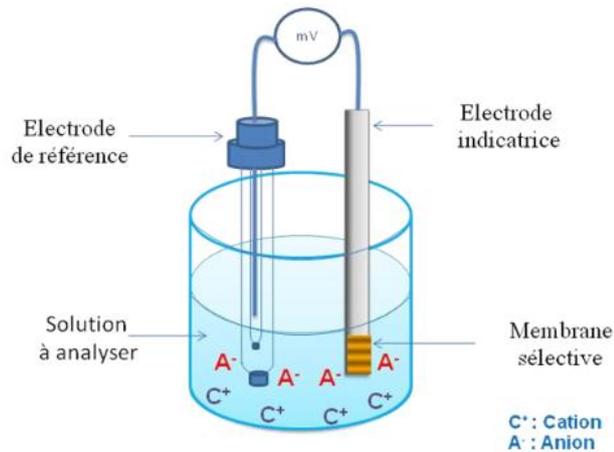


Figure I.17. Principe de mesure potentiométrique : accumulation de charges électriques à la surface de l'électrode indicatrice.

I.4.3.2. Capteurs ampérométriques

Une détection ampérométrique est basée sur la mesure, à potentiel fixe, de l'évolution du courant traversant une solution chimique entre deux électrodes. La mesure est effectuée entre une électrode de référence et une électrode redox. Le courant électrique traversant le système est alors proportionnel aux concentrations chimiques des constituants de la solution. Le courant ainsi obtenu dépend de plusieurs éléments : nature, état de surface et température des électrodes, potentiel de travail, nature de la solution. La performance de ces capteurs dépend des matériaux de l'électrode de travail. Les capteurs ampérométriques, sont principalement utilisés pour détecter des enzymes à la surface d'électrodes métalliques (argent, graphite, platine, or).

Chapitre I : Etude bibliographique

I.4.3.3. Capteurs conductimétriques

La conductimétrie est une technique électrochimique alternative à l'ampérométrie et à la potentiométrie. Son principe repose sur la mesure de la conductivité électrique d'une solution électrolytique contenant des charges électriques mobiles, constituées par l'ensemble des ions.

Pratiquement la mesure de la conductance d'un électrolyte s'effectue en immergeant dans la solution, une cellule de mesure comprenant deux électrodes soumises à un signal électrique, généralement alternatif et de fréquence choisie pour minimiser les effets dus aux polarisations. La surface S et la longueur l des électrodes sont déterminées par étalonnage dans une solution de conductivité connue (figure I.18).

La conductance électrique G , inverse de sa résistance, est proportionnelle à la surface S de la section perpendiculaire à la direction du courant et inversement proportionnelle à sa longueur. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$G = \frac{\gamma \cdot S}{l} \quad \text{Eq I. 2}$$

Avec G conductance (S), γ conductance spécifique ou conductivité, caractéristique du corps ; elle est exprimée en siemens par centimètre et S la surface en cm^2 et la longueur l en cm. Ces capteurs conductimétriques détectent toutes les espèces ioniques présentes dans la solution, leur utilisation demande de bien connaître la composition ionique des solutions puisqu'ils n'ont aucune sélectivité intrinsèque.

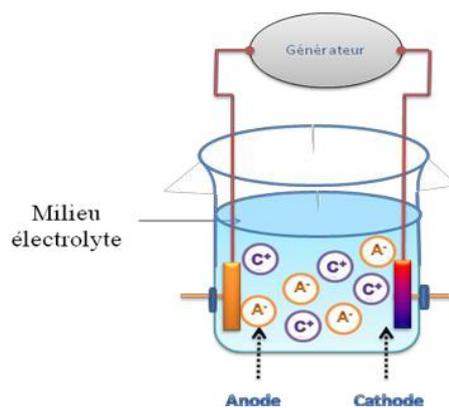


Figure I.18. Schéma de principe des mesures conductimétriques : Transfert d'électron, migration d'ions.

Chapitre I : Etude bibliographique

Ce type de capteur suscite un intérêt croissant du fait de sa relative simplicité de fabrication. De ce fait, il est utilisé dans le domaine biomédical et le domaine environnemental.

I.4.3.4. Capteur impédimétrique

Le principe de ce type de capteur électrochimique repose sur la mesure de l'impédance d'une cellule électrochimique par la technique de spectroscopie d'impédance, dont le principe est détaillé dans le chapitre suivant. Cette technique permet de contrôler le processus de transfert de charge à l'interface électrode/électrolyte. Pratiquement, la mesure de l'impédance s'effectue dans une cellule à trois électrodes, une électrode indicatrice sur laquelle est déposé l'élément sensible, une électrode de référence et une électrode auxiliaire (figure I.19). En effet, un potentiel imposé avec une perturbation sinusoïdale de faible amplitude, entre l'électrode de référence et l'électrode indicatrice, permet la mesure d'un courant, de la même forme, généré entre l'électrode indicatrice et l'électrode auxiliaire. Le rapport de la tension appliquée à l'intensité du courant mesuré définit l'impédance du système électrochimique. Cette impédance peut être représentée par un circuit électrique équivalent selon le type du système (système faradique ou système non faradique). Ce circuit permet d'exprimer les paramètres électriques qui définissent le phénomène de transfert de charge, qui se produit à l'interface électrode/ électrolyte. Dans un système de biocapteur ces paramètres varient lorsqu'il y aura des changements interfaciaux, provenant des interactions biomoléculaires à la surface de l'électrode indicatrice.

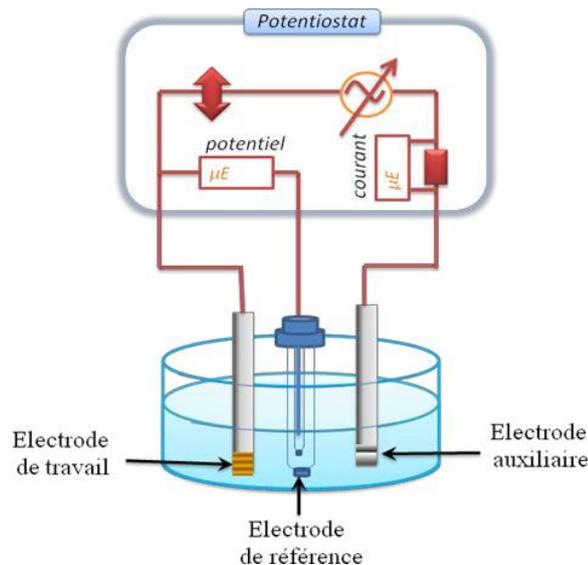


Figure I.19. Schéma de principe des mesures impédimétriques.

Chapitre I : Etude bibliographique

Les capteurs impédimétrique s'appliquent avantageusement aux réactions électrochimiques, qui permettent un transfert de charges électriques entre l'électrode et l'électrolyte. Lorsque l'analyte est piégé dans la couche sensible du capteur, de faibles variations de conductance et de capacitance, peuvent être décelées et l'impédance de l'électrode s'en trouve modifiée.

I.5. Conclusion

Dans ce chapitre, des notions fondamentales sur les polymères organiques conducteurs en particulier la polyaniline et les matériaux composites sont données. L'état de l'art des travaux de recherche ayant fait l'objet des études sur les polymères et leurs composites avec les métaux, une présentation sur les capteurs électrochimiques (principe, différents types, etc.) qui font l'objet de cette thèse ont été aussi présenté dans ce chapitre.

Chapitre I : Etude bibliographique

References

- [1] A. J Heeger, Rev. Mod. Phys, 73 (2001) 681-700.
- [2] H. Shirakawa, The discovery of polyacetylene film—the dawning of an era of conducting polymers, Curr Appl.Phys 1 (2001) 281-286.
- [3] A. J. Heeger, A noval role for organic polymers, Synth. Met 125 (2002) 23-42.
- [4] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, Alan G. MacDiarmid, Phy.rev. lett 39 (1977) 1098 – 1101.
- [5] G. Anguera, Sánchez-García, D. AFINIDAD LXXI 568 (2014) 251-262.
- [6] D. M. Ivory, G. G.Miller, J. M.Sowa, L. W. Shacklette, R. R. Chance, R. H. Baughman, Highly conducting charge- transfer complexes of poly(p- phenylene), J. Chem. Phys 71 (1979) 1506-1507.
- [7] H.Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K.Chiang, A. J.Heeger, Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,(CH)_x, J. Chem. Soc, Chem. Commun 16 (1977) 578-580.
- [8] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, Electrochemical polymerization of pyrrole, J. Chem. Soc., Chem. Commun.14 (1979) 635-636.
- [9] Y. T. Kim, W. S. Kim, H. W. Rhee, M. K. Song, Iron corrosion protection by ultra-thin conductive films based on polypyrrole/poly (methyl methacrylate) composite, Mol. Cryst. Liq. Cryst, 445 (2006) 193-200.
- [10] L. S.Tan, S. R. Simko, S. J. Bai, R. A. Vaia, B. E. Taylor, M. D. Houtz, M.D. Alexander, Phase- separated, conducting composites from polyaniline and benzobisthiazole rigid- rod polymer, R. J. Spry, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys, 39 (2001) 2539-2548.
- [11] S. Etienne, L. David, Introduction à la physique des polymères, Dunod Paris (2002).
- [12] Q. H. Zhang, H. F. Jin, X. H. Wang, X. B. Jing, Morphology of conductive blend fibers of polyaniline and polyamide-11, Synth. Met, 123 (2001) 481-485.
- [13] R. Payerne.Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, France 2004.
- [14] A. Pron, P. Rannou, Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors, Prog. Polym. Sci, 27 (2002) 135-190.
- [15] A. J. Heeger. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials, J. Phys. Chem. B, 105 (2001) 8475–8491.
- [16] J.Heinze, Electonically Conducting Polymers, Top. Curr. Chem, 152 (1990) 1-47.
- [17] A. Laforgues, Thèse dedoctorat, Université Paris XII-Val de Marne (2001).

Chapitre I : Etude bibliographique

- [18] F.Kuchenmeister, M.Bottcher, M.Meusel, E.D.Meier, Conductive polymers for microelectronic packaging: chip bonding to polymer films, *Polym. Adv. Technol*, 9 (1998) 806-811.
- [19] A.J.Attias, *Techniques de l'Ingénieur*, E 1862 (2002).
- [20] R. S. Potember, R. C.Hoffman, H.S. Hu, J. E. Cocchiaro, C. A.Viands, R.A. Murphy, T. O. Poehler, Conducting organics and polymers for electronic and optical devices, *Polym*, 28 (1987) 574-580.
- [21] J. H. Borrough and R. H. Friend, in *Conjugated Polymers: The Novel Science and Technology of highly conducting and Non Linear Optically Active Materials*, edited by R. Silbey (Kluwer Academic Press, Dordrecht, 1991), p. 555.
- [22] R. Payerne, these de doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble I, (2004).
- [23] M. Sato, S. Tanaka, K. Kaeriyama, Electrochemical preparation of conducting poly (3-methylthiophene): comparison with polythiophene and poly(3-ethylthiophene), *Synth. Met*, 14 (1986) 279-288.
- [24] G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, Blue electroluminescent device based on a conjugated polymer, *Synth Met*, 51 (1992) 383-389.
- [25] H. Naarmann, N. theophilou, New process for the production of metal-like, stable polyacetylene New process for the production of metal-like, stable polyacetylene, *Synth. Met*, 22 (1987), 1-8.
- [26] W.Meixiang, Studies on Enhanced Conductivity of Stretched Conducting Polymers, *Chin. J. Polym. Sci*, 13 (1995) 1-6.
- [27] E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid, S. K. Manohar, Polyaniline: oriented films and fibers, *Synth. Met*, 41 (1991) 735-738.
- [28] M. X. Wan, M. Li, J. C. Li, Structure and electrical properties of the oriented polyaniline films, *J. Appl. Polym. Sci*. 53 (1994) 131-139.
- [29] A.G. Mac Diarmid, Synthetic metals: a novel role for organic polymers, *Curr. Appl Phys*, 1(2001) 269–279.
- [30] M. Ibrahim. Thèse de Doctorat, Université Libanaise, (2011).
- [31] N. A. R. Vázquez, R. S. Delgado. E. G. Hernández. A. M. M. Martínez. *Sociedad Química de México* 53 (2009) 248.
- [32] M.Roe, J. Ginder, P.Wigen, A.Epstein, M.Angelopoulos, A.G.Mac Diarmid, Photoexcitation of polarons and molecular excitons in emeraldine base, *Phys. Rev. Lett*, 60 (1988) 2789-2792.

Chapitre I : Etude bibliographique

- [33] J. E. Torres. H. Hu. J. M. Saniger, Comparison of NO₂ and NH₃ gas adsorption on semiconductor polyaniline thin films, *Rev. Mex. Fis*, 51 (2005) 482-487.
- [34] E.T Kang, K.G Neoh, K.L Tan, Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states, *Polym Sci*, 23 (1998) 277-324
- [35] A.G. MacDiarmid, "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture), *Angewandte Chemie International Edition* 40 (2001) 2581-2590.
- [36] J. L. Brédas, in *Proceeding of the 1991 Nobel Symposium on Conjugated Polymers and Related Materials*, edited by W.R. Salaneck Oxford University, New York, 1993.
- [37] A. Boyle, J-P. Penneau, E. Genies, C. Riekiel, *J. Polym. Sci, Part B: Polym. Physics* 30-31 (1992) 256-265.
- [38] J. Stejskal, A. Riede, D. Hlavatá, J. Proke, M. Helmstedt, P. Holler, The effect of polymerization temperature on molecular weight, crystallinity, and electrical conductivity of polyaniline, *Synth Met*, 96 (1998) 55-61.
- [39] P. N Adams, P. J. Laughlin, A. P. Monkman, A. M. Kenwright, Low temperature synthesis of high molecular weight polyaniline, *Polym*, 37 (1996).3411-3417.
- [40] A. Pron, F. Genoud, C. Menardo, M. Nechtschein, The effect of the oxidation conditions on the chemical polymerization of polyaniline, *Synth. Met*, 24 (1988) 193-201.
- [41] I. Szdenkova, M. Tobolokovam, J. Stejskal, *Polymer. Deg. Stad* 11 (2004) 193.
- [42] P. Sait, D. H. Vilca, C. Barbero, M. C. Miras, A. J. Motheo, Effect of electrolyte on the chemical polymerization of aniline, *J. Polym .Europeans*, 40 (2004) 1445-1450.
- [43] J. Stejskal, R. G.Gilbert. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer, *Pure App. Chem* 74 (2002) 857-867.
- [44] K. Koziel, M. Lapkowski, Studies on the influence of the synthesis parameters on the doping process of polyaniline, *Synth. Met*, 55 (1993) 1011-1016.
- [45] D.M. Mohilner, R.N. Adams, W.J. Argersinger, Investigation of the Kinetics and Mechanism of the Anodic Oxidation of Aniline in Aqueous Sulfuric Acid Solution at a Platinum Electrode, *J. Am. Chem. Soc*, 84 (1962) 3618-3622.
- [46] H. Letheby, XXIX.—On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline, *J. Chem. Soc.* 15 (1862) 161-163.
- [47] F. Lallemand, D. Auguste, C. Amato, L. Hevesi, J. Delhalle, Z. Mekhalif, Electrochemical synthesis and characterization of N-substituted polypyrrole derivatives on nickel, *Electrochem. Acta*, 52 (2007) 4334-4341.

Chapitre I : Etude bibliographique

- [48] A. Watanabe, K. Mori, M. Mikuni, Y. Nakamura, M. Matsuda, Comparative study of redox reactions of polyaniline films in aqueous and nonaqueous solutions, *Macromol*, 22 (1989) 3323-3327.
- [49] M. Gholamian, A.Q. Contractor, J. Electroanal, Effect of the temperature of synthesis on the conductivity and electrochemical behaviour of polyaniline, *J. Electroanal.Chem. Interfacial Electrochem*, 252 (1988) 291-301.
- [50] L.M. Abrantes, J.P. Correia, M. Savic, G. Jin, structural modifications during conducting polymer formation — an ellipsometric study *Electrochem. Acta*, 46 (2001) 3181-3187.
- [51] G. Andrade, M. Aguirre, S. Biaggi, Influence of the first potential scan on the morphology and electrical properties of potentiodynamically grown polyaniline films, *Electrochim. Acta* 44 (1998) 633-642.
- [52] A. Hussain, A. Kumar, Electrochemical synthesis and characterization of chloride doped polyaniline, *Bull. Mater. Sci*, 26 (2003) 329- 334.
- [53] G. Inzelt, M. Pineri, J. Schultze, M. Vorotyntsev, Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 2403-2421
- [54] Y.Wu, J.Wang, B. Ou, S. Zhao, Z. Wang, S. Wang, Electrochemical preparation of polyaniline nanowires with the used electrolyte solution treated with the extraction process and their electrochemical performance, *Nanomater*, 8 (2018) 103.
- [55] K. Ramalingam, S. Panchu, A. S. Salunke, K. Muthukumar, A. Ramanujam, S. Muthiah, Free- Standing Graphene/Conducting Polymer Hybrid Cathodes as FTO and Pt- Free Electrode for Quasi- State Dye Sensitized Solar Cells, *Chemistry Select*, 1 (2016) 4814–4822.
- [56] A.Y. Obaid, E.H. El-Mossalamy, S.A. Al-Thabaiti, I. S. El-Hallag, A.A. Hermas, A. M. Asiri, Electrodeposition and characterization of polyaniline on stainless steel surface via cyclic, convolutive voltammetry and SEM in aqueous acidic solutions, *Int. J. Electrochem. Sci*, 9 (2014) 1003 – 1015.
- [57] S. Bhadra, D. Khastgir, N. K. Singha, J. H. Lee, Progress in preparation, processing and applications of polyaniline, *Prog. Polym. Sci*, 34 (2009) 783-810.
- [58] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, W. Weber, Relationship between molecular structure and electrical performance of oligothiophene organic thin film transistors , *Adv. Mater*, 15 (2003) 917-922.
- [59] A. Babel, S. A. Jenekhe, Field-effect mobility of charge carriers in blends of regioregular poly (3-alkylthiophene) s, *Phys. Chem*, 107 (2003) 1749-1754.

Chapitre I : Etude bibliographique

- [60] C. D. Dimitrakopoulos, D. J. Mascaro, Organic thin-film transistors: A review of recent advances, *IBM J. RES. and DEV.*, 45 (2001) 11–27.
- [61] M. A. Soto-Oviedo, O. A. Araujo, R. Faez, M. C. Rezende, M-A. De Paoli, Antistatic coating and electromagnetic shielding properties of a hybrid material based on polyaniline/organoclay nanocomposite and EPDM rubber, *Synth. Met.*, 156 (2006) 1249-1255.
- [62] Z. Liu, J. Zhou, H. Xue, L. Shen, H. Zang, W. Chen, Polyaniline/TiO₂ solar cells, *Synth. Met.*, 156 (2006) 721-723.
- [63] T. Nakajima, T. Kawagoe, Polyaniline: Structural analysis and application for battery *Synth. Met.*, 28 (1989) 629-638.
- [64] L. Seid, thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, (20015).
- [65] B. Wessling, Dispersion as the link between basic research and commercial applications of conductive polymers (polyaniline), *Synth. Met.*, 93 (1998) 143-154.
- [66] J. Zhu, Y. Zhu, Microwave-assisted one-step synthesis of polyacrylamide– metal (M= Ag, Pt, Cu) nanocomposites in ethylene glycol, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 8593-8597.
- [67] M.K. Corbierre, N.S. Cameron, M. Sutton, K. Laaziri, R.B. Lennox, Gold nanoparticle/polymer nanocomposites: dispersion of nanoparticles as a function of capping agent molecular weight and grafting density, *Langmuir*, 21(2005) 6063-6072
- [68] C. Roth, N. Martz, H. Fuess, Characterization of different Pt–Ru catalysts by X-ray diffraction and transmission electron microscopy, *Phys. Chem.*, 3 (2001) 315-319.
- [69] Y. Lin, X. Cui, C. Yen, C.M. Wai , Platinum/carbon nanotube nanocomposite synthesized in supercritical fluid as electrocatalysts for low-temperature fuel cells, *J. Phys Chem. B.*, 109 (2005) 14410-14415.
- [70] Y. Wang, Y. Li, S. Yang, G. Zhang, A .C.Wang, Q. Yang, X. Chen, X. Jing, Y. Wei, A convenient route to polyvinyl pyrrolidone/silver nanocomposite by electrospinning, *Nanotechnol.*, 17 (2006) 3304-3307.
- [71] M.N. Nadagouda, R.S. Varma. Preparation of novel metallic and bimetallic cross- linked poly (vinyl alcohol) nanocomposites under microwave irradiation, *Commun* 28 (2007) 465-472.
- [72] L. Balan, D. Burget, Synthesis of metal/polymer nanocomposite by UV-radiation curing, *Eur. Polym. J.*, 42 (2006) 3180-3189.
- [73] A. Malinauska, J. Malinauskiene, A. Ramanavicius, Conducting polymer-based nanostructured materials: electrochemical aspects, *Nanotechnol.*, 16 (2005) R51-R62

Chapitre I : Etude bibliographique

- [74] O.M. Folarin, E.R. Sadiku, A.C. Maity. Preparation and characterization of Poly (N-vinylcarbazole)/Platinum Nanocomposite via in-situ Solid State Polymerization, *J. Pure Appl. Sci* 5 (2011) 1713-1719.
- [75] U. Schurmann, W. Hartung, H. Takele, V Zaporojtchenko, F. Faupe. *Nano Letters* 3 (2003) 169-73
- [76] D.K. Avasthi, Y.K. Mishra, D. Kabiraj, N.P. Lalla, J.C. Pivin, Synthesis of metal–polymer nanocomposite for optical applications, *Nanotechnol*, 18 (2007) 1 – 4.
- [77] B.C. Sih, M.O. Wolf, Metal nanoparticle—conjugated polymer nanocomposites, *Chem. Comm*, 27 (2005) 3375-3384.
- [78] M. Sigaud, M. Li, S. Chardon, F.J.C. Santos Aires, Y. Olivier Soldo, J.P. Simon, A. Renouprez, A. Deronzier, Electrochemical preparation of nanometer sized noble metal particles into a polypyrrole functionalized by a molecular electrocatalyst precursor, *J. Mater. Chem*, 14 (2004) 2606 - 2608.
- [79] A. Zouaoui, O. Stephan, M. Carrier, J.C. Moutet, Electrodeposition of copper into functionalized polypyrrole films, *J. Electroanal. Chem.* 474 (1999) 113-122.
- [80] E. Katz, I. Willner, J. Wang Electroanalytical and bioelectroanalytical systems based on metal and semiconductor nanoparticles, *Electroanalysis*, 16 (2004) 19-44.
- [81] M. Yusoff, Z. Hussain, Effect of sintering parameters on microstructure and properties of mechanically alloyed copper-tungsten carbide composite, *Int. J. Materials, Mech. and Manuf*, 1 (2013) 283-286.
- [82] X.Ye, M. De Bonte, J. P. Celis and J. R. Roos, Role of Overpotential on Texture, Morphology and Ductility of Electrodeposited Copper Foils for Printed Circuit Board Applications, *J. Electrochem. Soc*, 139 (1991) 1592-1600.
- [83] X. J. Zhou, A. J. Harmer, N. F. Heinig, and K. T. Leung, Parametric study on electrochemical deposition of copper nanoparticles on an ultrathin polypyrrole film deposited on a gold film electrode, *Langmuir*, 20 (2004) 5109-5113.
- [84] V. Tsakova, D. Borissov, B. Ranguelov, C. Stromberg, J. Schultze. *Electrochimica Acta* 46 (2001) 4213–4222.
- [85] A.A. Athawale, S.V. Bhagwat, Electrochemical incorporation of copper in polyaniline layers, *J. Appl. Polym. Sci*, 89 (2003) 2412–2417.
- [86] S. T. Farrell, C. B. Breslin. Oxidation and photo-induced oxidation of glucose at a polyaniline film modified by copper particles, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 4497–4503.

Chapitre I : Etude bibliographique

- [87] U. Bogdanović, V. Vodnik, M. Mitrić, S. Dimitrijević, S. D. Škapin, V. Žunič, M. Stojilković, Nanomaterial with High Antimicrobial Efficacy • Copper/Polyaniline Nanocomposite, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7(2015) 1955–1966.
- [88] W. Zheng, L. Hu, L. Y. S. Lee, K.Y Wong, Copper nanoparticles/polyaniline/graphene composite as a highly sensitive electrochemical glucose sensor, *J. Electroanal. Chem*, 781 (2016) 155–160.
- [89] M. Govindasamy, V. Mani, S.M Chen, A. Sathiyar, J. P Merlin, G. Boopathy, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11 (2016) 10806 – 10814.
- [90] A. Houdayer, R. Schneider, D. Billaud, J. Ghanbaja, J. Lambert, New polyaniline/Ni (0) nanocomposites: synthesis, characterization and evaluation of their catalytic activity in Heck couplings, *Synth. Met*, 151 (2005) 165-174.
- [91] K. L. Nagashree, M. F. Ahmed, Electrocatalytic oxidation of methanol on Ni modified polyaniline electrode in alkaline medium, *J. Solid State Electrochem*, 14 (2010), 2307–2320.
- [92] R. Ahmad, R. Kumar, Conducting polyaniline/iron oxide composite: a novel adsorbent for the removal of amido black 10B, *J. Chem. Eng. Data*, 55 (2010) 3489–3493.
- [93] H. Wang, Q. Hao, X. Yang, L. Lu, X. Wang, Graphene oxide doped polyaniline for supercapacitors, *Electrochem. Commun*, 11 (2009) 1158–1161.
- [94] S. Kondawar, R. Mahore, A. Dahegaonkar, S. Agrawal, Electrical conductivity of cadmium oxide nanoparticles embedded polyaniline nanocomposites, *Adv. Appl. Sci. Res*, 2 (2011) 401–406.
- [95] H. Xia, Q. Wang, Ultrasonic irradiation: a novel approach to prepare conductive polyaniline/nanocrystalline titanium oxide composites, *Chem. Mater*, 14 (2002) 2158–2165.
- [96] W.E. Mahmoud, A.A. Al-Ghamdia, Synthesis and properties of bismuth oxide nanoshell coated polyaniline nanoparticles for promising photovoltaic properties, *Polym. Adv. Technol*, 22 (2011) 877–881.
- [97] G.L. Teoh, K.Y. Liew, W.A.K. Mahmood, Preparation of polyaniline-Al₂O₃ composites nanofibers with controllable conductivity, *Mater. Lett*, 61 (2007) 4947–4949.
- [98] Y. He, A novel emulsion route to sub-micrometer polyaniline/nano-ZnO composite fibers, *Appl. Surf. Sci*, 249 (2005) 1–6.
- [99] S.J. Pomfret, P.N. Adams, N.P. Comfort, A.P. Monkman, *Polymer* 41 (2000) 2265.
- [100] Z. Q. He, L. Z. Xiong, W.P. Liu, X.M. Wu, S. Chen, K. L. Huang, Synthesis and electrochemical properties of SnO₂-polyaniline composite, *J. Cent. South Univ. Technol*, 15 (2008) 214–217.

Chapitre I : Etude bibliographique

[101] E. Kowsari, G. Faraghi, Ultrasound and ionic-liquid-assisted synthesis and characterization of polyaniline/ Y_2O_3 nanocomposite with controlled conductivity, *Ultrason. Sonochem.*, 17 (2010) 718–725.

Chapitre II :

*Méthodes et techniques de
caractérisation*

Chapitre II : Méthodes et techniques de caractérisation

Ce chapitre est consacré à la description de l'ensemble des dispositifs de caractérisation électrochimique, spectroscopique, structurale et morphologique, utilisés au cours de ce travail.

Les techniques de caractérisation électrochimique, utilisées dans la présente étude comprennent la voltamétrie cyclique (VC), la Chronoampérométrie, et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les techniques spectroscopiques consistent, à leur tour, la spectroscopie UV-Vis, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). La technique structurale, quant à elle, est un mode de caractérisation basé sur le principe de la diffraction des rayons X (DRX), les techniques morphologiques dont la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM), ont également servi à la caractérisation des matériaux synthétisés.

II.1. Produits Chimiques

II.1.1. Solvants et électrolytes supports

Les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée et le milieu est rendu acide par l'ajout de l'acide sulfurique (H_2SO_4 0,5 M). L'électrolyte support utilisé, est le perchlorate de lithium (LiClO_4), (produit Fluka), qui est un sel pur utilisé pour les analyses. Cet électrolyte est choisi en raison de sa solubilité dans la solution aqueuse et pour sa stabilité électrochimique sur un large domaine de potentiel. La variation de pH a été obtenue par addition de NaOH 0,1 M, à la solution.

Les réactifs utilisés sont : l'aniline comme monomère avec une pureté de 99,99 % (produit Aldrich) et le sulfate de nickel et de cuivre (NiSO_4 , CuSO_4) respectivement sous forme de poudre avec une pureté de 99 %. La structure chimique moléculaire de polyaniline est représentée à la figure II.1 :

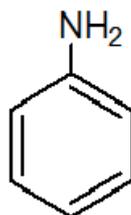


Figure II.1. Structure moléculaire de l'aniline

II.2. Elaboration des électrodes modifiées PANi/ITO et des électrodes composites par incorporation de particules de nickel et de cuivre, dans des films de polyaniline

L'insertion par réduction électrochimique de particules métalliques à propriétés catalytiques, tels que les métaux de transition (nickel, cuivre et cobalt) dans une matrice polymérique conductrice, est considéré comme une méthode pratique pour le développement d'un nouveau matériau d'électrodes modifiés, applicable dans différents domaines particulièrement en électrocatalyse [1-4].

Au cours de notre travail, nous avons utilisé cette voie de modification d'électrodes, pour élaborer des films composites par incorporation de particules métalliques de nickel et/ou de cuivre, dans des films de la polyaniline. Notre choix s'est porté sur la polyaniline, en raison de la facilité de sa synthèse et fonctionnalisation, de sa conductivité élevée, et de sa grande stabilité, ainsi que leur grande surface spécifique dû à leur morphologie.

Pour synthétiser ces films composites, notés Ni-PANi/ITO, Cu-PANi/ITO, nous avons choisi un procédé électrochimique en deux étapes séparées. Dans un premier temps, nous avons déposé les films de PANi, à partir d'une solution aqueuse contenant le monomère. Ensuite, nous avons introduit les particules de nickel et de cuivre sur les films de polymère ainsi déposés, par une réduction électrochimique directe et indirecte, à partir d'une solution aqueuse contenant un sel de ces métaux.

II.2.1. Choix du substrat

Pour synthétiser les films métal-PANi, nous avons utilisé des lames oxyde d'étain et d'indium (ITO) type solems la résistance carré et de 25-35 (ohms \square), que nous avons découpé en des pièces rectangulaires de dimensions 1cm².

La polymérisation électrochimique de l'aniline sur des métaux actifs est généralement envisagée pour la protection contre la corrosion [5, 6]. Le problème lié à la polymérisation électrochimique sur des métaux actifs est, soit la dissolution, soit la formation d'une couche passive non conductrice, sur les potentiels nécessaires à l'oxydation de l'aniline. Pour cette raison le choix d'ITO comme électrode de travail, se justifie à la fois par sa grande stabilité électrochimique, dans la solution de polymérisation. En effet, les films élaborés sont produits par une oxydation du monomère et le substrat utilisé ne doit pas s'oxyder simultanément avec le monomère.

II.2.2. Protocole opératoire

Avant de pouvoir réaliser des dépôts de façon reproductible, les substrats d'ITO sont nettoyés d'abord par l'acétone ensuite avec de l'eau distillée, puis avec l'acétone sous ultrasons pendant 15 minutes et enfin séchées à l'air libre.

Ce traitement chimique est nécessaire pour obtenir de bon résultat, c'est une étape critique dans la réalisation des films de bonne qualité. En effet, l'état de la surface du substrat influe fortement sur les propriétés des films déposés et en particulier sur l'homogénéité et l'adhérence. On utilise cette étape pour enlever les différents contaminants recouvrant la surface du substrat (les graisses, les poussières, les empreintes,.....).

Après ce traitement chimique, les substrats d'ITO sont placés dans la cellule électrochimique contenant la solution de polymérisation, pour subir la déposition du film de PANi.

II.3. Dépôt des films de polyaniline

II.3.1. Solution de polymérisation

Le dépôt des films de polyaniline peut être réalisé en milieu aqueux [7,8] ou organique [9,10]. Dans notre cas, les films de polyaniline sont réalisés en milieu organique. La solution de polymérisation contenant le monomère est composée de 0.1 M d'aniline que nous avons dissoute dans le solvant acide sulfurique (H_2SO_4), contenant une petite quantité de perchlorate de lithium ($LiClO_4$), comme sel support.

II.3.2. Méthodes électrochimiques utilisées

Dans notre élaboration des films de polyaniline, nous avons utilisé le mode potentiodynamique, alors que pour l'élaboration des films composites nous avons appelé au mode galvanostatique et potentiostatique. Pour ce faire, nous avons respectivement utilisé la voltamétrie cyclique, la chronopotentiométrie et la chronoampérométrie.

-En mode potentiodynamique, les voltamogrammes cycliques sont enregistrés en balayant le potentiel entre -0,2 et 0,9 V/ECS avec une vitesse de balayage de 10 mV/s. les différents paramètres qui agissent sur la qualité des particules insérés, sont aussi étudiés.

-Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), ont été effectuées dans un domaine de fréquence compris entre 100kHz et 10mHz et une amplitude de 10 mV, pour l'analyse des films composites (PANi/ITO, Ni-PANi/ITO, Cu-PANi/ITO).

Les mesures électrochimique ont été effectuée à l'aide d'un potentiostat de type Voltalab PG 301, piloté par un micro-ordinateur équipé d'un voltmaster 4 software, qui permet de

sélectionner la technique électrochimique et une cellule a trois électrodes comme montre la figure II.2



Figure II.2. Le montage utilisé pour l'étude électrochimique.

II.3.3. Insertion des particules métalliques dans les films de polyaniline

L'électrodéposition des particules métalliques, à savoir le nickel et le cuivre sur la surface de polyaniline, sont réalisées en mode potentiostatique et galvanostatique. Pour ce faire, nous avons imposé un potentiel cathodique ou un courant à l'électrode de travail (PAni/ITO), immergée dans la solution de dépôt composées de sulfate de nickel (NiSO_4) et sulfate de cuivre (CuSO_4), respectivement dissous dans 0,1 M de Na_2SO_4 .

Il est connu que la quantité et la taille des particules de métaux insérées dans le film de polymère ont une grande influence sur l'activité catalytique des films composites [11]. Ceci nous a dirigé à étudier les différents paramètres qui influent sur la qualité des dépôts.

II.4. Techniques Expérimentales

Les techniques électrochimiques, analytiques et spectroscopiques employées dans cette étude comprennent la voltamétrie cyclique, la chronoampérométrie, la chronopotentiométrie, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique, la spectrométrie UV- visible, la spectrométrie infrarouge à transformée de fourier (IRTF) et la diffraction des rayons X

II.4.1. Techniques électrochimiques

Les différentes techniques électrochimiques utilisées dans cette étude sont :

II.4.1.1. Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique (VC) est une technique électroanalytique pouvant utilisée pour l'étude des réactions d'électrodes simples et complexes [12-16]. Dans une étude analytique, elle est la première expérience à effectuer. De manière générale, toute solution contenant des espèces électroactives est employée dans un électrolyte support totalement dissocié permettant la saturation de la solution et le déplacement des espèces électroactives en régime de diffusion pure .

Pour réaliser une voltamétrie cyclique, il est nécessaire d'appliquer à l'électrode un potentiel de balayage variant linéairement avec le temps entre deux limites de potentiel E_1 et E_2 prédéterminées (figures II.3a). L'opération est menée à une vitesse constante appelée vitesse de balayage pendant lequel la variation du courant est enregistrée. Un balayage complet aller-retour du potentiel appliqué à la même vitesse est appelé cycle [13]. Il en est généralement répété plusieurs fois ou balayages répétitifs. Sur le plan graphique, chaque cycle est représenté par un tracé du courant enregistré en fonction du potentiel appliqué. On en obtient une forme de tracé dit voltammogramme (figure II.3 b).

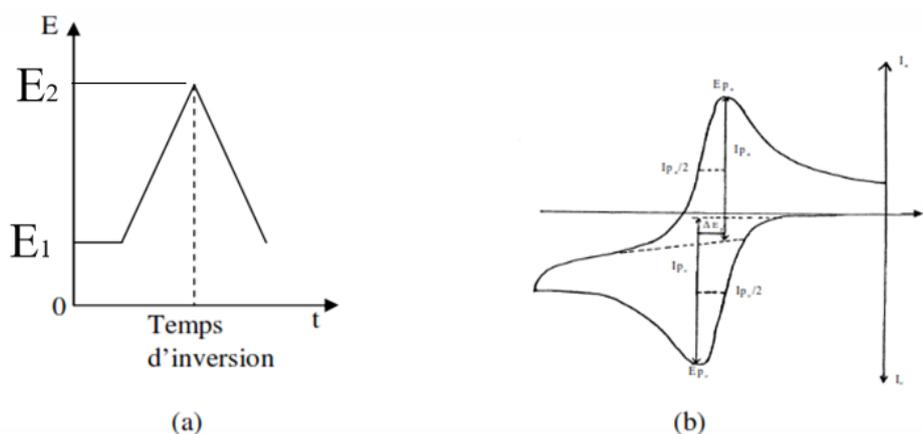


Figure II.3. Variation du potentiel appliqué à la cellule en fonction du temps (a) Profil courant-potential typique pour un voltammogramme cyclique (b).

Les voltammogrammes résultants comportent un ou plusieurs pics, chacun étant caractéristique d'une réaction à l'électrode de travail. L'analyse de ces voltammogrammes permet de déterminer les mécanismes, le nombre d'électrons échangés au cours des réactions électrochimiques ainsi que le processus de transport contrôlant ces réactions. Les expériences sont

Chapitre II : Méthodes et techniques de caractérisation

réalisées dans des solutions non-agitées au moyen d'électrodes fixes de dimensions millimétriques telles que la diffusion normale soit la forme prédominante de transport de masse vers l'électrode. Au début de l'expérience, en raison du faible courant, il ne se produit aucune réaction redox. Or, avec la croissance du potentiel imposé au voisinage de l'électrode, se des réactions d'oxydation accompagnées de formation d'espèces réduites donnant lieu à un transfert d'électrons à l'électrode de travail. Les espèces réduites diffusent vers l'électrode de travail. Au fur et à mesure de l'augmentation du potentiel imposé, le transfert d'électrons s'accélère entraînant ainsi la croissance de l'intensité du courant détecté qui croît à son tour jusqu'à une valeur maximale due à l'appauvrissement graduel en réactifs de la solution à proximité de l'électrode. A ce stade, le phénomène de diffusion des espèces réduites se rétracte. [17].

II.4.1.2. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie (CA) 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 [18]. 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) [19].

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

Avec :

i : Densité du courant appliquée (A/cm²).

n : Nombre d'électrons d'échange.

F : Constante de Faraday (96500 C/mol).

D : Coefficient de diffusion (cm/s).

C : Concentration (mol/l).

t : Temps (s).

La courbe courant-temps, pour la germination tridimensionnelle (Figure II.4), comprend trois zones distinctes [20, 21] :

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.

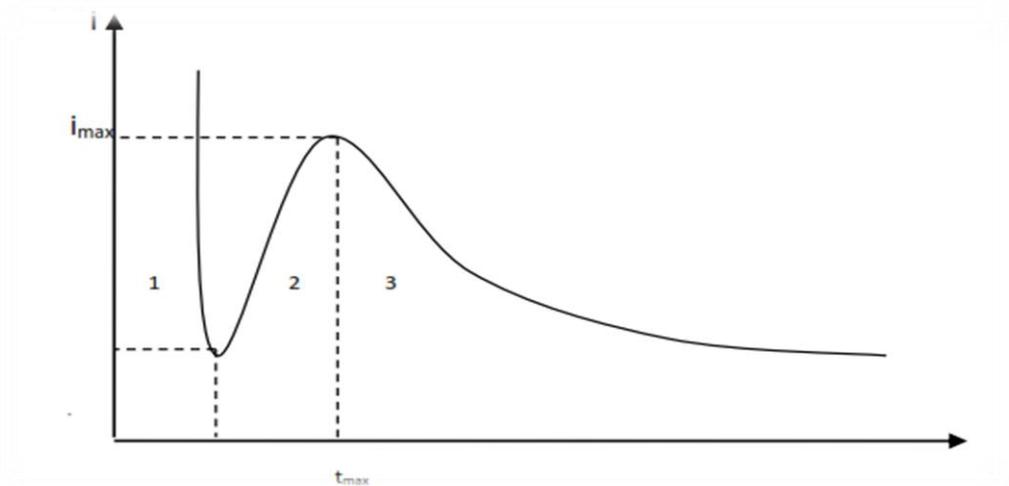


Figure II.4. Schéma théorique de la courbe courant-temps, pour la germination tridimensionnelle (3D).

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.4.1.3. Chronopotentiométrie

La Chronopotentiométrie (CP) est une des méthodes électrochimiques les plus simples. Elle consiste à réaliser une électrolyse à courant constant à l'électrode et à suivre la variation du potentiel en fonction du temps. La variation du potentiel est liée au changement de concentration de l'espèce électroactif au niveau de l'électrode. Un temps de transition (τ) est déterminé : il est égal au temps nécessaire pour que la concentration de l'espèce électroactif devienne nulle au voisinage de l'électrode.

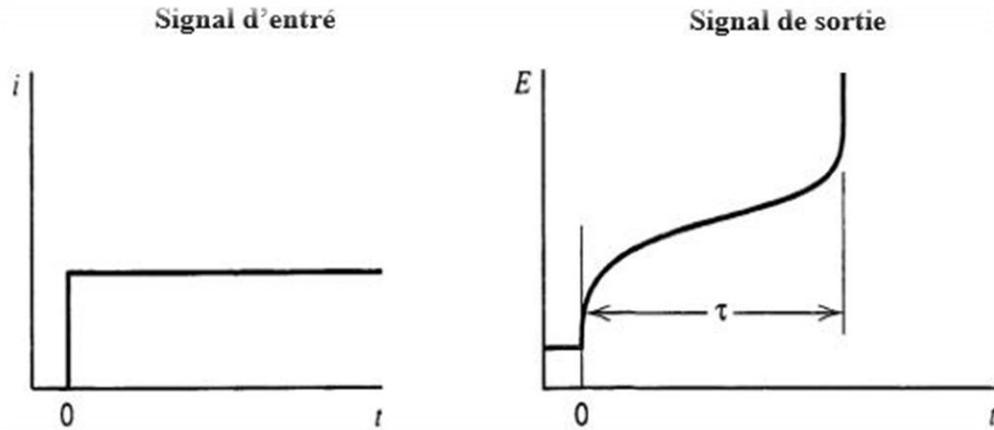


Figure II.5. Courbe Potentiel-temps de Chronopotentiométrie.

La méthode chronopotentiométrique est généralement utilisée pour évaluer le nombre de réaction se produisant à l'électrode de travail ; en effet, chaque plateau correspond à une réaction. Si la diffusion des ions est linéaire et si le temps pendant lequel l'intensité est imposée est suffisamment court pour négliger la diffusion des ions du sein de la solution électrolytique vers la couche de diffusion, le temps de transition (τ) est relié à la densité du courant par la loi de Sand [22] :

$$\frac{i\sqrt{\tau}}{c} = 0.5 * \pi^{0.5} nFD^{0.5} \quad \text{Eq II.2}$$

Avec :

i : la densité du courant (A/cm^2)

τ : le temps de transition (s)

n : Nombre d'électrons d'échange.

F : Constante de Faraday (96500 C/mol).

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

C : Concentration (mol/cm^3).

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

II.4.1.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La Spectroscopie d'impédance électrochimique, permet d'étudier un système électrochimique et d'obtenir des informations ayant trait à la cinétique des phénomènes électrochimiques. Les propriétés physiques et chimiques du système électrochimique peuvent être mises en corrélation avec un ou plusieurs éléments (résistances, capacités et inductances) d'un circuit électrique équivalent, afin de vérifier un mécanisme électrochimique. D'un point de vue plus spécifique, l'impédance électrochimique décrit la réponse d'un système électrochimique à une tension ou à un courant alternatif, en fonction de sa fréquence. Etant donné que selon la loi d'Ohm, l'impédance (Z) s'exprime en Ohm (Ω). La résistance et l'impédance traduisent une résistance du système au passage du flux d'électrons (courant). En courant alternatif, cette résistance s'appelle impédance et peut être décomposée en plusieurs facteurs. Compte-tenu du cas de la cellule électrochimique, on pourrait alors en déduire que la cinétique de transfert de charge aux électrodes, la vitesse des réactions chimiques à ces mêmes électrodes ainsi que la diffusion des espèces de la solution vers l'électrode, constituent de minimes phénomènes résistifs dont dépend l'impédance totale du système. Le modèle de Randles [23,24], permet de décrire l'impédance électrochimique d'une interface s'appliquant particulièrement aux phénomènes physico-chimiques, tels l'adsorption et la formation de film à la surface d'une électrode.

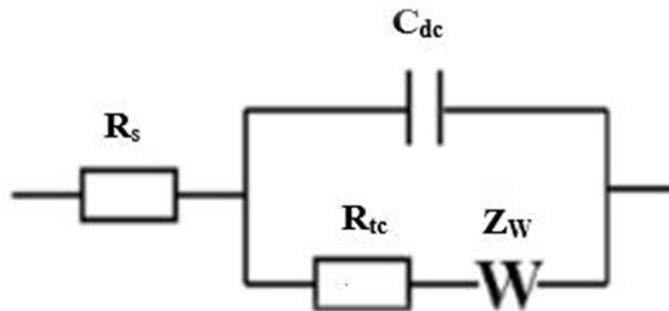


Figure II.6. Circuit électrique équivalent de Randles.

Le circuit comprend :

R : résistance électrolytique.

R : résistance de transfert de charge.

C_{tc} : capacité de la double couche.

Z_{dcw} : impédance de diffusion de Warburg

Chapitre II : Méthodes et techniques de caractérisation

La technique a pour objet la détermination de la résistance de transfert de charge de l'interface solution/électrode. En général, la valeur du potentiel est fixée à celle correspondant au potentiel d'équilibre du système redox et la fréquence en est variée. La courbe de Nyquist représentée en la figure (II.7), montre la partie imaginaire, en fonction de la partie réelle de cette impédance, la plus utilisée, afin d'extraire la résistance de transfert de charge.

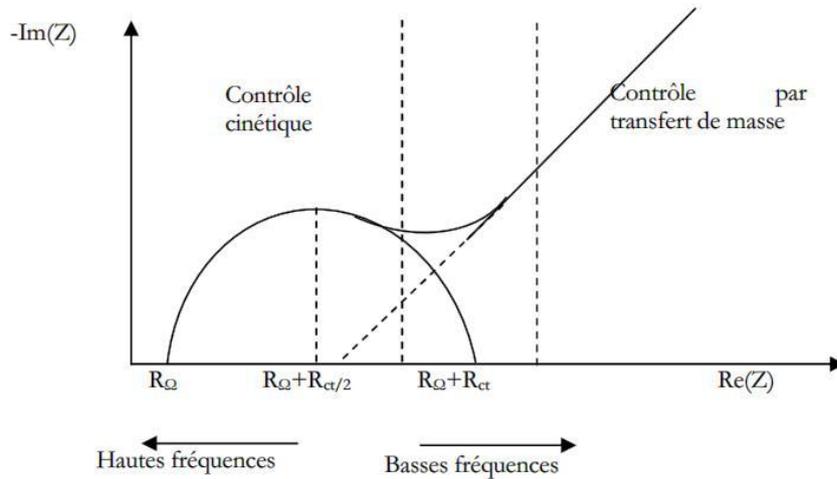


Figure II.7. Diagramme de Nyquist pour une cellule de Randles.

Le cas intermédiaire relatif à un modèle purement capacitif ou résistif, conduit à l'obtention d'un demi-cercle, à partir duquel, il est possible de déduire plusieurs paramètres intéressants. Aux hautes fréquences, l'intersection du demi-cercle avec l'axe des abscisses, permettra d'avoir accès à la résistance ohmique du système (R). Or, aux basses fréquences, l'intersection dudit demi-cercle, avec l'axe des abscisses, fournit une bonne approximation de la résistance pure du système étudié ($R+ R_t$). Pour un système de type de Randles, cette résistance correspond à la somme de la résistance non compensée du système (résistance de l'électrolyte R), à laquelle s'ajoute la résistance due à la polarisation (résistance de transfert de charge R) [25]. De ce fait, la résistance de transfert de charge augmente, lorsqu'il y a absorption de molécules, sur la surface conductrice. Plus la surface est bloquée, et de manière générale lorsque la concentration de surface des molécules est grande, plus cette résistance augmente.

II.5. Caractérisation spectroscopique

II.5.1. Spectroscopie ultraviolet-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 λ , 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 accessibles par la spectrométrie ultraviolette, sous courant d'azote ou sous vide (révélant la région allant de 200 à 185 nm).

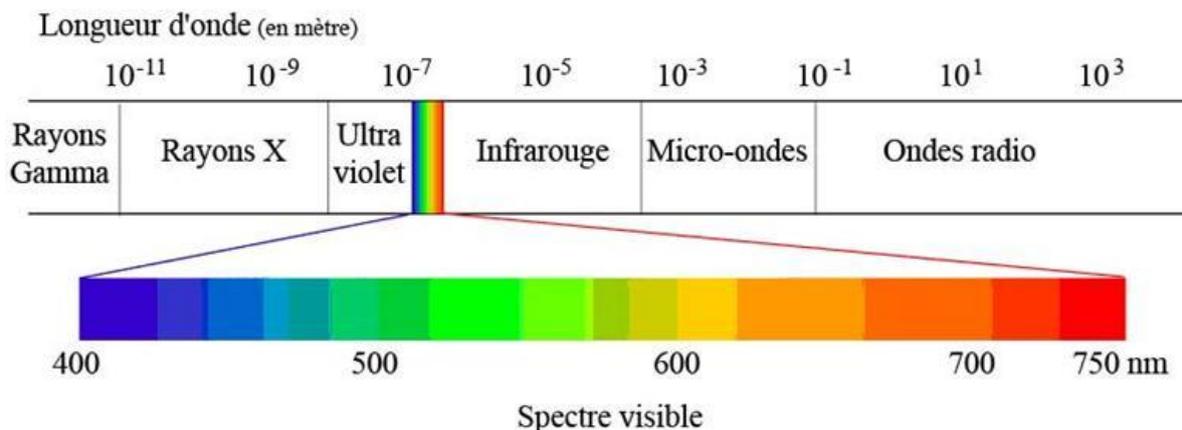


Figure II.8. Domaine spectral de la lumière Visible.

Lorsque le rayonnement apporte une énergie $E = h\nu$, un électron de valence passe à un niveau excité et le rayonnement incident en est absorbé. Toute spectroscopie d'absorption correspond à une transition d'un état d'énergie faible vers un état d'énergie plus élevée [26]. Les spectres des molécules organiques enregistrés dans le visible et l'ultraviolet, sont des spectres d'absorption. On les obtient à l'aide d'un spectrophotomètre qui compare, pour chaque longueur d'onde, l'énergie transmise à l'énergie incidente. La plupart des états excités ont une courte durée de vie. La majorité de l'énergie ultraviolette, absorbée et remise par fluorescence ou, phosphorescence ou peut être transformée en énergie thermique. Au cours du processus d'excitation, une molécule, absorbe un quantum d'énergie, dont la valeur est donnée en fonction de la fréquence du rayonnement provoquant la transition, par la relation :

$$\Delta E = h * \gamma = \frac{h * c}{\lambda} \quad \text{Eq II.3}$$

Où :

ΔE : Energie absorbée, au cours de la transition électronique.

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

γ : Fréquence (Hertz).

λ : Longueur d'onde (nm).

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

La quantité d'énergie mise en jeu au cours de l'excitation est inversement proportionnelle à la longueur d'onde nécessaire, pour provoquer la transition. Ainsi, une lumière de courte longueur d'onde est plus énergétique qu'une lumière de longueur d'onde supérieure. Les longueurs d'ondes caractéristiques de l'ultraviolet et du visible, qui s'étendent de 50 à 900 nm environ, fournissent généralement des énergies d'excitation électronique variant de 1000 à 35 kcal/mol. La longueur d'onde de la radiation qui correspond au maximum d'absorption est désignée par λ_{max} et l'intensité d'une bande est exprimée en générale en fonction du coefficient d'extinction molaire à partir de la loi de Beer-Lambert [27] :

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

Où :

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

I : Intensité de radiation émise par l'échantillon.

ϵ : Coefficient d'extinction molaire.

C : Concentration de la substance à analyser.

L : Epaisseur de la cellule à échantillon.

A : Absorbance.

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

II.5.2. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge, par le matériau analysé. Lorsque l'énergie associée à la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbera le rayonnement pour marquer une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise.

Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} (2.5 – 25 μm), correspond au domaine d'énergie de vibration fondamentale des molécules. Les spectres IR du PANi et leurs composites, sont enregistrés à l'aide d'un Spectrophotomètre (IRAFFINITY-1S Shimadzu)

II.5.3 Spectroscopie photoluminescence (PL)

Lorsqu'un solide cristallin est excité avec un rayonnement d'une énergie supérieure à celle de son gap, les électrons se trouvant dans la bande de valence l'absorbent et franchissent ainsi le gap pour atteindre la bande de conduction. Ces électrons vont ensuite se désexciter pour retourner dans leur état initial selon des mécanismes de transition de type radiatif ou non-radiatif.

- Transition non radiative : les électrons se désexcitent en cédant une partie de leur énergie au réseau cristallin sous forme de vibrations acoustiques appelées phonons.
- Transition radiative : les électrons se désexcitent en émettant des photons dont est égale à la différence entre l'état excité jusqu'à l'état fondamental.

Les spectres PL ont été enregistrés à température ambiante en utilisant une lumière UV (325 nm) provenant d'une lampe au xénon comme source d'excitation d'un spectromètre à luminescence Perkin-Elmer LS50B qui trouve au niveau de centre de recherche en technologie des semi-conducteurs Alger.

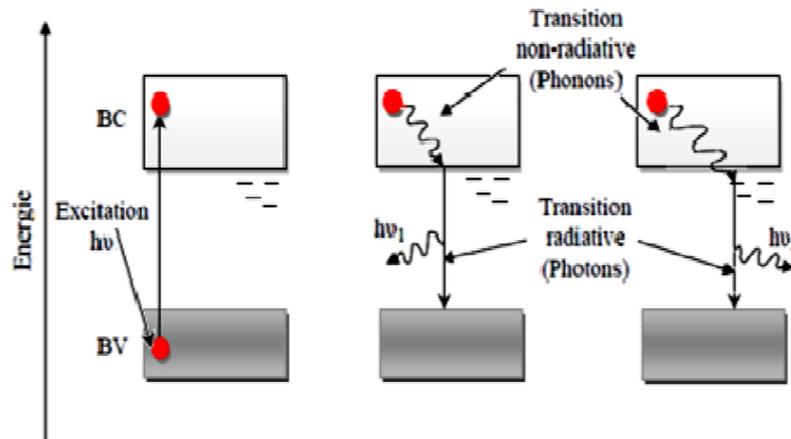


Figure II.9. Schéma du principe de spectroscopie photoluminescence [27].

II.6. Caractérisation morphologique

II.6.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

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

Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage MEB, est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de

Chapitre II : Méthodes et techniques de caractérisation

l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Les électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément au sein le matériau et affectent un volume appelé poire d'interaction. Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans cet espace d'interaction, les électrons des faisceaux ont cédé leur énergie, suite aux collisions multiples avec les atomes du matériau, donnant naissance ainsi à de nombreux phénomènes secondaires, tels la réflexion d'électrons et de photons, l'absorption d'électrons, les courants induits, les potentiels électriques, l'élévation de température locale ou encore la vibration du réseau.

L'équipement dont nous avons disposé, est du type (NeoScope, JEOL, JCM-5000), appartenant à l'Unité de Développement des Couches Minces et Applications UDCMA-CRTI de Sétif.

II.6.2. Microscopie à force atomique (AFM)

La caractérisation par microscopie à force atomique (AFM) constitue 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 [28]. 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 ou tapping** : 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 [29,30].

II.7. Caractérisation structurale

II.7.1. Analyse par diffraction des 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 y 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 [28 -31] :

$$2d \sin(\theta) = n\lambda$$

Eq II.5

Où : θ est la moitié de la déviation, n est un nombre entier appelé «ordre de diffraction», et λ est la longueur d'onde des rayons X est d la distance interréticulaire.

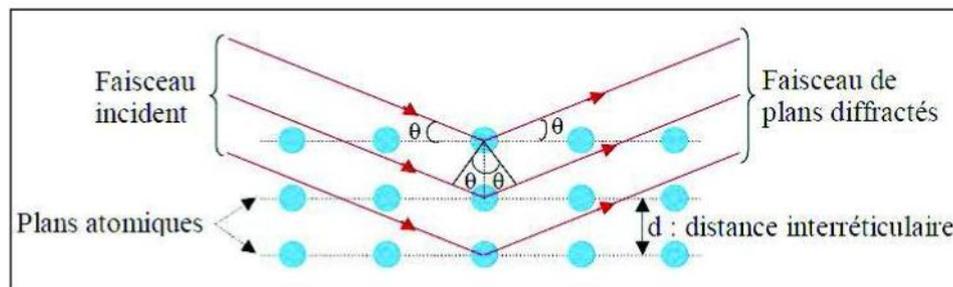


Figure II.10. Diffraction de faisceaux de rayons X incidents sur les plans cristallographiques.

Pour caractériser la structure cristallographique et le degré de cristallinité des films déposés, nous avons utilisé un diffractomètre de type X'pert PROMPD PANalytical.

L'acquisition des données a été effectuée par le programme de mesure Rasant Absolute Scan avec une radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

Pour estimer le taux de cristallinité et la taille moyenne des cristallites, nous avons utilisé la formule de Scherrer [32], reliant la largeur des pics de diffraction à la taille des cristallites.

Cette formule est donnée par l'équation II.6 :

$$D = 0.89\lambda / \beta \cos \theta \quad \text{Eq II. 6}$$

Avec D est la taille moyenne des cristallites (nm), λ est la longueur d'onde (\AA) des rayons X utilisés, β est la largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction (rad), et θ est l'angle de diffraction, qui correspond à l'intensité maximale du pic.

II.8. Mesure de la conductivité par la méthode des quatre points

C'est une méthode simple et rapide qui mesure la résistivité des couches minces. Elle est basée sur l'utilisation de quatre pointes (sondes) équidistantes, en contact direct avec la surface de l'échantillon [33], placées soit linéairement, soit sous forme d'un carré. Le principe de la mesure est simple, il suffit d'injecter un courant (I) aux deux points extrêmes et de mesurer la tension (V), au niveau des deux pointes internes (figure III.11).

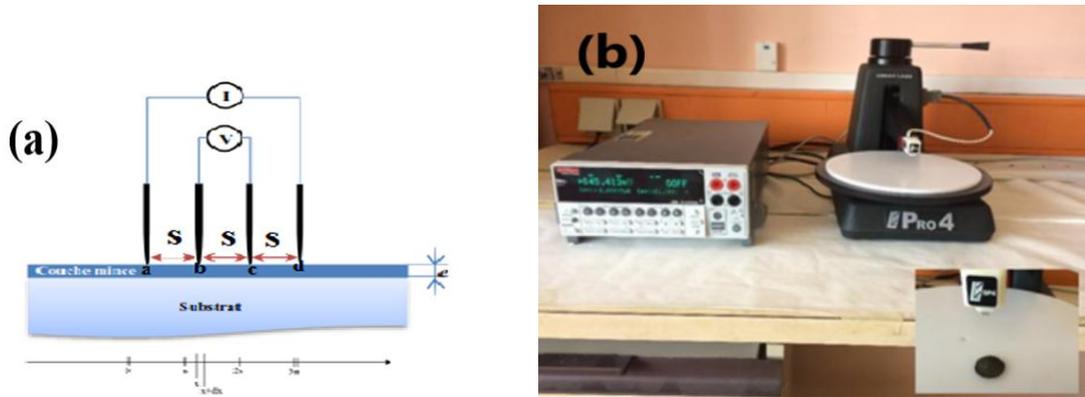


Figure II.11. Principe de la détermination de la résistivité par la méthode des quatre points (a), (b) Montage expérimental utilisé pour la mesure de la résistivité par la méthode des quatre points.

Considérant les quatre points alignées et espacées de s . Entre un point d'abscisse x et un point d'abscisse $x+dx$ (Figure II.10 a), l'élément de résistance dR est donné par :

$$dR = \rho \frac{dx}{S} \quad \text{Eq II. 7}$$

$$R = \int_s^{2S} dR = \rho \int_s^{2S} \frac{dx}{S} \quad \text{Eq II. 8}$$

Chapitre II : Méthodes et techniques de caractérisation

Où S est la surface.

ρ : la résistivité

R : la résistance

La résistivité électrique des échantillons a été mesurée au moyen de l'électromètre Kheithley 2400 avec le modèle LUCAS LABS (PR04-8400) (Figure II.11 b).

II.9. Mesure de l'épaisseur de film par profilométrie

La profilométrie à contact, est une technique basée sur le contact physique entre une pointe en diamant et la surface à mesurer. Un capteur solidaire de la pointe, en mesure la position verticale Z, lorsqu'on la déplace horizontalement (axe X) sur la surface, ce qui permet ainsi d'établir le profil $Z=f(X)$ de la surface. Cette technique est utilisée pour la détermination de l'épaisseur de couche, et l'analyse de la topographie de surface, de l'ondulation de surface et de la rugosité de la surface. L'épaisseur des échantillons a été mesurée au moyen profilomètre mécanique modèle KLA Tencor D500.

Références

- [1] K. L. Nagashree, M. F. Ahmed. Electrocatalytic oxidation of methanol on Ni modified polyaniline electrode in alkaline medium, *J. Solid State Electrochem*, 14 (2010) 2307–2320.
- [2] D. A. Dalla Corte, C. Torres, P. D. S. Correa, E. S. Rieder, C. D. F. Malfatti, The hydrogen evolution reaction on nickel-polyaniline composite electrodes, *Int. J. Hydrogen Energy*, 37 (2012) 3025-3032.
- [3] X. Kang, Z. Mai, X. Zou, P. Cai, J. Mo. A sensitive nonenzymatic glucose sensor in alkaline media with a copper nanocluster/multiwall carbon nanotube-modified glassy carbon electrode, *Anal. Biochem*, 363 (2007) 143-150.
- [4] S. T. Farrell, C.B. Breslin, Oxidation and photo-induced oxidation of glucose at a polyaniline film modified by copper particles, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 4497-4503.
- [5] S. Biallozor, A. Kupniewska, Conducting polymers electrodeposited on active metals, *Synth.Met*, 155 (2005) 443-449.
- [6] D. Tallman, G. Spinks, A. Dominis, G. Wallace, Electroactive conducting polymers for corrosion control, *J. Solid State Electrochem*, 6 (2000) 73-84.
- [7] X. X. Liu, L. Zhang, Y. B. Li, L. J. Bian, Z. Su, L. J. Zhang. Electropolymerization of aniline in aqueous solutions at pH 2 to 12, *J. Mater. Sci*, 40 (2005) 4511–4515.
- [8] A. Hussain, A. Kumar, Electrochemical synthesis and characterization of chloride-doped polyaniline, *Bull. Mater. Sci*, 26 (2003) 329-334.
- [9] M.C. Miras, C. Barbero, O. Haas, Preparation of polyaniline by electrochemical polymerization of aniline in acetonitrile solution, *Synth. Met*, 43 (1991) 3081-3084.
- [10] P. C. Pandeyz, G. Singh. The Electrochemical Society, find out more Electrochemical Polymerization of Aniline in Proton-Free Nonaqueous Media: Dependence of Microstructure and Electrochemical Properties of Polyaniline on Solvent and Dopant, *J. Electrochem. Soc*, 149 (2002) D51-D56.
- [11] A. Mourato, J. F. Cabrita, A. M. Ferraria, A. M. Botelho do Rego, L. M. Abrantes, Electrocatalytic activity of polypyrrole films incorporating palladium particles, *Catal. Today*, 158 (2010) 2–11.
- [12] A. Hamilton, PhD Thesis, National University of Ireland Maynooth, (2012).
- [13] A. Bahloul, thèse de Doctorat en Sciences, Université Ferhat Abbas-Sétif, (2011).
- [14] G. Mathieu, thèse de Doctorat, l'Université Toulouse III-Paul Sabatier, (2008).
- [15] A. Delcourt-Lancon, Durham theses, Durham University, (2011).
- [16] F. Harnisch, S. Freguia, Chemistry. A basic tutorial on cyclic voltammetry for the investigation of electroactive microbial biofilms, *Asian J. Chem*, 7 (2012) 466-475.

Chapitre II : Méthodes et techniques de caractérisation

- [17] C. Lledo-Fernandez, PhD thesis, the University of Hull, (2009).
- [18] B. Trémillon, *Electrochimie Analytique et Réaction en Solution*, Tome 2, édition Masson, Paris (1993).
- [19] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*. Oxford University Press Inc, New York (1994).
- [20] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, A. I. Barrado, R. Pardo, E. Barrado, A. M. Martinez, Electrochemical behaviour of dysprosium in the eutectic LiCl–KCl at W and Al electrodes, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 2047.
- [21] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, E. Barrado, A.M. Martinez, Electrochemical behaviour of erbium in the eutectic LiCl–KCl at W and Al electrodes, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 1941-1951.
- [22] H. J. S. Sand, *Philos.* 1 (1901) 45.
- [23] Princeton Applied Research. *Basic of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)* Note AC-1, 1-13.
- [24] M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluytersdans: A.J. Bard (Ed.). *Electroanalytical Chemistry*. Marcel Dekker, New York, 15 (1989).
- [25] E.Sabatini, I.Rubinstein, Organized self-assembling monolayers on electrodes. 2. Monolayer-based ultramicro electrodes for the study of very rapid electrode kinetics, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 6663-6669.
- [26] R. M. Silverstein, G. C. Basler, T. C. Morill, Ed. DeBoeck, Bruxelles, 5ème édition (1998).
- [27] M. Zitouni, Thèse de Doctorat, Université de Batna, Algérie (2011).
- [28] S. Decossas, Thèse de Doctorat, Université Grenoble 1 (Joseph Fourier), France (2001).
- [29] L. Breuil, Thèse de Doctorat, Université de Lille-Flandres-Artois, France (2000).
- [30] H.Q. Li, "The common AFM modes", (1997).
- [31] J. P. Eberhart, Dunod, Paris, (1997) 191.
- [32] B.D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", Second ed, Addison-Wesley, Reading, MA, 91(1978) 501.
- [33] D.Chouder, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif-1, (2004).
- .

Chapitre III :

*Electropolymerisation et
caractérisation de films
minces de polyaniline*

III. Polymérisation électrochimique et caractérisation de la polyaniline

La méthode de synthèse de la polyaniline par oxydation électrochimique se réalise généralement sur des substrats de métal noble ou d'oxydes conducteurs. 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. Enfin, les réactions d'électropolymérisation des polymères conducteurs permettent de contrôler la stœchiométrie, afin de préparer des films polymères ayant des propriétés électroactives et de bons comportements d'électrode.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux concernant l'électrosynthèse, la caractérisation électrochimique (voltampérométrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique) et spectrométrie (UV-visible, MEB) des films de polymères organiques conducteurs seuls (PAni).

III.1 Comportement électrochimique du substrat ITO

Avant de procéder à l'électropolymérisation de PAni, il est nécessaire d'étudier le comportement électrochimique du substrat ITO dans l'électrolyte support. La figure III.1 montre un voltamogramme cyclique enregistré sur de l'ITO immergé dans une solution H_2SO_4 0,5 M/ LiClO_4 0.1 M. la vitesse de balayage était de 10 mV / s. Comme le montre la figure, aucun courant de pic de réduction ou d'oxydation évident n'a été observé dans la plage de potentiel de -1,2 à 1,2 V. Notons, sur ce voltamogramme, le vaste domaine de stabilité de notre solution (de -0.5 V au +1 V/ECS), dans laquelle le substrat est stable.

Un pic de réduction est observé à -1 V qui correspond à la réaction de dégagement d'hydrogène, ceci indique clairement la présence inévitable de ces réactions concurrentes lors de l'électrodéposition en solution aqueuse [1].

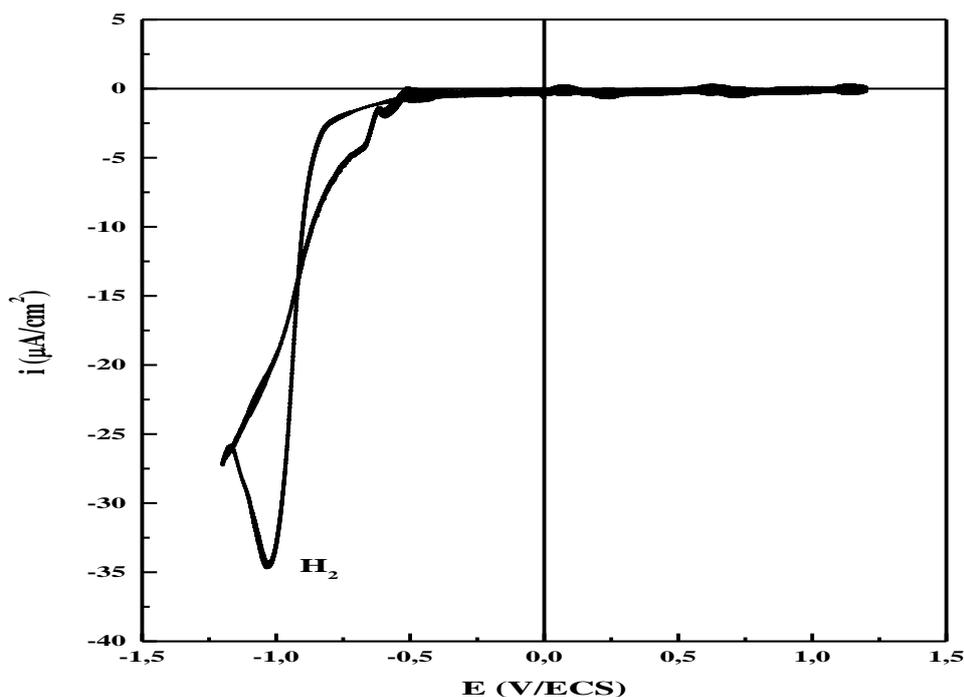


Figure III.1. Voltampérométrie cyclique d'une solution H_2SO_4 0,5M sur une électrode ITO ($S=1\text{cm}^2$), $v = 0.1\text{V/s}$.

III. 2 Electropolymérisation de l'aniline en milieu acide

En général, l'électropolymérisation de PANi est réalisée dans des solutions acides [2]. La Figure III.2 montre un enregistrement successif du voltamogramme (Aniline 10^{-1} M dissous dans une solution de $\text{H}_2\text{O} / (0,1 \text{ M LiClO}_4 + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4)$), réalisé sur une plage de potentiel comprise entre -0,2 et +0,9 V / EC, à la vitesse de balayage potentielle $v = 10 \text{ mV} / \text{s}$. La voltampérométrie cyclique a été choisie pour obtenir un film PANi très adhérent à la surface de l'électrode ; cette méthode permet aussi de suivre l'activité redox du polymère formé sur l'électrode car le premier couple redox de PANi est constamment contrôlé pendant le cyclage.

La figure III.2.a montrée la courbe de voltamétrie expérimentale obtenue au cours du premier cycle. Dans le balayage positif, la densité de courant augmente à 0,85 V en raison de l'oxydation du monomère [3]. La boucle de courant dans le balayage négatif est due au stade initial de la nucléation du film de polymère. Le pic cathodique observé à 0,4 V correspond à la réduction du film de polymère [4]. La figure III.2.b montre que pendant le balayage du potentiel positif, trois pics anodiques observés respectivement à $E_{pa1} = 0,167$, $E_{pa2} = 0,418$, $E_{pa3} = 0,780$ V/ECS et pendant le balayage de potentiel négatif, trois pics cathodiques apparaissant à $E_{pc1} = -0,056$, $E_{pc2} = 0,388$, $E_{pc3} = 0,616$ V/ECS, correspondent aux différents états de la polyaniline [5,6].

Chapitre III : Électropolymérisation et caractérisation de films minces de polyaniline

Lors de l'enregistrement successif du voltamogramme cyclique, un léger décalage vers les valeurs positives et négatives a été observé pour les potentiels de pic d'oxydation et de réduction. Le décalage de potentiel a démontré une augmentation de l'intensité actuelle des pics pour le deux système redox. Cela indique qu'un dépôt de PANi est en train de se former à la surface de l'électrode et que le film obtenu est conducteur et électrochimiquement actif [7]. Après électropolymérisation, un film vert visible recouvre toute la surface de l'ITO indique la formation de polyaniline émeraldine sel (forme conductrice).

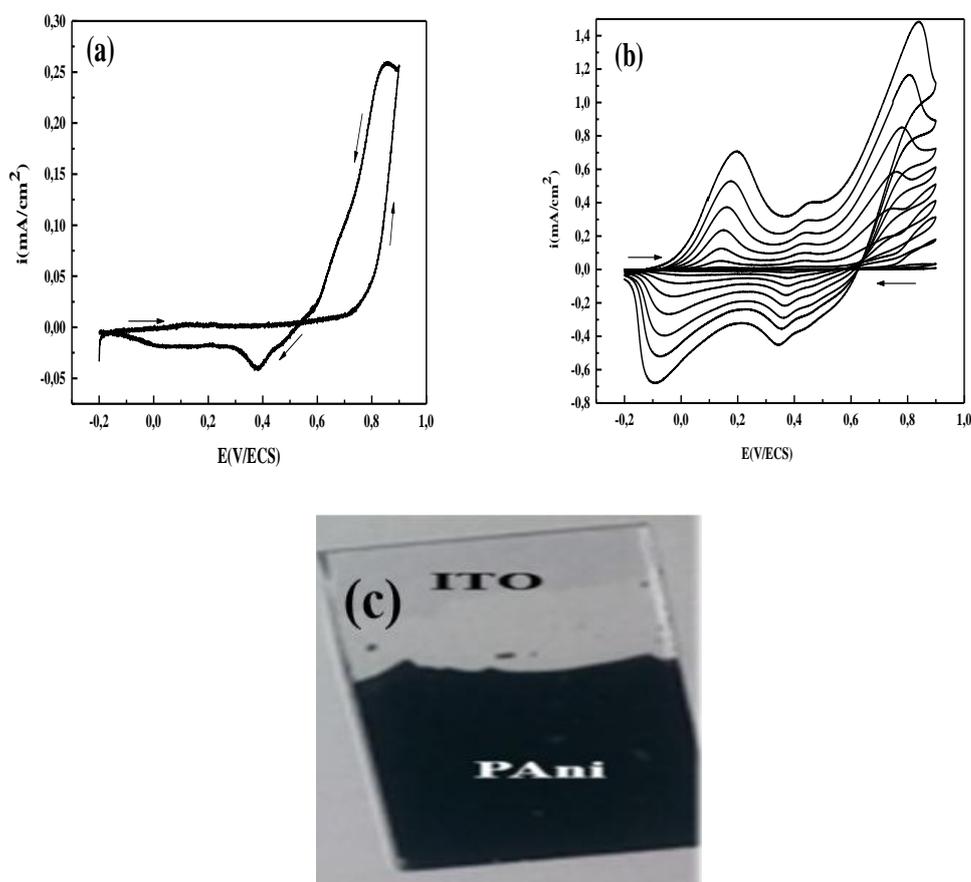


Figure III.2. Voltamogrammes de l'électropolymérisation de PANi dans une solution acide (0.5 M H₂SO₄/0.1 M LiClO₄) : (a) le premier cycle, (b) enregistrement successif avec $v_b=10\text{mv/s}$, (c) images photographiques de film polyaniline obtenus à la fin de la polymérisation

III.3 Étude voltampérométrique de l'aniline sur une électrode ITO

III.3.1 Effet de pH de la solution

Les produits de polymérisation d'aniline peuvent être classés en trois catégories selon le pH du milieu de polymérisation, comme illustré sur la Figure III.3 :

- A $\text{pH} > 4$, tous les types de fonction amine (primaire, secondaire...) ne sont pas protonés. L'oxydation de l'aniline se produit avec la participation du monomère non protoné aboutissant à des oligomères caractérisés par un faible degré de polymérisation.

- A $2,5 < \text{pH} < 4$, l'aniline et l'amine primaire sont protonés mais les groupes imino de la chaîne conjugués générée ne le sont pas. Ceci donne lieu à la formation de dimère cyclique avec une structure phénazine.

- A $\text{pH} < 2,5$, les monomères sont protonés et la formation des chaînes aura lieu selon un couplage para ce qui donne lieu à la formation des chaînes conjuguées régulières ayant des masses moléculaires élevées [8,9].

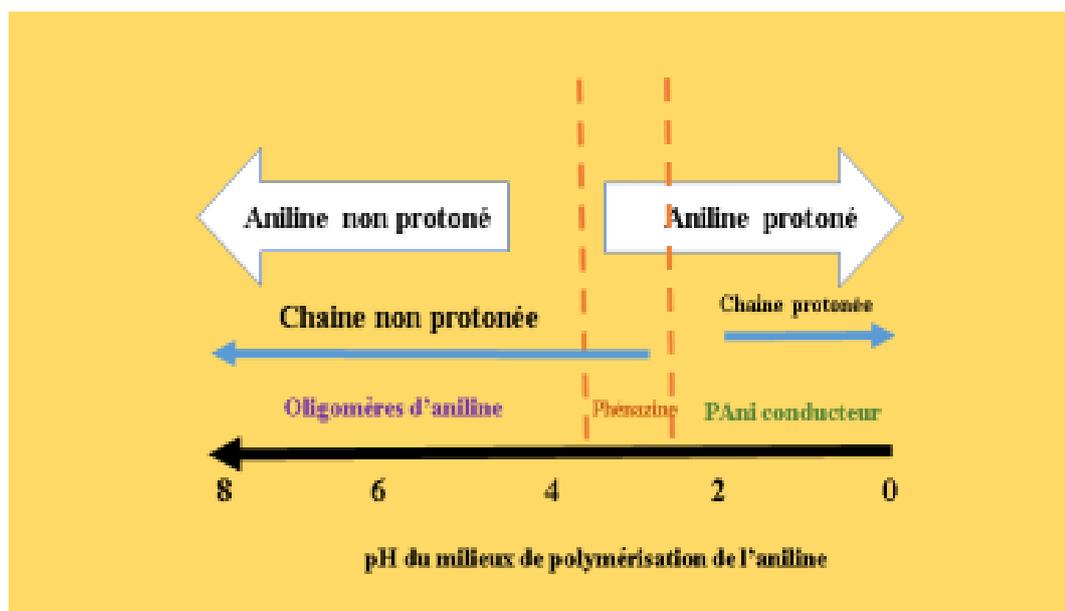


Figure III.3. Schéma récapitulatif de l'influence du pH sur les propriétés macromoléculaires de la PANi

Les voltampérogrammes représentés sur la figure III.4 sont relatifs à une solution de An 10^{-1} M dissous dans H_2O / (LiClO_4 0,1 M/ H_2SO_4 0,5 M), obtenus pour différent pH de la solution (0,5, 2, 4, 6), enregistrés à $v_b = 10$ mV/s, entre $-0,2$ et $0,9$ V/ECS. L'étude est faite en utilisant comme électrode de travail une lame d'ITO.

Les voltampérogrammes cycliques obtenus pour $\text{pH} = 0,5$ et 2 montrent lors du balayage de potentiel positif trois pics d'oxydation et de réduction sont observés. À $\text{pH} = 4$ on observe l'apparition d'un épaulement et un pic d'oxydation et de réduction. En effet, pour un $\text{pH} = 6$ on

Chapitre III : Électropolymérisation et caractérisation de films minces de polyaniline

remarque la disparition totale des pics, observés habituellement à l'aller et au retour du voltamogramme.

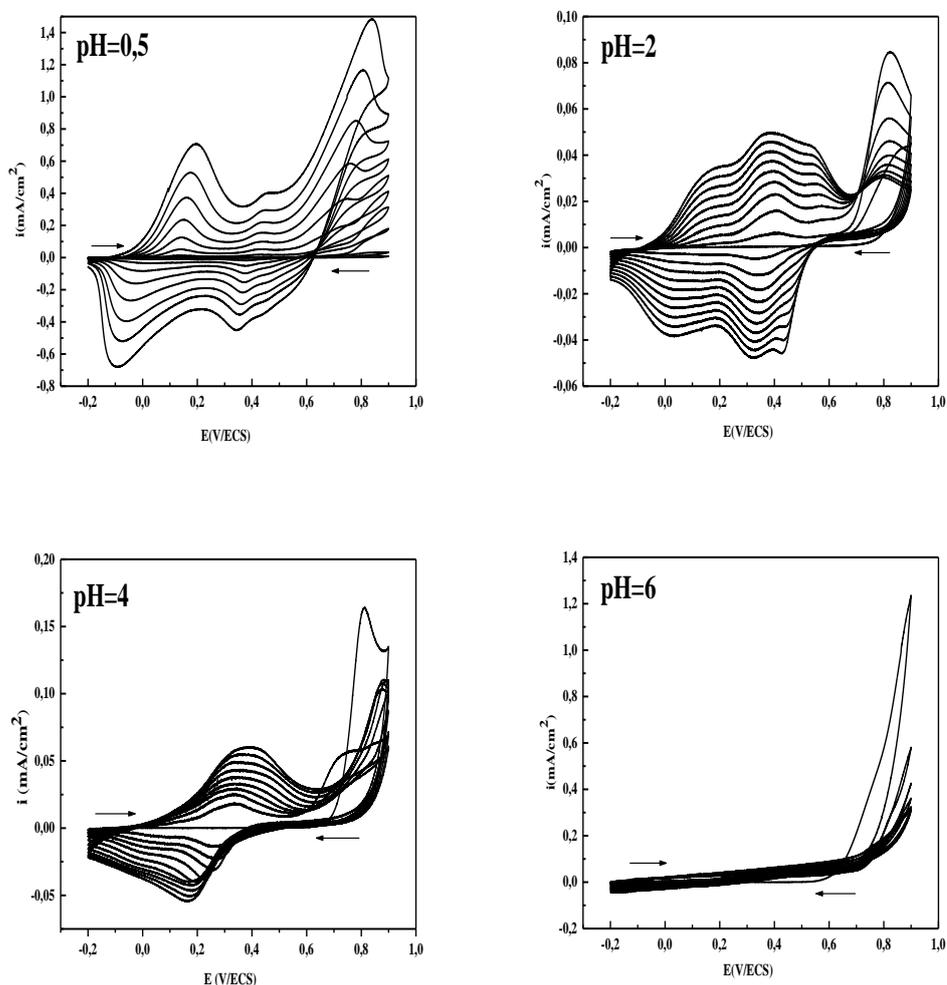


Figure III.4. Voltampérogrammes relatifs à une solution de Aniline 10^{-1} M dissous dans $H_2O/$ ($LiClO_4$ 0,1 M + H_2SO_4 0,5 M + NaOH 0,1 M), obtenus pour différent pH (0,5 ; 2 ; 4 et 6), enregistrés à $v = 10$ mV/s.

Au vu de ces résultats, le milieu ayant $pH < 2$ sera utilisé comme milieu de synthèse de PANi dans nos travaux.

III.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La figure III.5 représente les diagrammes d'impédances relatifs d'une électrode d'ITO modifiée par un film de polyaniline obtenus pour différentes valeurs du pH de la solution. La variation de pH est obtenue par dosage de la solution de polymérisation par le NaOH. Ces films est analysé dans un système solvant/électrolyte support en absence de monomère, au potentiel

d'abandon. Les courbes ont été enregistrées sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 10 mHz, avec une perturbation de 10 mV.

La figure III.5 montre deux processus distincts ; un arc de cercle à des fréquences élevées, caractéristique d'un processus contrôlé par un transfert de charge, suivie par une droite dans les basses fréquences qui est propre au processus de diffusion, à l'interface métal/polymère/solution [10, 11]. On observe aussi que le rayon de demi-cercle décroît avec la diminution du pH.

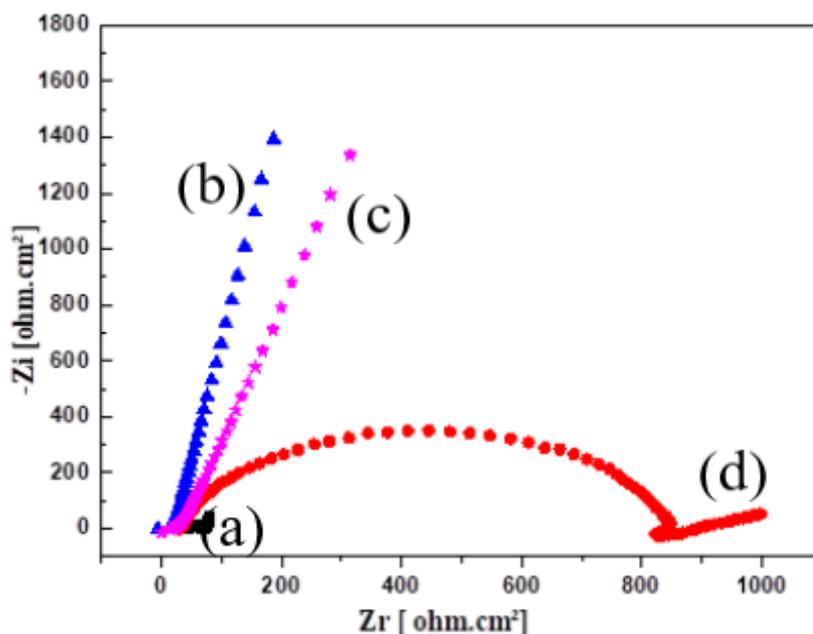


Figure III.5. Diagrammes d'impédances correspondant aux différents pH de solution : (a) 0.5 ; (b) 2 ; (c) 4 et (d) 6.

III.3.3 Caractérisation morphologique par MEB

Les films de polymères PANi obtenus à différents pH de la solution sur une d'ITO ont été caractérisés (figure III.6). Comme le montre les micrographes, les films sont rugueux et présentent, selon le pH de la solution, des pores plus ou moins profonds. L'épaisseur du film devient très mince à pH supérieur à 2.

La variation de pH de la solution, modifie par conséquent la morphologie du film de manière significative, et la cohésion des chaînes de polymère est moins importante à pH supérieur à 4. Ainsi, il n'est pas exclu que ceci est à l'origine du changement de l'allure des voltampérogrammes précédemment obtenus, qui dans ce cas ne montre aucun pic. Ce qui montre bien que les radicaux cations qui eux sont à l'origine du couplage électrochimique et de prolongement de la chaîne du polymère se forment lors des deux premiers couples redox, et ce pour des pH fortement acide.

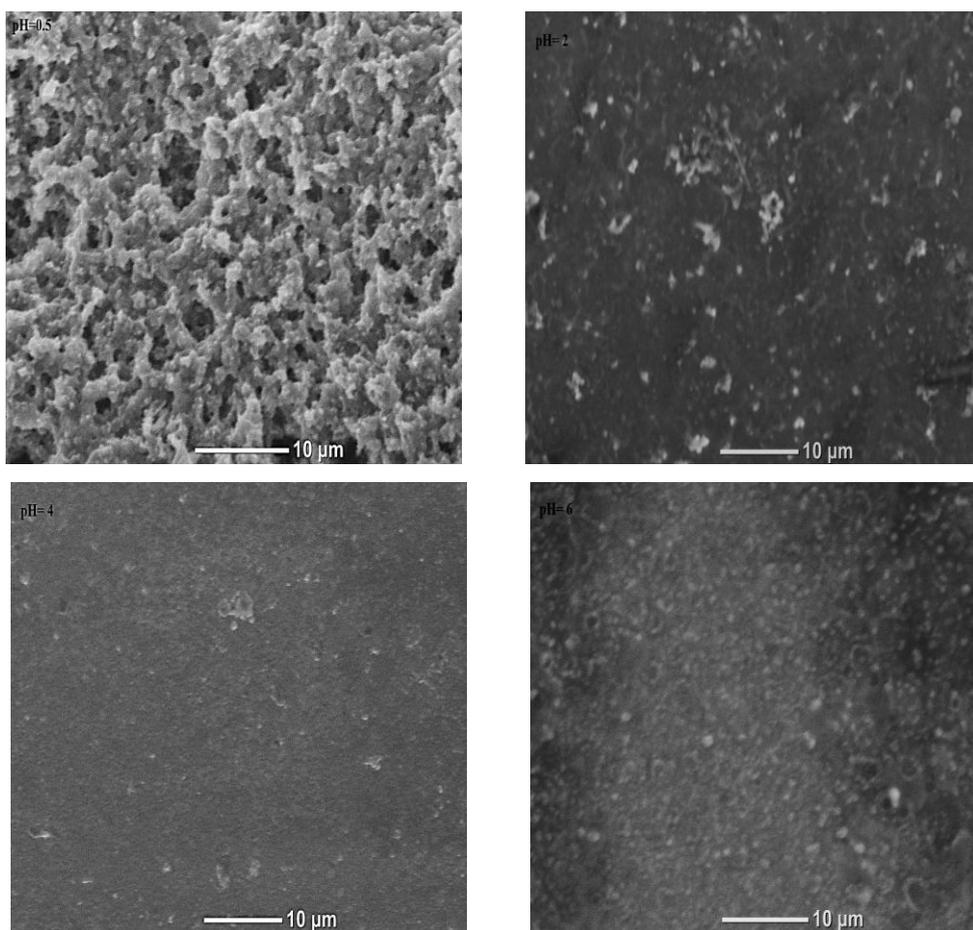


Figure III.6. Micrographies de PANi/ITO à différents pH : 0.5, 2, 4 et 6.

III.4 Effet du nombre de cycle

La Figure III.7 montre un enregistrement successif du voltamogramme (Aniline 10^{-1} M dissous dans une solution de H_2O / ($0,1$ M $LiClO_4$ + $0,5$ M H_2SO_4), réalisé sur une plage de potentiel comprise entre $-0,2$ et $+0,9$ V / EC, à la vitesse de balayage du potentiel $v = 10$ mV/s pour différents nombre de cycle (5, 10, 15, 20 et 30).

Les voltamogrammes montrent que pendant le balayage du potentiel positif, trois pics anodiques observés respectivement et pendant le balayage de potentiel négatif, trois pics cathodiques apparaissant correspondent aux différents états de la polyaniline. On constate aussi une augmentation du courant anodique et cathodique avec un décalage de potentiel vers les valeurs positives en fonction de nombre de cycle avec dégradation de la couleur de vert claire au vert foncé (figure III.8). Ce qui signifie une augmentation de l'épaisseur des films.

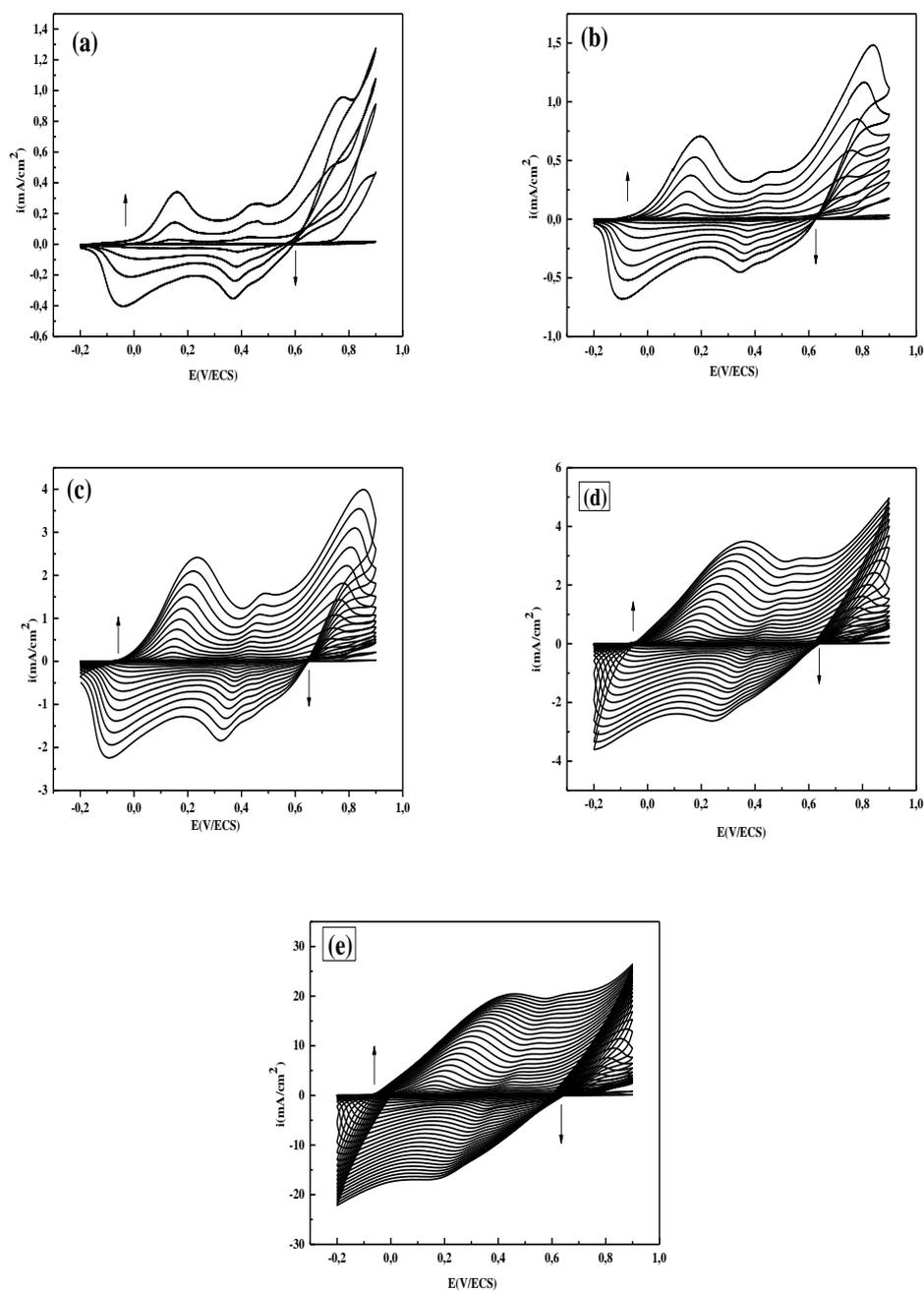


Figure III.7. Voltampérogrammes relatifs à une solution de Aniline 10^{-1} M dissous dans $\text{H}_2\text{O}/$ (LiClO_4 0,1 M + H_2SO_4 0,5 M + NaOH 0,1 M), obtenus pour différent nombre de cycles (5, 10, 15, 20 et 30) respectivement enregistrés à $v = 10$ mV/s.



Figure III.8. Images photographiques des films minces de la polyaniline obtenus par électropolymérisation à différents épaisseurs

L'épaisseur des films ont été mesurée par un profilomètre mécanique de type KLA Tecnor Alpha-Step D-500. Les résultats obtenus sont rassemblées aussi dans le tableau III.1

On n'observe que l'épaisseur de film polyaniline augmente de manière significative avec l'augmentation de nombre de cycle.

Tableau III.1 : Epaisseur des films polyaniline élaboré à différent nombre de cycle

Nombre de cycles	5	10	15	20	30
Epaisseurs (µm)	0.1	1.6	7	17	25

III.4.1 Caractérisation morphologique

La Figure III.9 montre les micrographies MEB de films de la PANi électrodéposer à partir d'une solution aqueuse acide de $H_2SO_4/LiClO_4$ sur un substrat ITO pour différents épaisseurs.

Les films PANi présentait un film polymère à grande surface spécifique, structuré poreux, ramifié, de type éponge, cette structure étant typique d'un film PANi électrodéposer [12,13]. Plus précisément, les films PANi déposés sur des surfaces ITO consistaient en des réseaux de fils dans lesquels la structure variait en fonction du nombre de cycle d'electropolymérisation. Il a également été observé que les fils semblaient être formés individuellement pour recouvrir d'abord la surface de l'électrode, puis que des couches successives étaient formées à partir de nouveaux fils développés. Par conséquent, la surface du film semblait relativement lisse avec une porosité élevée due au réseau de fils assemblés.

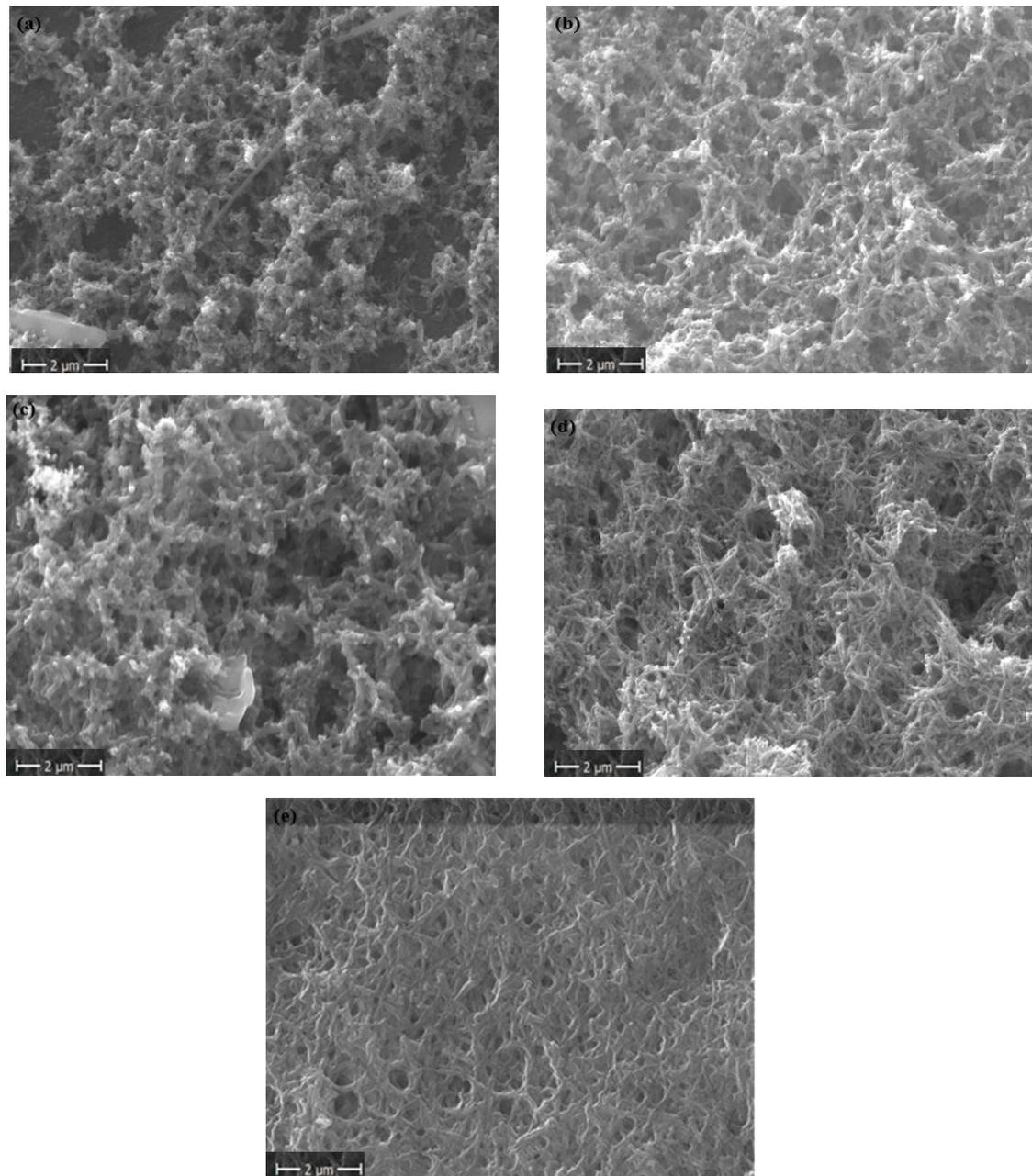


Figure III.9. Micrographies MEB de films PANi électrodéposer à différents épaisseur

III.4.2. Caractérisation par spectroscopie impédance électrochimique

Les diagrammes de Nyquist des films PANi/ITO obtenus au différents nombre de cycles est représentée sur la Figure III.10 les films sont analysés dans une solution aqueuse contenant l'électrolyte support ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{LiClO}_4$). Les diagrammes d'impédance comportent une boucle haute fréquence et une ligne droite dans la région basse fréquence, qui sont respectivement

Chapitre III : Électropolymérisation et caractérisation de films minces de polyaniline

caractéristiques de processus de transfert d'électrons (transfert de charge) et de processus de transfert de masse (limites diffusionnelles). On constate que le diamètre du demi-cercle augmente avec l'augmentation du nombre de cycles 14. Le diagramme montre clairement que l'épaisseur du film a un effet important sur les propriétés électrique du matériau. Ceci suggère que le film qui se forme sur l'électrode devient moins conducteur et plus capacitif pour des nombres de cycles élevés.

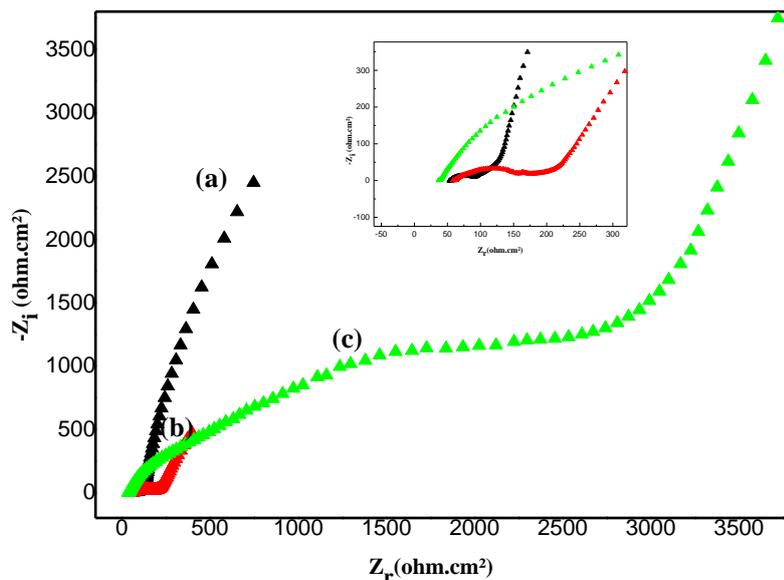


Figure III.10. Diagrammes d'impédances relatifs aux films polyaniline obtenus pour différentes valeurs d'épaisseurs dans une solution (LiClO_4 0,1 M + H_2SO_4 0,5 M) exempt de monomère (a) 5, (b) 10 et (c) 20 cycles.

Tableau III.2 : Paramètres électriques correspondants aux films polyaniline obtenus à différent nombre de cycles

Nombre de cycles	5	10	20
R_{Ω} (ohm.cm ²)	55.13	61.72	21.45
R_{ct} (ohm.cm ²)	42.61	114.5	4746
C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	18.67	12.44	5.298

III.4.3 Spectroscopies de photoluminescence

La photoluminescence (PL) a été utilisée pour montrer la présence de défauts ponctuels dans les films et ensuite leur qualité structurale et optique. Elle fournit également de l'information sur le potentiel de luminosité du matériau à appliquer aux dispositifs émettant de la lumière. La figure III.11 montre les spectres PL de films minces de PANi, électrodéposé à partir de l'aniline à différent nombre de cycles. Les échantillons ont été excités à une longueur d'onde de 300 nm. Tous les spectres de PANi montrent des pics communs à 374 nm dans la région UV et 415, 470 nm dans les régions visibles. L'émission obtenue à 374 nm est due à la transition π - π^* entre les unités de benzénoïdes et à la désexcitation du polaron et du bipolaron. Les émissions qui sont produit à 415,470 nm sont due à la transition de la bande polaronique a la bande π (HOMO) de PANi [15, 16]. Nous notons également que l'intensité maximale augmente avec l'augmentation du nombre de cycles.

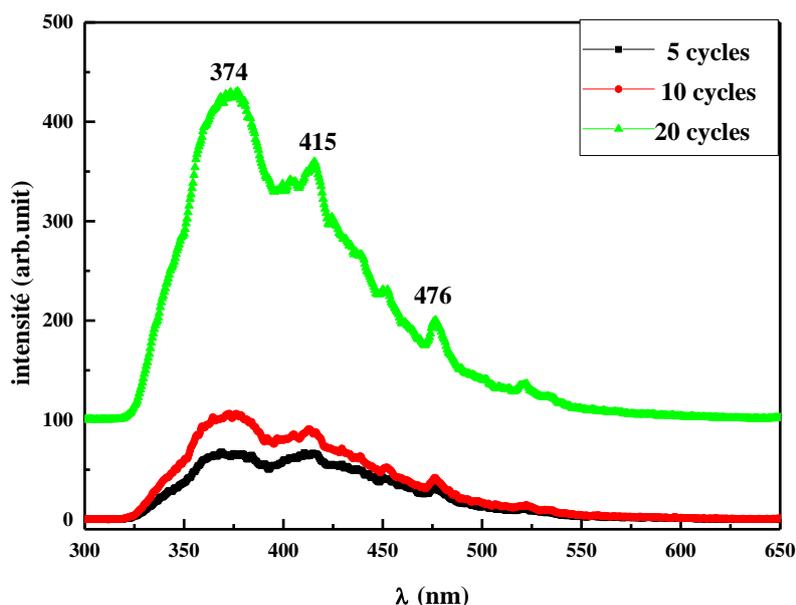


Figure III.11. Spectres de photoluminescence (PL) à température ambiante de films mince de PANi à différentes épaisseurs.

III.4.5 Etude photo électrochimique de polyaniline

Les réponses typiques du photocourant mesuré par la courbe temporelle sont illustrées à la figure III.12. Le tracé de la réponse du temps photocourant est obtenue par une méthode chronoamperométrique appliquée à un potentiel constant de -800mV dans une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ sous éclairage intermittent des films PANi à différents épaisseur. La figure montre une diminution de la densité du courant lorsque les films sont exposés à la lumière, puis retournent à l'intensité du courant initial dans l'obscurité. Les films polyaniline présentent un photocourant cathodique ce que indique que les films étaient des semi-conducteurs de type p [17].

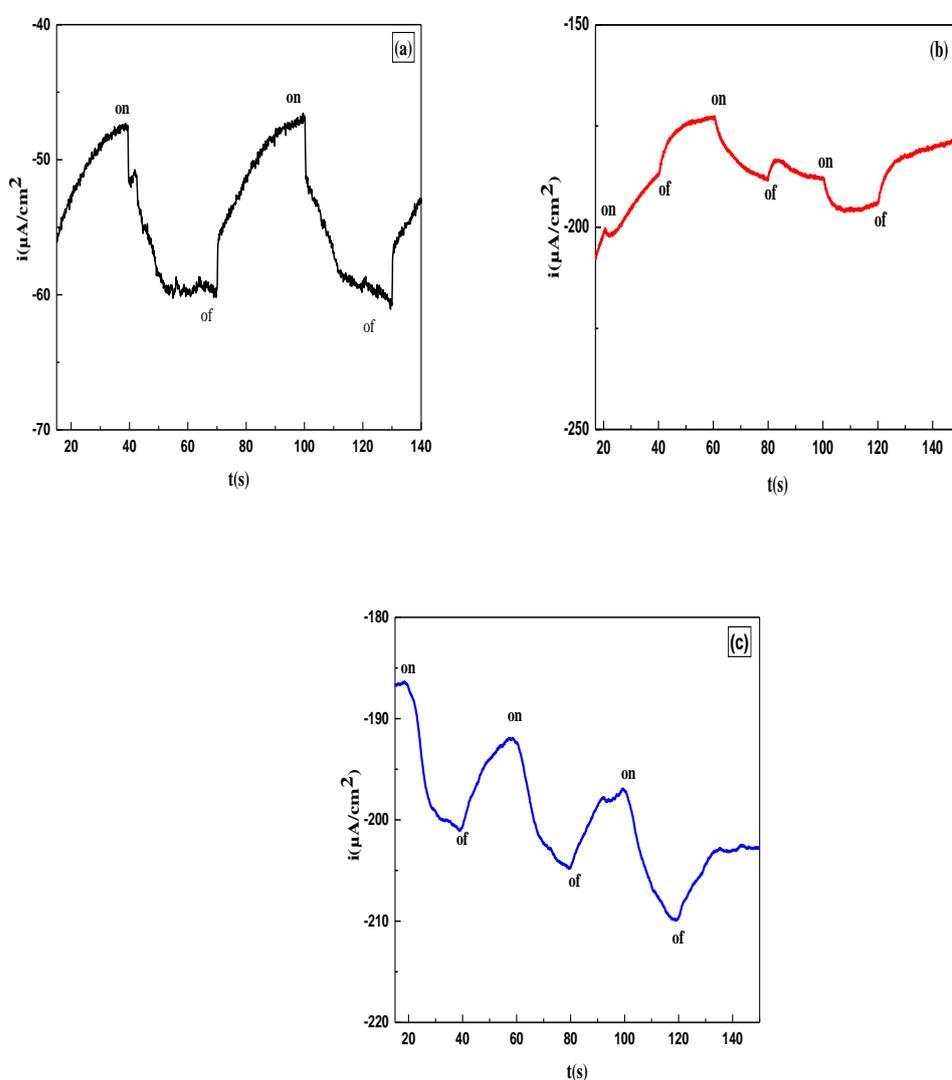


Figure III.12. Variation de la densité de courant en fonction du temps de PANi/ITO à différents nombre de cycle : (a), (b), (c) : 5, 10, 20 cycles respectivement dans une solution $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1}M) à un potentiel de -800 mV en absence et en présence de la lumière.

III.4.6 Caractérisation par spectroscopie UV-Visible

En vue de compléter les résultats obtenus par voltampérométrie cyclique et par spectroscopie d'impédance, nous avons étudié par spectroscopie UV-visible les films de polyaniline obtenus pour différentes épaisseurs de polyaniline. La figure III.13 représente les spectres d'absorption optique des films polyaniline obtenus pour différentes épaisseurs déposés électrochimiquement sur une lame d'ITO. Trois pics d'absorption attribués à 300, 420 et 789 nm correspondent à la formation de PANi sous forme sel emeraldine. Le pic observé à 317 nm est attribué à la transition des électrons de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HUMO) à la plus basse orbitale non occupée (LUMO) qui est liée à la transition électronique $\pi-\pi^*$. Les deux autres pics d'absorption observés aux environs de 320 et 789 nm sont associés aux transitions de PANi dans les bandes de polaron et de bipolaron [18]. On sait que le polaron et le bipolaron sont les porteurs de charge dans la conduite de la PANi.

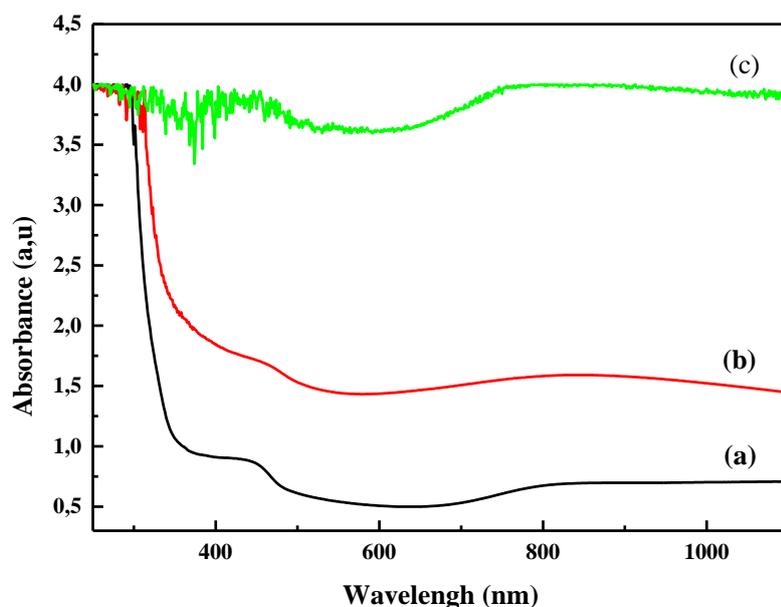


Figure III.13. Spectres de l'absorption optique de films polyaniline déposés sur ITO à différents nombres de cycles : (a) 5, (b) 10 et (c) 20 cycles.

La figure III.14 montre la courbe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$).

L'écart de bande d'énergie de la polyaniline est calculé en utilisant les spectres d'absorption. Ainsi, pour calculer l'énergie d'écart de bande optique, on utilise la relation de tauc suivante :

$$h\nu = A [h\nu - E_g]^n \text{---(Eq III. 1)}$$

Chapitre III : Électropolymérisation et caractérisation de films minces de polyaniline

Où : $h\nu$ est l'énergie photonique, h est la constante de Planck, α est l'absorption Coefficient, E_g est l'écart d'énergie optique, A est la constante et est une constante qui peut prendre des valeurs différentes selon le type de transition électronique, pour une transition directe autorisée $n = 1/2$, une transition directe interdite $n = 3/2$, une transition indirecte autorisée $n = 2$ et pour une transition indirecte interdite $n = 3$ [19, 20]. Nous traçons un graphique entre $(h\nu)^2$ et $h\nu$, l'extrapolation de la ligne droite à $(\alpha \nu)^2 = 0$ axe donne E_g .

L'écart énergétique montre les valeurs de 2,58, 2,50 et 2,31eV pour les échantillons 5, 10 et 20 cycles respectivement. Les valeurs d'écart de bande gap obtenues dans cette étude correspondent étroitement aux valeurs rapportées dans la littérature [21-23]. De plus, la valeur de l'écart de bande diminue avec l'augmentation de l'épaisseur du film de 0,1 μ m à 17 μ m.

La diminution de l'écart de bande d'énergie peut être attribuée à la variation de la morphologie structurale avec l'augmentation de l'épaisseur des films et aussi fournit une autre indication des effets de confinement dans ces échantillons. Un résultat similaire a été rapporté par Joshi Rajesh [24]. Les résultats obtenus montrent que l'épaisseur et la morphologie du film ont une influence directe sur l'écart de bande optique des films PANi.

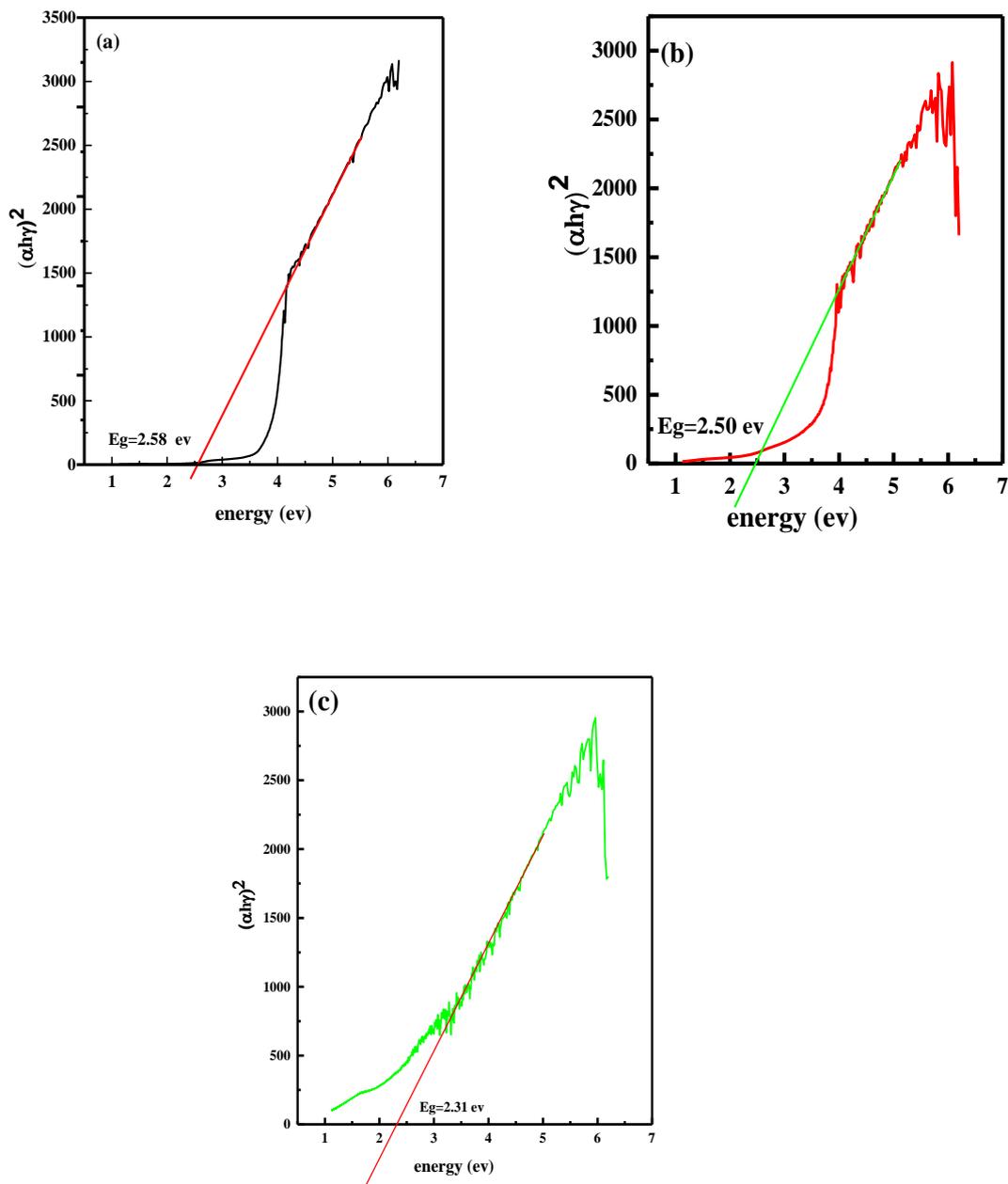


Figure III.14. Tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction $h\nu$ pour déterminer l'énergie directe de la bande interdite à différents nombres de cycles : (a) 5, (b) 10, (c) 20 cycles

III.5. Conclusion

Dans ce chapitre 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 voltamétrie cyclique indique la présence de trois pics anodiques et cathodiques, caractéristiques à la formation de polyaniline dont son état conducteur. Une attention particulière a été accordée à l'effet du pH et de l'épaisseur du film sur les propriétés électriques, morphologiques et optiques.

Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) des couches minces préparées par polymérisation électrochimique de l'aniline montrent une morphologie différente lors de la variation de pH de la solution d'électropolymérisation

Les réponses du photocourant indiquent que les films étaient des semi-conducteurs de type p. Des 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 l'épaisseur des films

La caractérisation de nos dépôts par la spectroscopie impédance montre la présence de deux systèmes transfert de charge et diffusionnelles. Cette caractérisation a été suivie par des mesures UV-Visible, de films minces PAni électrodéposer à différents épaisseurs. Le gap varie de manière significative en fonction de l'épaisseur de films.

Références

- [1] J.O'M. Bockris, S.U.M. Khan, Plenum Press, New York (1993) 833.
- [2] G. Fomo, T.T. Waryo, P. Baker, E.I. Iwuoha, Electrochemical deposition and properties of polyaniline films on carbon and precious metal surfaces in perchloric acid/acetonitrile, *J. Electrochem. Sci*, 11 (2016) 10347–10361.
- [3] D.H. Ninh, T.T. Thao, P.D. Long, N.N. Dinh. Characterization of electrochromic properties of polyaniline thin films electropolymerized in H₂SO₄ solution, *Open. J. Org. Polym. Mater.* 6 (2016) 30–37.
- [4] O. Belgherbi, D. Chouder, D. Lakhdari, A. Manesri. Proceedings of 24th Research World International Conference Istanbul, Turkey (2016) 58–60.
- [5] A.A. Hermas, M.A. Salam. Electrosynthesis and protection role of polyaniline–polyvinylalcohol composite on stainless steel, *Prog. Org. Coat*, 77 (2014) 403–411.
- [6] S.Abaci, B.Nessark. Characterization and corrosion protection properties of composite material (PANI+TiO₂) coatings on A304 stainless steel, *J.Coat.Technol*, 12 (2015) 107–120.
- [7] J.Y. Lin, W.Y. Wang, Y.T. Lin. Characterization of polyaniline counter electrodes for dye-sensitized solar cells, *Surf. Coat. Technol*, 231 (2013) 171–175.
- [8] I. Sapurina, J. Stejskal, The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures, *Polym. Int*, 57 (2008), 1295–1325.
- [9] I. Y. Sapurina, J. Stejskal, Oxidation of aniline with strong and weak oxidants, *Russ. J. Gen. Chem*, 82 (2012) 256–275.
- [10] J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*; Ed. Wiley, New York, 1987.
- [11] H. Ximin, S. Gaoquan, Electrochemical actuator based on monolithic polypyrrole–TiO₂ nanoparticle composite film, *Sens. Actuators, B*, 115 (2006) 488–493.
- [12] Q. Hao, W. Lei, X. Xia, Z. Yan, X. Yang, L. Lu, X. Wang, Exchange of counter anions in electropolymerized polyaniline films, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 632–640.
- [13] B. Lakard, G. Herlem, S. Lakard, A. Antoniou, B. Fahys, Urea potentiometric biosensor based on modified electrodes with urease immobilized on polyethylenimine films, *Biosens. Bioelectron*, 19 (2004) 1641–1647.
- [14] C. Chang Hu, C. How Chu, Electrochemical impedance characterization of polyaniline-coated graphite electrodes for electrochemical capacitors—effects of film coverage/thickness and anions, *J. Electroanal. Chem*, 503 (2001) 105–116.
- [15] A. B. Rohom, P. U. Londhe, S. K. Mahapatra, S. K. Kulkarni, N. B. Chaure, Electropolymerization of polyaniline thin films, *High Perform. Polym*, 26 (2014) 641–646.

Chapitre III : Électropolymérisation et caractérisation de films minces de polyaniline

- [16] D. Srivastava, R. K. Shukla, Electrochemical Properties and Band Gap Variation of Polyaniline Due to the Presence of ZnO, Proc. Natl. Acad. Sci., India, Sect. A Phys. Sci,90 (2019) 309-318.
- [17] D. K. Bandgar, G. D. Khuspe, R. C. Pawar, et al, Facile and novel route for preparation of nanostructured polyaniline (PAni) thin films, Appl. Nanosci, 4 (2012) 27-36.
- [18] M. Adachi, J. Jiu, S. Aisoda, Synthesis of morphology-controlled titania nanocrystals and application for dye-sensitized solar cells, Curr. Nanosci, 3 (2007) 285-295.
- [19] L. U. Okoli, A. J. Ekpunobi, J. O. Ozuomba Dij. J. Nanomater. Bios 6 (2011) 1929.
- [20] H. N. Dang, T. T. Tran, D. L. Pham, et al. Open Journal of Organic Polymer Materials. 6 (2016) 30-37.
- [21] S. G. Pawar, S.L. Patil, M.A. Chougule, et al. Inter J Polym Mater 60 (2011) 244-254.
- [22] D. S. Dhawale, R. R. Salunkhe, V. S. Jamadade, et al. Curr. Appl Phys 10 (2010) 904-909.
- [23] M. Heydari Gharahcheshmeh, K. K. Gleason, Texture and nanostructural engineering of conjugated conducting and semiconducting polymers, Mater. Today Adv, 8 (2020), 100086.

Chapitre IV :

*Elaboration et
Caractérisation de
matériaux composites
polyaniline – métaux de
transition*

IV. Electrodeposition et caractérisation électrochimique et spectroscopique

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'élaboration des matériaux composites à base de nickel et de cuivre dans la matrice de polyaniline en pensant que la présence des particules sur la surface ou à l'intérieur de la matrice polymérique peut améliorer considérablement quelques propriétés de notre matériau composite. Nous avons tenté d'insérer les particules métalliques dans des films de polyaniline électrodéposer sur un substrat ITO selon deux approches différentes. La première approche est basée sur l'incorporation des cations métalliques dans le film de polyaniline par trempage de l'électrode dans une solution des sels métallique suivi d'une electroreduction pour précipiter les cations sous forme de particules métalliques. La deuxième approche est basée sur l'électrodeposition des particules sur une surface de polyaniline par réduction électrochimique directe des cations métalliques.

IV.1. Insertion du nickel dans les films de polyaniline par trempage et electroreduction

Cette méthode consiste à tremper des électrodes modifiées PANi/ITO dans une solution aqueuse de NiSO_4 afin de piéger les ions de nickel dans le film de polyaniline. Ce piégeage est dû aux interactions naissant entre la chaîne polymérique et les ions de nickel après leur diffusion dans le polymère perméable. Après cette étape, les électrodes ont été rincées et nettoyées abondamment avec l'eau distillée pour éliminer les cations non diffusés au sein du film d. Les ions de cuivre ainsi diffusés sont ensuite réduits par balayage de potentiel dans une solution aqueuse de Na_2SO_4 exempte de nickel

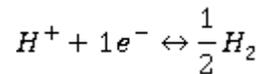
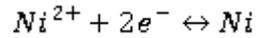
Afin de déterminer les meilleures conditions d'incorporation de nickel dans les films polymères, nous avons d'abord étudié le comportement électrochimique du Ni sur une électrode en ITO nu, puis sur ITO modifié par un film de polyaniline. Le matériau préparé sera ensuite caractérisé par les différentes méthodes comme la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie UV-visible. Une caractérisation par les impédances électrochimiques.

IV.1.1 Comportement électrochimique des ions de nickel sur une électrode ITO nu

La plus grande surface disponible due à la morphologie de PANi est bénéfique pour le dépôt de particules de Ni. Afin de déterminer les meilleures conditions pour l'incorporation de nickel dans les films polymères, nous avons d'abord étudié Le comportement électrochimique du nickel a été étudié sur une électrode de ITO par voltamétrie cyclique dans une solution aqueuse contenant 0.1 M en NiSO_4 et 0.1 M en Na_2SO_4 entre une plage de potentiel de -1,5 à +2 V / SEC et avec une vitesse de balayage de 10 mV / s, pour un cycle et pour un balayage répétitif (5 cycles).

Chapitre IV : Elaboration et Caractérisation de matériaux composites polyaniline – métaux de transition

Les figures IV.1 (a) et (b) représentent l'enregistrement du premier cycle et de voltampérogramme cycliques (cyclage) de nickel. Lors du balayage du potentiel négative, on remarque la présence de deux pics de réduction observés respectivement à -0,86V et -1,2V correspondant à la réduction du nickel, qui est également la réduction des ions H^+ respectivement selon la réaction suivante :



Au balayage retour, deux pics d'oxydation ont été observés à -0,4 et +1,15 V/SCE, qui attribué à l'oxydation du nickel et au dégagement d'oxygène.

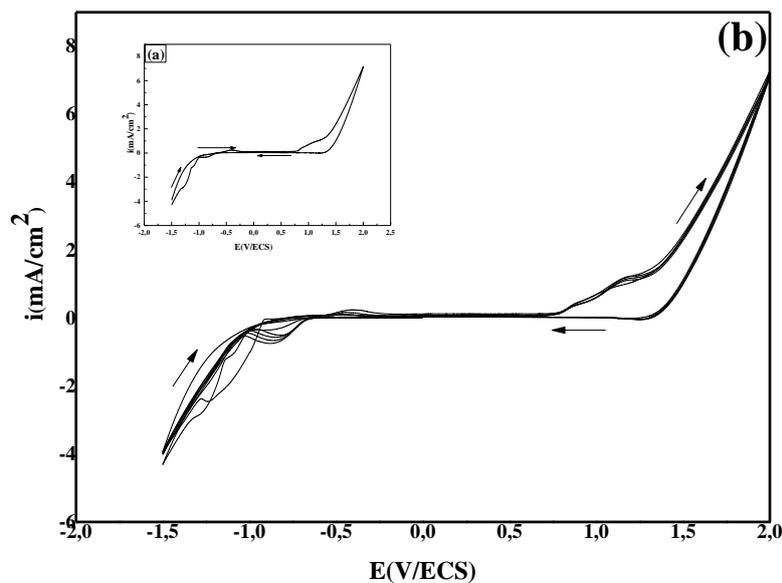
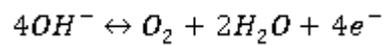
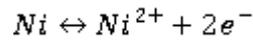


Figure IV.1. Voltampérogramme cyclique d'une électrode d'ITO dans une solution aqueuse de 0.1M Na_2SO_4 / 0.1 M en $NiSO_4$, $v_b = 10$ mV/s.

IV.1.2. Comportement des ions de nickel sur une électrode ITO modifiée par un film de polyaniline

La figure IV.2 montre voltammogramme cyclique tracé dans une solution aqueuse 0.1 M en Na_2SO_4 sur une électrode d'ITO recouverte d'un film de polyaniline en présence du sel de nickel 0.1 M ($NiSO_4$) à une vitesse de balayage de 10 mV/s.

Chapitre IV : Elaboration et Caractérisation de matériaux composites polyaniline – métaux de transition

La courbe de voltamétrie cyclique obtenue montre l'apparition d'un courant cathodique significatif qui évolue avec le potentiel cathodique et forme un pic vers - 1.2 V attribué à la réduction des ions Ni^{2+} en nickel métallique qui se dépose à la surface de l'électrode. Cette réduction est en compétition avec la réduction des protons qui évolue avec le dépôt de nickel. On note également la présence de la boucle caractéristique des phénomènes de la nucléation.

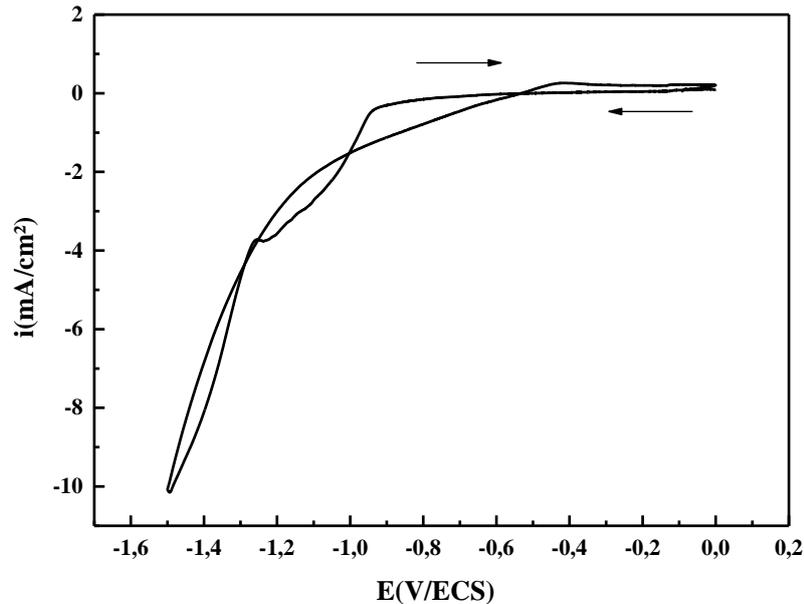


Figure IV.2. Voltampérogramme d'une électrode PANi/ITO dans une solution aqueuse 0.1 M en Na_2SO_4 /0.1 M en NiSO_4 , $v_b = 10$ mV/s.

IV.2. Elaboration du matériau composite Ni-PANi/ITO par trempage et électroréduction

IV.2.1.Optimisation des paramètres d'incorporation de nickel dans la matrice polyaniline

IV.2.1.1. Effet de potentiel imposé

Pour étudier l'interaction de Ni dans un film de polyaniline, les films déjà préparés ont été immergés dans une solution aqueuse de sel métallique de NiSO_4 10^{-1} M pendant 30 min, afin de former des interactions de sites amine dans le polymère avec les cations métalliques de la solution aqueuse. L'électrode a ensuite été soigneusement lavée plusieurs fois avec de l'eau pour éliminer les cations métalliques en excès non associés au polymère, puis immergée dans une solution aqueuse de Na_2SO_4 10^{-1} M exempte de sel métallique. Il a ensuite été réduit au potentiel contrôlé (Chronoampérométrie) pendant quelques minutes pour électro-précipiter le métal dans le film polymère.

Chapitre IV : Elaboration et Caractérisation de matériaux composites polyaniline – métaux de transition

Pour étudier plus en détail le mécanisme de dépôt de Ni sur l'électrode PANi/ITO modifiée, on a étudié l'influence du potentiel de dépôt sur la réduction de Ni^{2+} sur PANi/ITO. Selon les mesures voltamétriques les potentiels : -1, -1,2, -1,4 V / ECS ont été choisis comme potentiel appliqué pour le dépôt potentiostatique de nickel sur un film de polyaniline pendant les 180 secondes .La Figure IV.3 regroupe la série de courbes correspondantes.

Les réponses $i(t)$ obtenues présentent en général une allure similaire en commençant par une augmentation du courant suivie d'une diminution et ensuite une stabilité de celui-ci. L'augmentation du courant indique la formation d'une nouvelle phase qui consiste des premiers stades de la germination des cristallites de nickel. Le courant atteint un maximum (t_{max} , i_{max}) pour tous les potentiels appliqués. Par la suite, le courant diminue lentement et atteint un plateau pseudo-stable décrivant ainsi un comportement de Cottrell qui indique que le processus est contrôlé par la diffusion

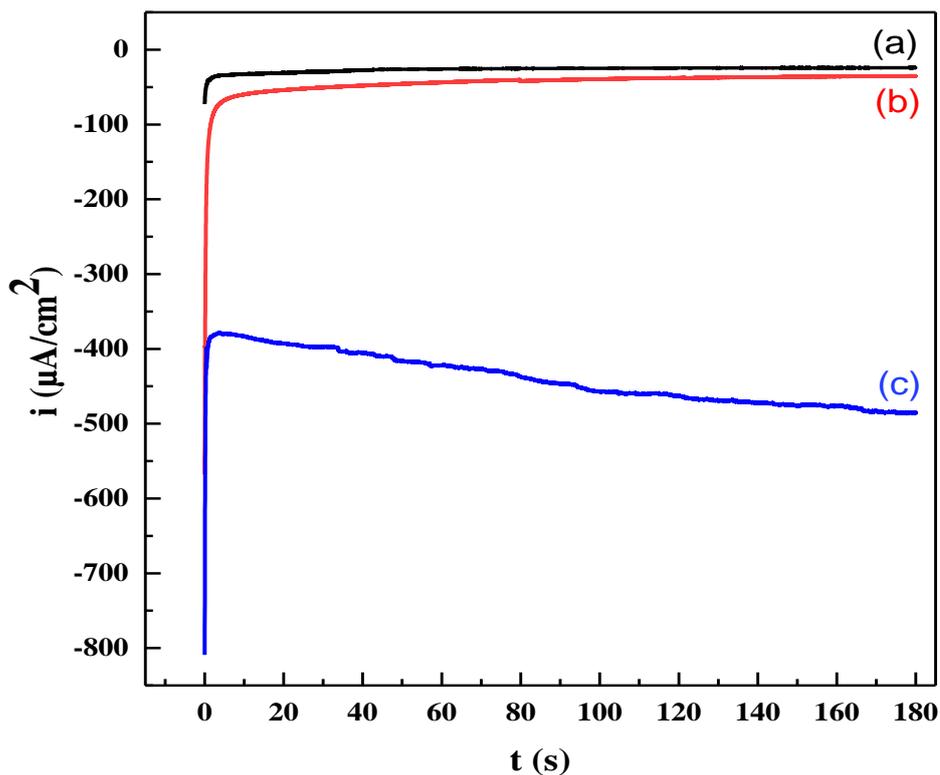


Figure IV.3. Electroreduction de nickel dans le film polyaniline par Chronoampérométrie a différent potentiel : (a) -1, (b) -1.2, (c) -1.4 V/ECS, $t = 180$ s.

IV.2.1.2. Caractérisation morphologique par AFM

Les morphologies de PANi et de Ni-PANi synthétisés ont été étudiées avec AFM. Les morphologies de surface des films minces de PANi et Ni-PANi cultivés sur des substrats en ITO à un potentiel différent (-1 ; -1,2 ; -1,4V / ECS) 2D et 3D (figure IV.4). La rugosité moyenne des racines (RMS) de tous les échantillons est donnée dans le tableau IV.1. La figure IV.4.a montré une morphologie compacte consistant en un petit globule de polyaniline. La figure IV.4.b montre donc que des particules sphériques de nickel sont observées sur la surface de l'ITO. Les particules de Ni dispersées sont visibles sous forme de petits motifs dans la matrice de film de polyaniline, comme indiqué à la Figure.IV.4.c – e. L'analyse de la rugosité des films par AFM sont présentés au tableau IV.1.

Tableau IV.1 : La rugosité RMS (nm) de PANi, nickel et Ni-PANi électrodes a différents potentiels

	PAni	Nickel	Ni-PAni (-1V)	Ni-PAni (-1.2V)	Ni-PAni (-1.4V)
RMS (nm)	147.12	36.408	183.771	211.323	193.577

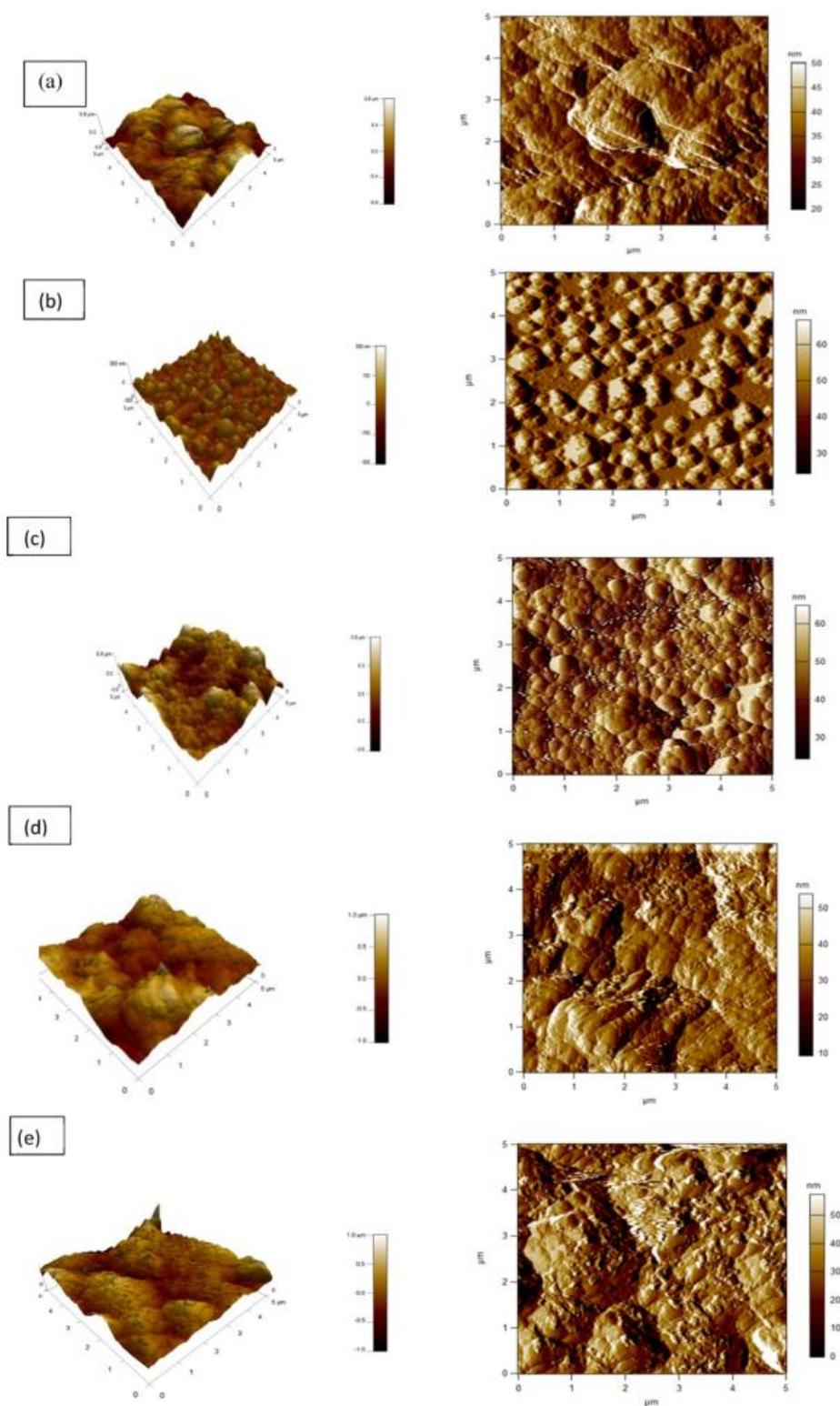


Figure IV.4. Images AFM de PANi (a), nickel (b) et Ni-PANI électrodes a différents potentiels (c, d, e)

IV.2.1.3. Caractérisations spectroscopiques

IV.2.1.3.1. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible

Les spectres d'absorption UV-vis du film PANi pur et du matériau composite Ni-PAni déposés sur des substrats ITO enregistrés dans une plage comprise entre 200 et 800 nm sont représentés dans la figure IV.5. Les bandes adsorption situées à 310-315, 415-440 nm sont attribuées respectivement aux transitions de bandes HUMO-LUMO, polaron et bi-polaron. L'interaction entre les ions métalliques et les chaînes PANi [40] peut être observée à partir d'un léger déplacement du pic d'absorption.

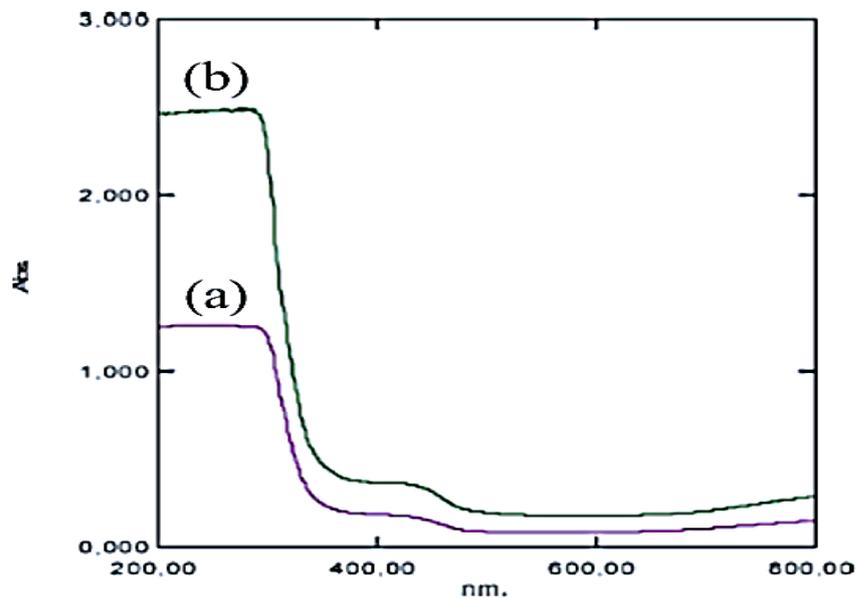


Figure IV.5. Spectres UV-Visible (a) PANi, (b) Ni-PANi.

IV.2.1.3.2. Caractérisation par spectroscopie IR

La spectroscopie FTIR permet de caractériser les groupements fonctionnels dans la polyaniline et le composite, en identifiant leurs bandes d'absorption caractéristiques. Elle peut aussi vérifier le déplacement de leurs valeurs une fois mélangés. Cette variation peut être due à des modifications chimiques ou physiques induites par les interactions. La figure.IV.6, montre les spectres enregistrés, à température ambiante, de polymère pur et de composite. A partir des spectres ci-dessus non avons pu attribuer les bandes d'absorption FTIR aux vibrations correspondant, caractéristiques d'une polyaniline dopée et non dopée par Ni.

Chapitre IV : Elaboration et Caractérisation de matériaux composites polyaniline – métaux de transition

La bande observée à 3452 cm^{-1} est attribuée à la région d'étirement N-H. Les bandes à 1640 cm^{-1} , 1576 cm^{-1} et 1483 cm^{-1} peuvent être attribuées à l'étirement $C=C$ de (N-Q-N et N=B=N), respectivement. Les bandes observées à 1303 cm^{-1} et 1395 cm^{-1} sont affectées à l'étirement des C-N vibrations des anneaux benzénoides et des anneaux quinoïdes respectivement. Cependant, les bandes à 669 cm^{-1} et 1126 cm^{-1} reflètent respectivement la vibration hors du plan et la déformation dans le plan C-H [2]. Une délocalisation plus faible des fréquences de vibration dans le film de Ni-PAni par rapport à celles obtenues uniquement par dopage avec H_2SO_4 [3 -5] révèle une délocalisation plus élevée de la charge par un mécanisme de découplage spin-induit par proton. Le décalage observé dans les pics FTIR pourrait être dû à la coordination entre les ions métalliques et les chaînes PAni cohérente avec les mesures UV-vis rapportées précédemment [6].

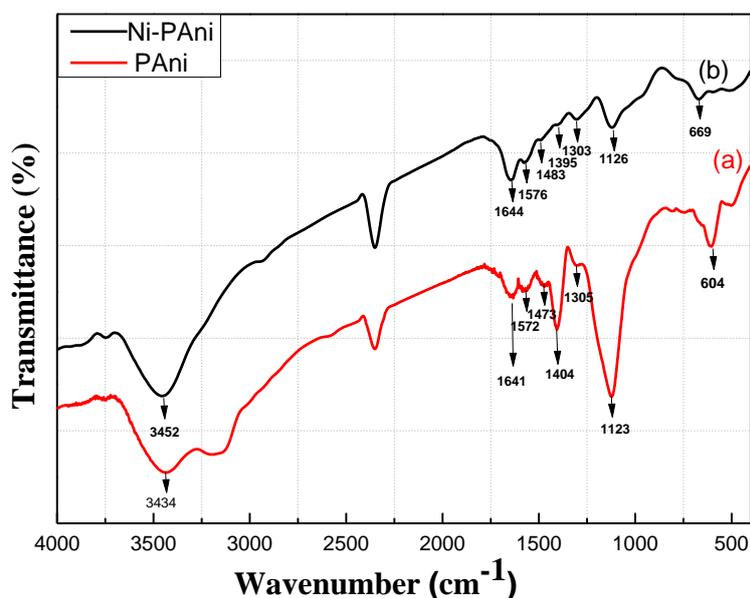


Figure IV.6. Spectres IRTF de polyaniline (a), de polyaniline nickel (b) en pastille de KBr.

IV.2.1.3.3. Caractérisation par voltamétrie cyclique

La figure IV.7 montre les voltamogrammes correspondant au film de Polyaniline et aux composites Ni-Polyaniline obtenus sur électrode ITO dans une solution de $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{LiClO}_4$ (10^{-1} M) en l'absence d'aniline, dans une gamme potentielle de $-0,2$ à $0,9\text{V/ECS}$, $v= 10\text{mV /s}$. Les voltamogrammes montrent trois paires de pics redox dans les deux courbes. Les pics "a" et "c" sont attribués à la transformation de la leucoméraldine /éméraldine et de l'emeraldine /pernigraniline. Les pics a'et c' correspondent au processus inverse des pics "a" et "c" [7,8]. Les pics intermédiaires b et b' ont été attribués à la dégradation de PAni [9,10].

Chapitre IV : Elaboration et Caractérisation de matériaux composites polyaniline – métaux de transition

La comparaison des voltampérogrammes PANi/ITO (courbe (a)) et celle du composite Ni-PANi/ITO (courbe (b)) montre que deux courbes ont une même allure. On constate aussi un léger décalage des pics d'oxydation et de réduction. Cela peut être dû aux interactions entre Ni et la chaînes PANi. Ce résultat est en accord avec celui obtenu avec UV-vis et IR.

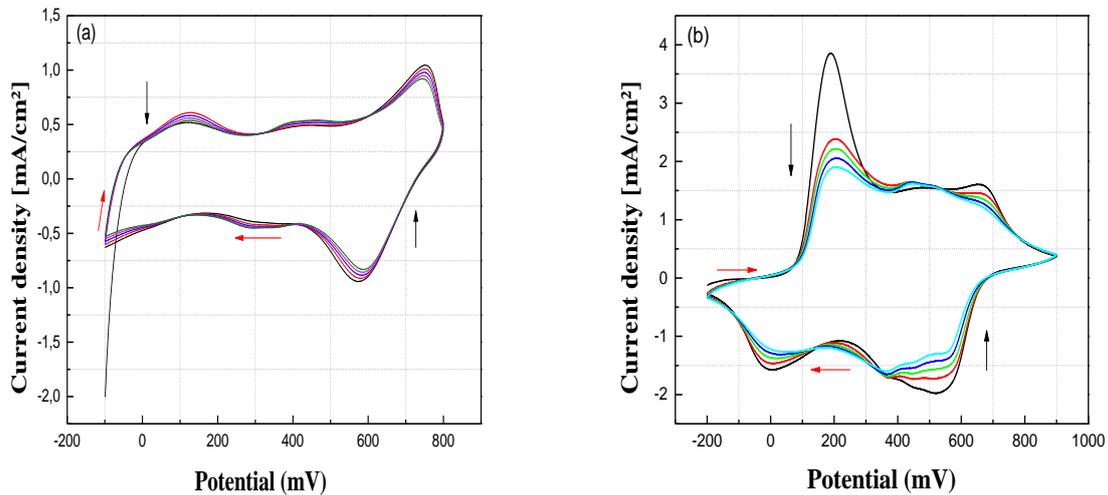


Figure IV.7. Voltampérogrammes relatifs à l'analyse du film polyaniline (a) et du composite Ni-PANi (b) dans ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{LiClO}_4$) obtenus dans un domaine de balayage de potentiel compris entre -0.2 et 0.9V/ECS, $v = 10 \text{ mV/s}$.

IV.2.2. Influence de certains paramètres sur l'incorporation du nickel

L'incorporation des ions métallique dans la matrice de polyaniline n'est parfaitement aisée que si quelques paramètres prenants sont bien maîtrisés tels que la durée de trempage, la concentration des ions métalliques, le potentiel à appliquer à l'électrode, le pH de la solution.

IV.2.2.1. Influence de la durée de trempage

Une électrode d'ITO modifiée par la polyaniline est plongée dans une solution aqueuse de $\text{NiSO}_4 \ 10^{-1} \text{ M}$ pendant différentes durée de trempage de 10min ; 20min ; 60 min, puis réduite à potentiel $E = -1.2 \text{ V/ECS}$ dans une solution aqueuse de sulfate de sodium pour déposer le Ni dans le film de polymère.

On trace les courbes de dissolution anodique du nickel déposé à $E = -1.2 \text{ V/ECS}$ des électrodes modifiée dans une solution aqueuse 10^{-1} M en Na_2SO_4 à $v = 10 \text{ mV/s}$; après l'insertion des particules de nickel à différentes durées : (a) : 10 min ; (b) : 20 min ; (d) : 60 min.

La figure IV.8 présente l'ensemble des courbes $I=f(t)$ relative à la réduction de Ni^{+2} adsorbé sur la surface du polymère en nickel métallique., on observe un diminution très rapide de courant qui est traduit par la formation des premiers germes puis un augmentation qui correspond à la croissance

Chapitre IV : Elaboration et Caractérisation de matériaux composites polyaniline – métaux de transition

de ces germes en fin une stabilisation qui sert à un système diffusionnel après une vingtaine de secondes.

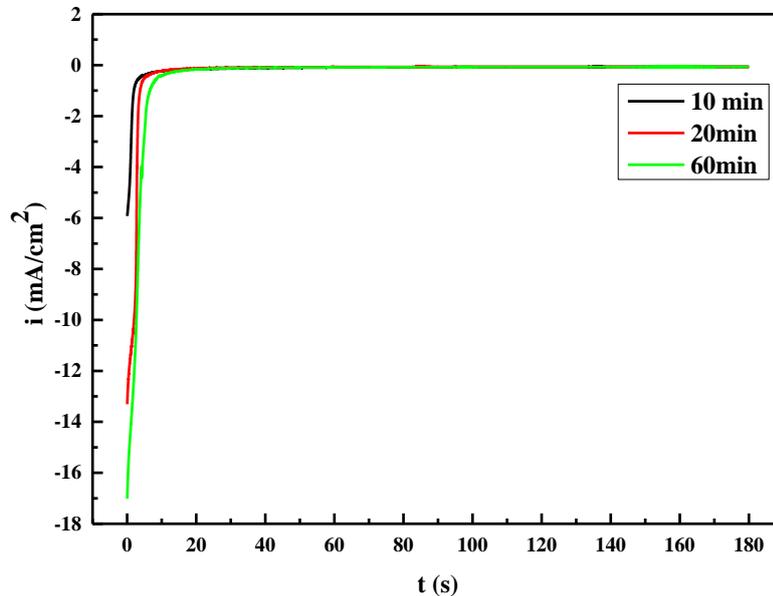


Figure IV.8. Réduction de nickel sur polyaniline par chronoampérométrie dans une solution de Na_2SO_4 (0.1M). Après immersion dans NiSO_4 0.1M à différentes durées : 10 ; 20 ; 60 min.

Les Voltampérogramme de dissolution anodique du nickel incorporé dans le film de polymère montrent bien que les pics de la dissolution du nickel croissent avec l'augmentation de la durée du trempage de l'électrode dans la solution NiSO_4 (Figure IV.9).

L'intégration du courant des pics d'oxydation anodique permet de déterminer la quantité du nickel incorporé dans le film de polymère.

$$W = (Q_{\text{dep}} * M) / nF$$

W : la quantité du nickel incorporé dans le film de polymère.

Q : la quantité de charge (calculer par intégration du courant des pics anodique)

M : masse molaire.

n : nombre d'oxydation.

F : constante de faraday (96500 C mol^{-1}).

Des quantités de nickel égales à $1.06 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^2$, $2.20 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2$ et $3.05 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2$ ont été respectivement insérées dans les films polyaniline. La meilleure quantité de nickel incorporée a été après une heure (60min). Donc on déduit que la quantité de nickel insérée est proportionnelle à la durée de trempage.

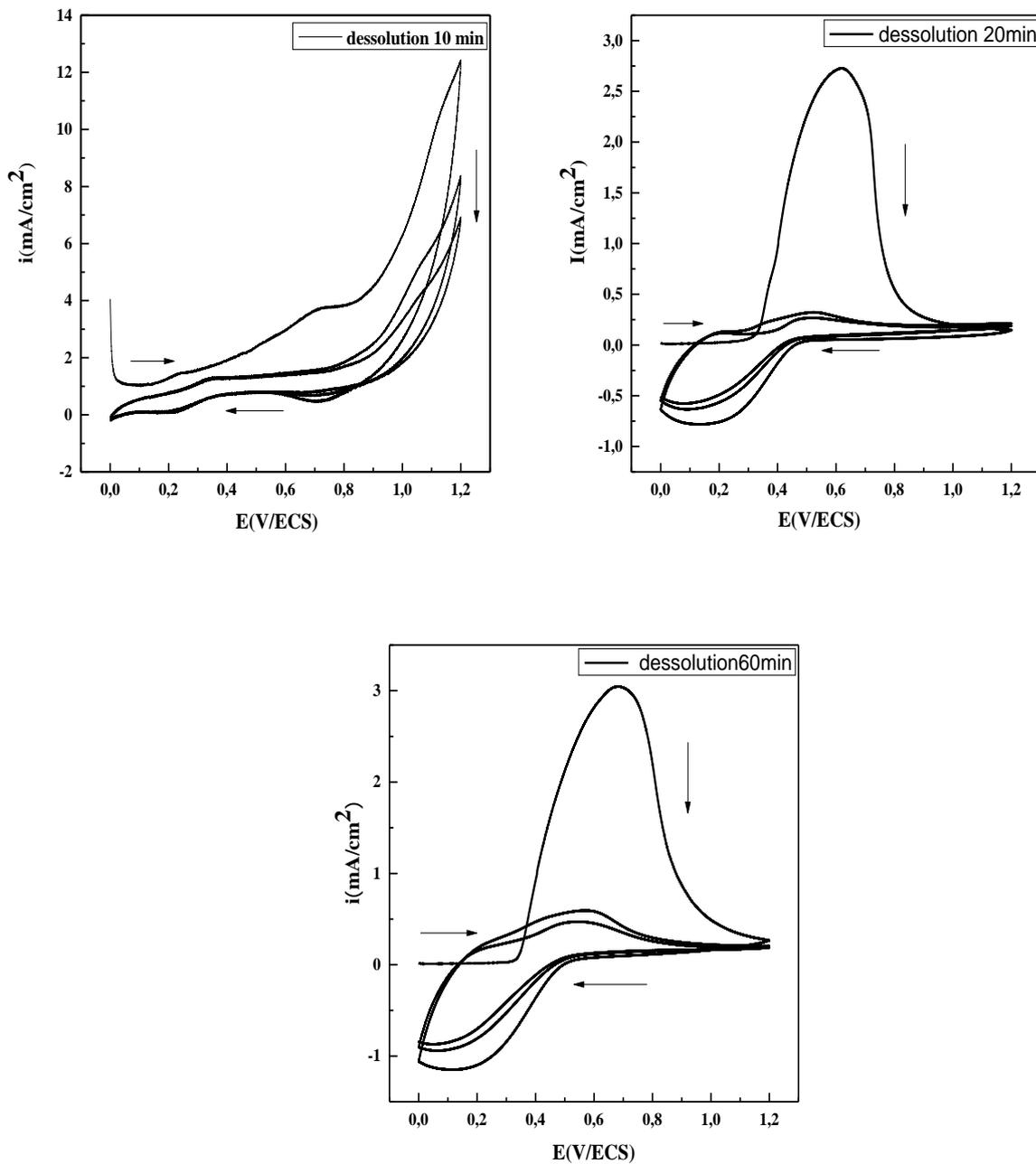


Figure IV.9. Courbes de dissolution anodique de nickel déposé à -1.2 V/ECS dans une solution aqueuse 10^{-1} M en Na_2SO_4 à $v_b=10$ mV/s ; après immersion des électrodes modifiées par un film de polymère dans NiSO_4 0.1M à différentes durées : 10 ; 20 ; 60 min.

IV.2.2.2. Caractérisation du matériau composite par spectroscopie d'impédance

Afin de voir des informations sur les propriétés électriques de notre matériau composite nickel-polyaniline/ITO, nous avons fait appel à la technique spectroscopique d'impédance

La figure IV.10 représente les diagrammes de Nyquist relatif à une électrode modifiée par un film de polyaniline formé partir d'une solution d'aniline de concentration 10^{-1} M, immergé dans une solution aqueuse contenant ($\text{NiSO}_4 0.1\text{M} + \text{Na}_2\text{SO}_4 0.1\text{M}$) pendant différents temps (10, 20, 60 min). Les courbes ont été enregistrées sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 10 mHz.

Les courbes obtenues sont composées d'un demi-cercle aux hautes fréquences suivi d'une droite aux basses fréquences qui sont caractéristiques respectivement d'un processus de transfert de charge et d'un autre correspondant au processus diffusionnel.

On remarque aussi que le diamètre du demi-cercle diminue avec l'augmentation du temps d'immersion. Les paramètres électriques relatifs aux différents films sont regroupés dans le tableau IV.2

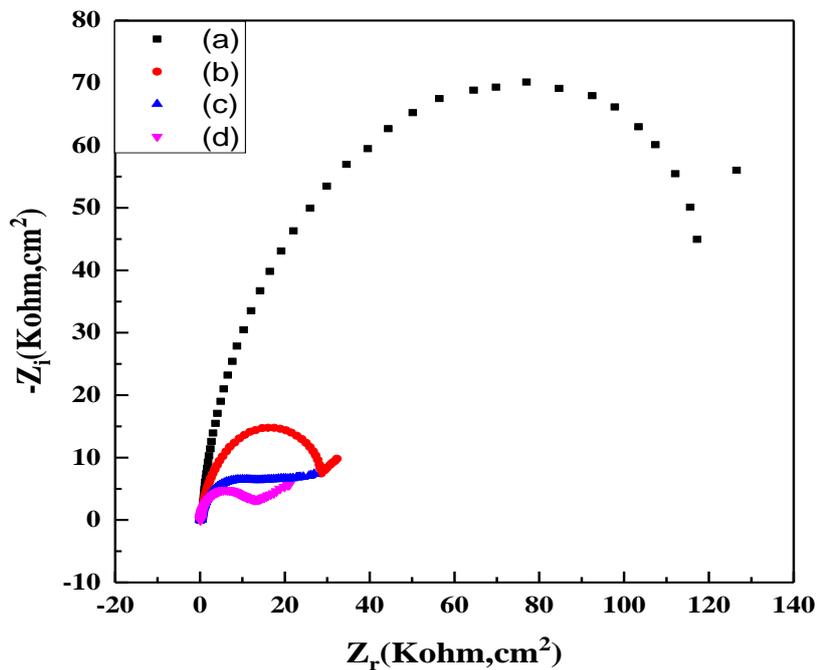


Figure IV.10. Diagrammes de Nyquist relatifs aux films de PAni/ITO et de Ni-PAni/ITO dans une solution $\text{H}_2\text{O}/ (\text{Na}_2\text{SO}_4 0.1\text{M})$ enregistrés sur une gamme de fréquences 100 kHz et 10mHz à différents temps d'immersion dans $\text{NiSO}_4 0.1\text{M}$: 0, 10, 20 et 60 min.

Tableau IV.2 : Paramètres électriques correspondants aux films obtenus pour différentes durées de trempage pour PANi et Ni-PANi

Temps (min)	0	10	20	60
R_{Ω} ($k\Omega.cm^2$)	143.8	0.329	0.126	0.084
R_{ct} ($k\Omega.cm^2$)	144.1	32.84	15.53	12.32
C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	15.48	15.95	20.13	17.82

IV.2.2.3 caractérisation morphologique par MEB

Les particules de nickel ont été électro-déposées dans le film polyaniline par un potentiel constant. La figure IV.11 montre les morphologies superficielles des composites Ni-PANi. Le nickel est considéré comme des particules de forme sphérique sur la surface de polyaniline. La quantité de nickel augmente avec l'augmentation de temps d'immersion.

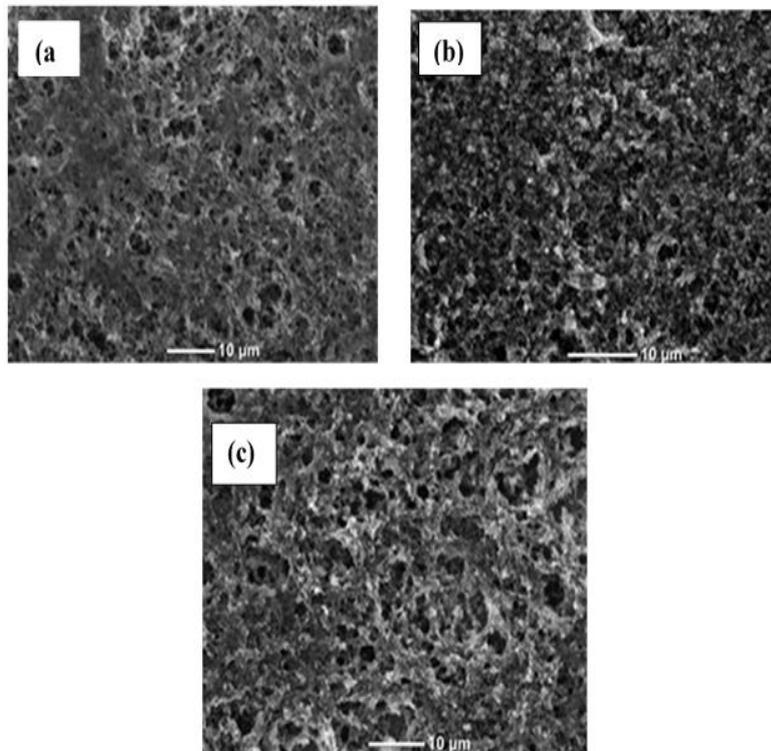


Figure IV.11. Images MEB de Ni-PANi a différent temps d'immersion : (a) 10 min, (b) 20 min and (c) 60 min.

IV.2.3. Influence de la concentration du nickel

Une électrode d'ITO modifiée par un film de polymère a été émergée dans des solutions de nickel de diverses concentrations à (5×10^{-3} M, 5×10^{-2} M et 5×10^{-1} M) pendant 30 minutes pour permettre l'adsorption des cations de Ni dans le film polymérique, puis réduite à potentiel imposé $E = -1.2$ V/ECS dans Na_2SO_4 10^{-1} M pour précipiter le métal dans le film de polymère. On trace les courbes de dissolution anodique par la même méthode (voltamètre cyclique) Pour estimer la quantité du nickel incorporée. L'intégration des pics obtenus permet d'évaluer la quantité du nickel dispersé dans le film polymérique.

[NiSO ₄]	pH
5×10^{-3}	6.28
5×10^{-2}	4.94
5×10^{-1}	4.31

La figure IV.12 représente la même allure on constate la formation des premiers germes puis la croissance de la couche en fin la diffusion.

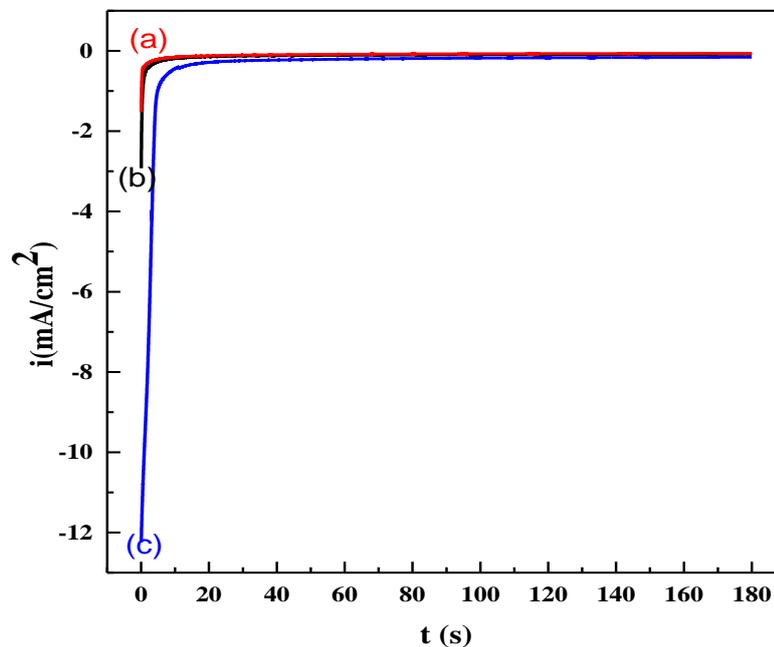


Figure IV.12. Réduction de nickel sur l'électrode modifiée (PAni/ITO) par chronoampérométrie dans une solution de Na_2SO_4 (0.1M). Après immersion des électrodes modifiées pendant 30 minutes dans NiSO_4 à différentes concentrations : (a) 0.5M ; (b) 0.05M ; (c) 0.005 M

Chapitre IV : Elaboration et Caractérisation de matériaux composites polyaniline – métaux de transition

La figure IV.13 montre que pour des concentrations de 0.005 M (a), 0.05 M (b), 0.5M (c) on a des quantités du Nickel incorporé égales à 7.72×10^{-7} g/cm², 1.29×10^{-6} g/cm², 3.68×10^{-6} g/cm² respectivement. On déduit d'après cette figure une proportionnalité entre la quantité de nickel inséré et la concentration de la solution NiSO₄ de trempage. La quantité maximale a été obtenue pour une concentration de 5×10^{-1} M. cette étude montre également que malgré la faible concentration en NiSO₄ (5×10^{-3} M), il y'a une intégration des particules de nickel dans le film polymère.

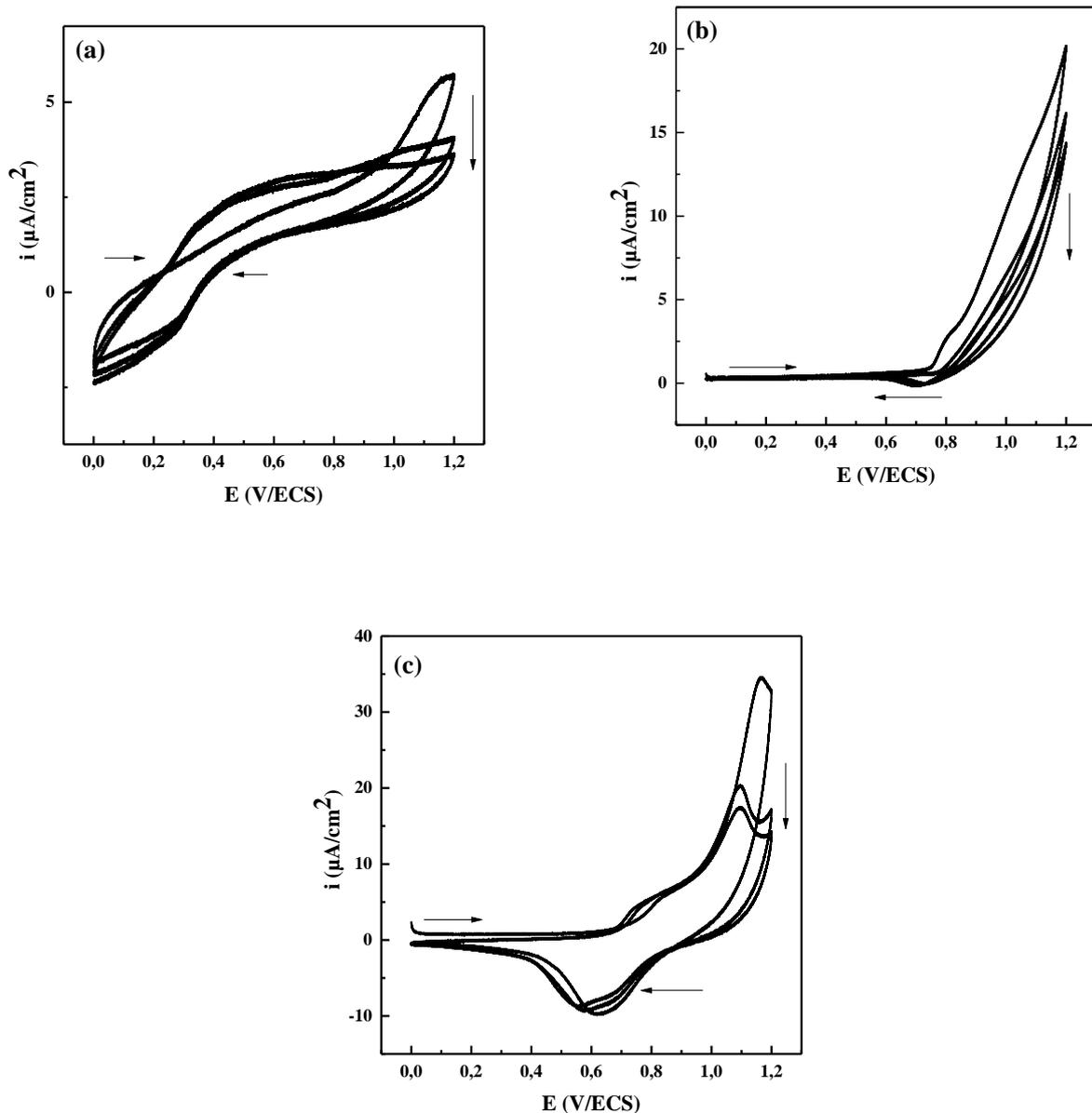


Figure IV.13. Courbes de dissolution anodique dans Na₂SO₄ 0,1 M du nickel déposé sur un film de polyaniline par réduction à $E = -1.2$ V après trempage 30min dans différentes concentration de une NiSO₄ (a) 0.005 M, (b) 0.05 M, (c) 0.5 M, $v=10$ mV/s.

II.2.3.1. Caractérisation des films par spectroscopie d'impédance

L'étude d'impédance a été effectuée sur une électrode de d'ITO dans une solution $H_2O/Na_2SO_4 10^{-1} M$ pour les différentes électrodes :

-Électrode modifiée par un film de polymère et contenant du nickel déposé par réduction à $E = -1.2 V/ECS$ pendant 30 min a différents concentration de $NiSO_4$. (0, 0.005, 0.05 ,0.5 M).

La comparaison des quatre séries de courbes montre clairement que la concentration de dopant a un effet important sur les propriétés électrique du matériau. La conductivité du matériau élevée avec l'augmentation de concentration (figure IV.14), Ce qui est en accord avec la littérature. L'incorporation du nickel dans le film de polymère fait améliorer sa conductivité. Cette dernière augmente avec l'augmentation de la quantité du nickel incorporée par electroreduction dans le film polymère sous forme de particules métalliques.

Les paramètres électriques correspondants aux films obtenus pour différentes concentration de $NiSO_4$ sont représentés dans le tableau IV.3

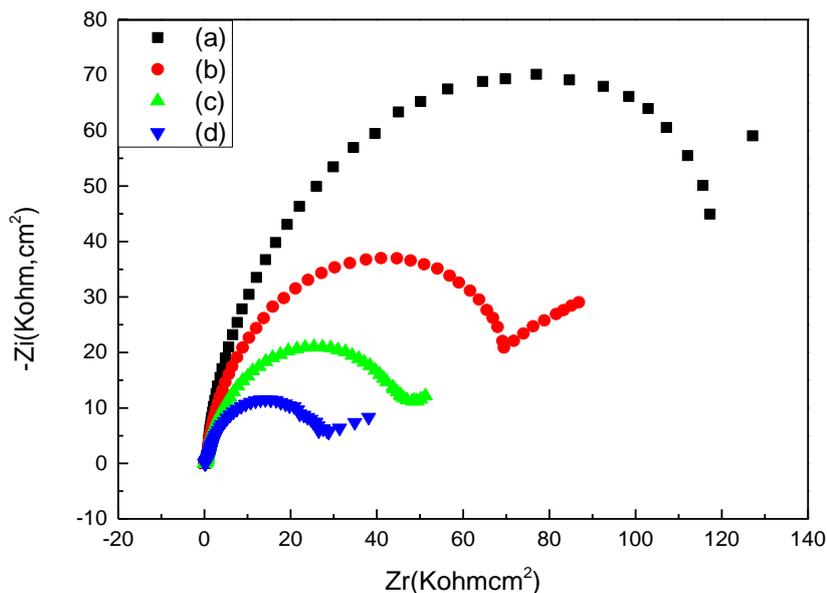


Figure IV.14 : Diagrammes de Nyquist relatifs aux films de PANi/ITO et de Ni -PANi//ITO dans une solution $H_2O_2/ (Na_2SO_4 0.1M)$ enregistrés sur une gamme de fréquences 100 kHz et 10mHz à différents concentration de $NiSO_4$ (a) 0M ;(b) $5 \times 10^{-3}M$. (c) $5 \times 10^{-2} M$. (d) $5 \times 10^{-1}M$.

Chapitre IV : Elaboration et Caractérisation de matériaux composites polyaniline – métaux de transition

Tableau IV.3 : Paramètres électriques correspondants aux films obtenus pour différentes concentration de NiSO₄.

[Ni] (M)	0	5x10 ⁻³	5x10 ⁻²	5x10 ⁻¹
R _Ω (Ω.cm ²)	143.8	212.3	361.9	260.2
C _{dl} (μF/cm ²)	15.48	13.62	20	29.68

IV.2.4. Effet du nombre d'incorporations sur la quantité du nickel précipitée dans les films de Polyaniline

Dans le but d'étudier l'influence du nombre d'incorporation sur la quantité du nickel incorporé, des films de Polyaniline déjà préparée sur trois électrodes ITO. Les électrodes modifiées ainsi obtenues sont immergées dans une solution de NiSO₄ 0,1 M/Na₂SO₄ 0,1M en présence d'eau pendant 30 minutes, puis réduites (a E=-1.2 V) dans une solution de Na₂SO₄ 0,1 M. Le processus d'incorporation a été effectué deux fois pour la deuxième électrode et trois fois pour la troisième électrode.

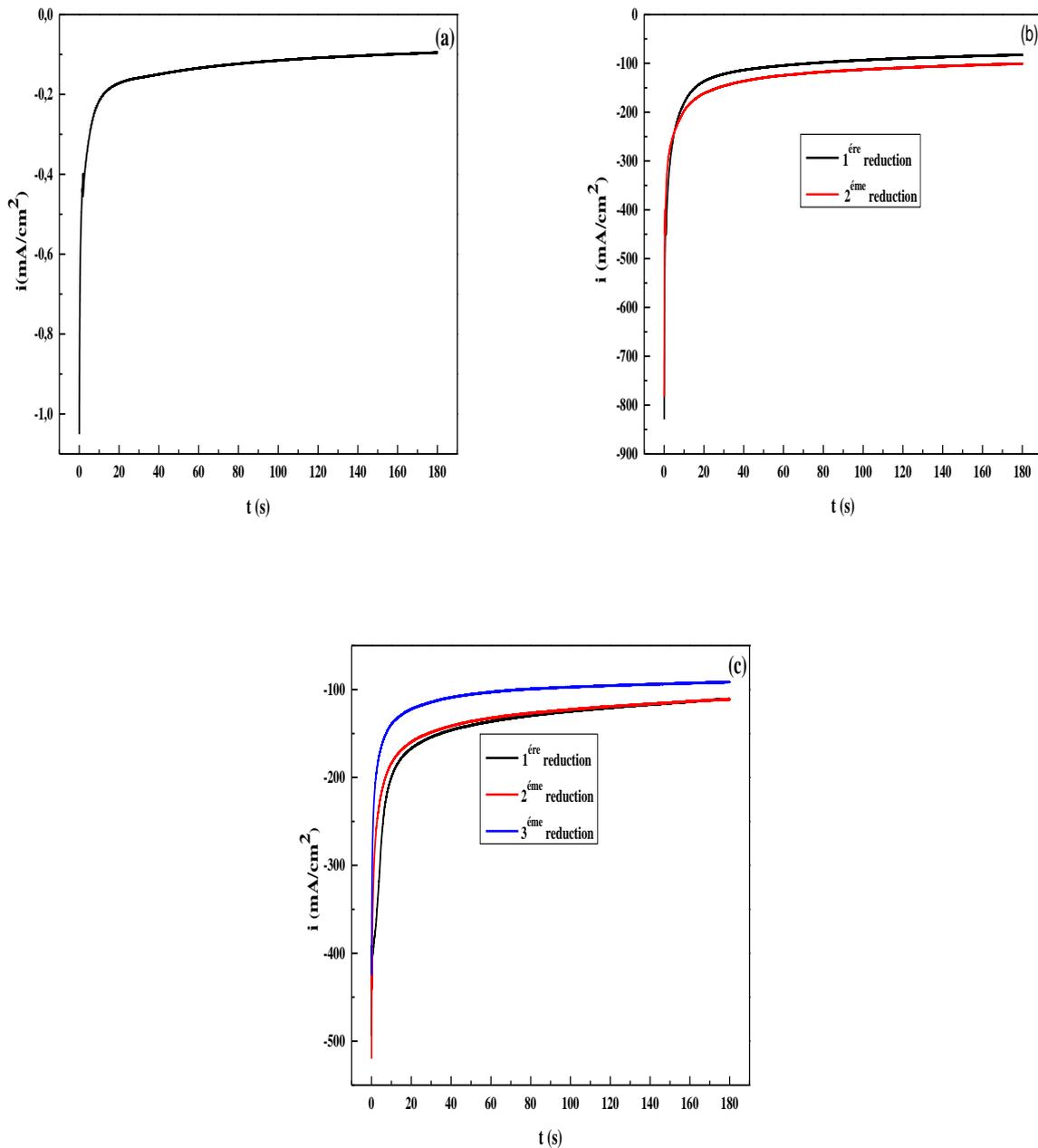


Figure IV.15 : réduction de nickel sur l'électrode modifiée (PAni/ITO) par chronoampérométrie dans une solution de Na₂SO₄ (0.1M) à différents nombres d'incorporations : (a) 1^{ère} incorporation ; (b) 2^{ème} incorporation ; (c) 3^{ème} incorporation.

IV.2.4.1. Caractérisation du matériau composite par spectroscopie d'impédance

Afin de voir des informations sur les propriétés électriques de notre matériau composite ITO/polymère-nickel, nous avons fait appel à la technique spectroscopique d'impédance.

La gamme de fréquence d'étude est comprise entre 100 KHz et 10 mHz. Le potentiel d'étude choisi est le potentiel à l'abondant. Les mesures d'impédance ont été réalisées dans une solution $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 10^{-1}M .

La variation de la valeur imaginaire en fonction de la partie réelle pour les différentes électrodes est représentée dans la figure IV.16. Les électrodes étudiées sont comme suit :

- (a) électrode d ITO modifiée par un film de polymère.
- (b) après premier trempage de l'électrode modifiée pendant 30 minutes dans une solution 10^{-1}M de NiSO_4 et réduction électrochimique (première incorporation).
- (c) deuxième réduction.
- (d) troisième réduction.

Les courbes sont composées dans la partie des hautes fréquences d'un cercle et une droite vers les basses fréquences. Cependant, le diamètre des diagrammes obtenus après incorporation de particule de nickel diminue avec le nombre d'incorporation du nickel dans le fil de polymère. Ceci s'explique par la quantité de nickel incorporée qui fait élever la conductivité du matériau composite.

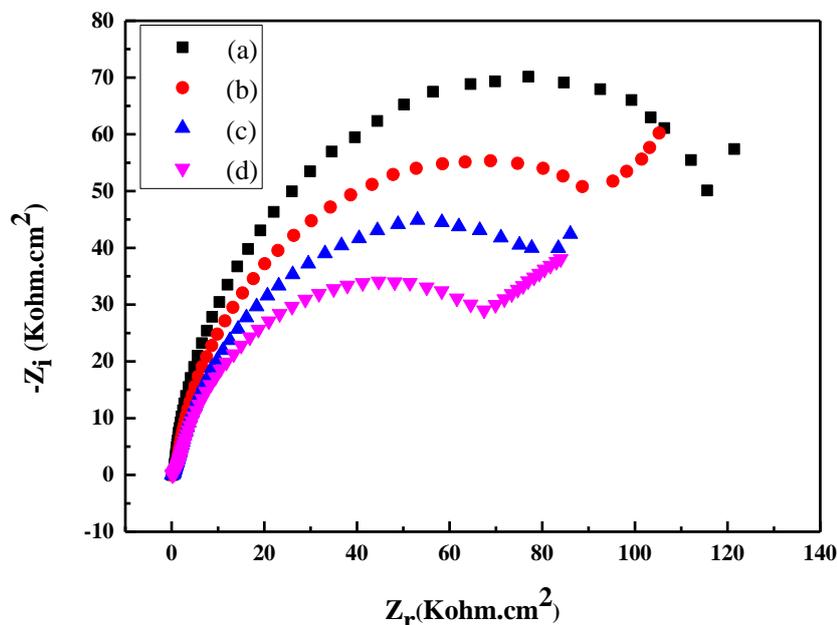


Figure IV.16 : Diagrammes de Nyquist relatifs au film de polyaniline, sur une gamme de fréquences comprise entre 100 KHz et 10 mHz (a) électrode d ITO modifiée par un film de polymère, (b) après premier trempage de l'électrode modifiée pendant 30 minutes dans une solution

Chapitre IV : Elaboration et Caractérisation de matériaux composites polyaniline – métaux de transition

10^{-1} M de NiSO_4 et réduction électrochimique (première incorporation) à potentiel imposé à $-1,2$ V/ECS, (c) deuxième incorporation, (d) troisième incorporation.

Les paramètres électriques sont résumés dans le tableau IV.4

Tableau IV.4. Paramètres électriques correspondants aux films obtenus pour différentes nombre d'incorporations sur la quantité du nickel précipitée dans les films de Polyaniline.

Nombre de réduction	0	1^{ère} réduction	2^{ème} réduction	3^{ème} réduction
R_Ω ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	143.8	257.3	247.7	112.6
C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	15.48	14.20	17.22	19.61

IV.2.4.2. Caractérisation morphologique

La figure IV.17 du matériau composite Ni-PAni suggère que les particules de Ni ont été incorporées dans le polymère. Les photos confirment la présence de Ni dans le matériau composite, on constate aussi que la quantité de Ni incorporé augmente avec l'augmentation de nombre de réduction.

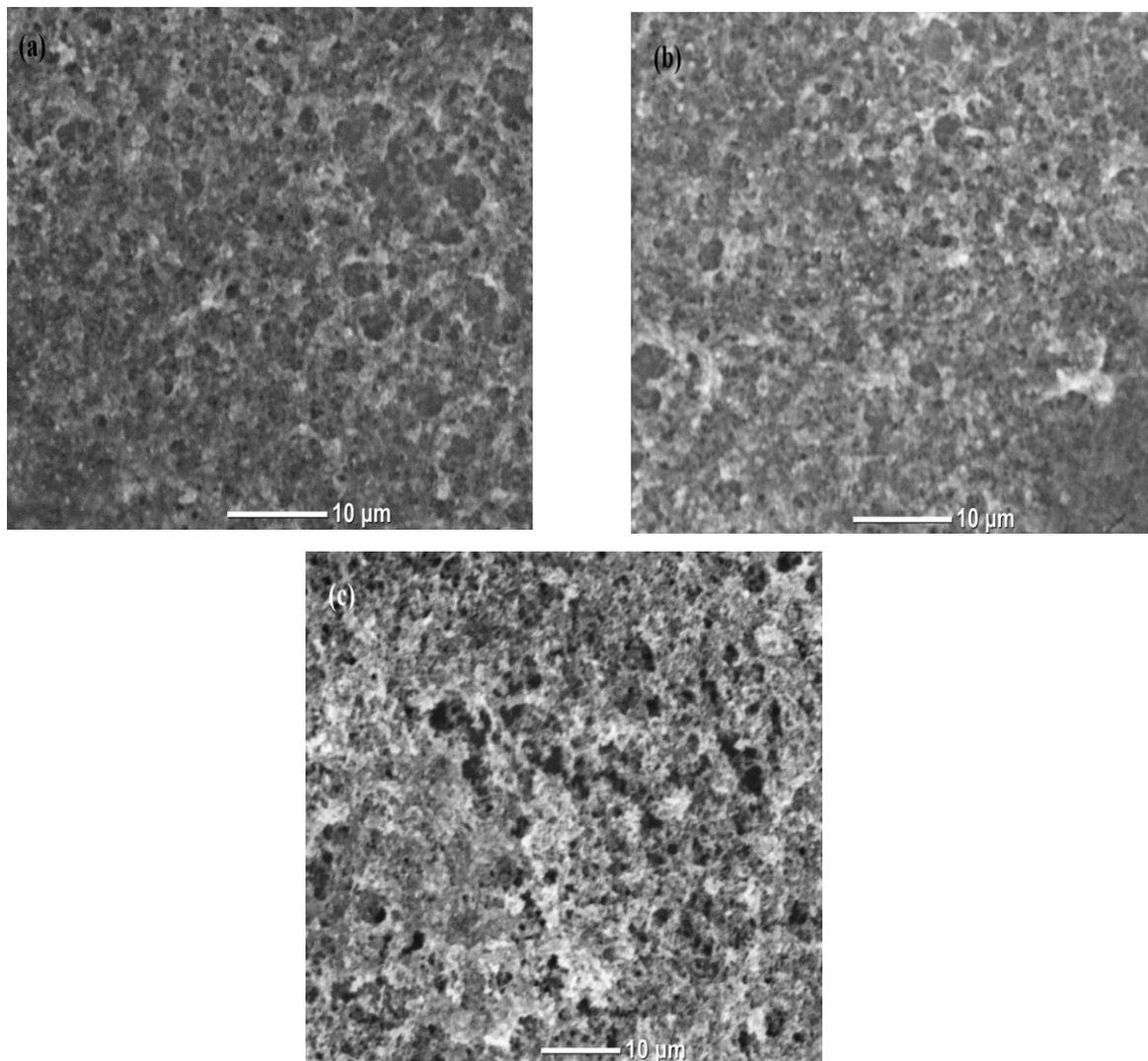


Figure IV.17. Images MEB de Ni-PANI : (a) après premier trempage de l'électrode modifiée pendant 30 minutes dans une solution 10^{-1} M de NiSO_4 et réduction électrochimique (première incorporation) à potentiel imposé à $-1,2$ V/ECS, (b) deuxième incorporation, (c) troisième incorporation.

IV.3 Elaboration du matériau composite Ni-PAni/ITO par électrodéposition directe du nickel

IV.3.1. Electrodeposition du Nickel dans la matrice polyaniline par la méthode galvanostatique

La figure IV.18 présente la courbe chronopotentiométrique relative à l'électrodeposition du nickel dans la matrice de la polyaniline par la méthode galvanostatique. L'intensité du courant appliqué est fixée à - 0.1 mA et le temps d'électrodéposition est de 60 s.

La courbe chronopotentiométrique obtenue montre un processus en trois étapes : en première lieu, le potentiel de l'électrode augmente très rapidement (étape I) jusqu'à ce qu'il arrive à une valeur maximale qui est dû à la charge de la double couche. Dès que le potentiel atteint son plafond (étape II), c'est-à-dire le potentiel de réduction des ions métalliques (Ni^{2+}), la nucléation du nickel commence sur l'électrode de travail. En fin, le potentiel décroît pour former à la fin un plateau stable dû à un régime pseudo-stationnaire (étape III) dans lequel l'électrodéposition du nickel continue à se produire à la surface de polymère.

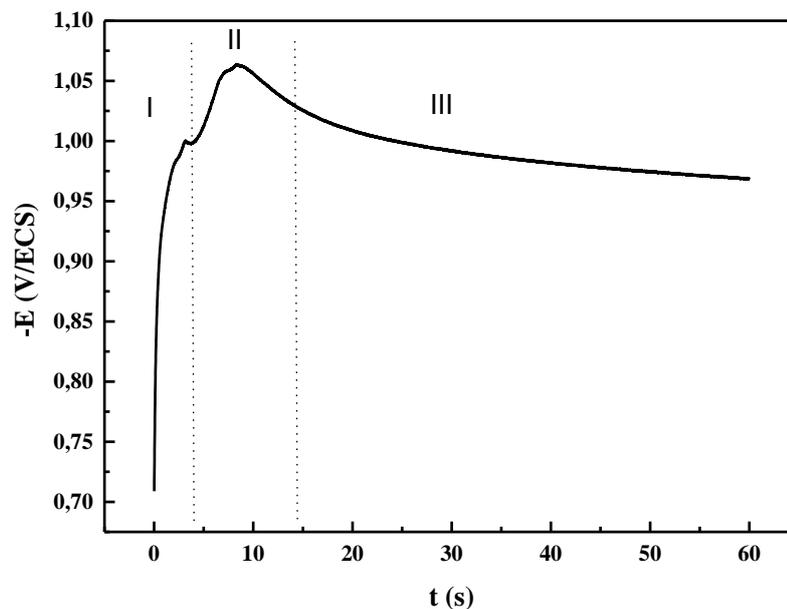


Figure IV.18. Electrodeposition du nickel sur la polyaniline par la méthode galvanostatique. Intensité de courant appliqué = -0,1 mA, $t = 60$ s.

La figure IV.19 montre la courbe potentiel-temps enregistrée sur l'électrode PANi/ITO dans une solution de sulfate de nickel pour différents temps d'électrodéposition. Les courbes montrent la même allure que la courbe précédente (figure IV.18).

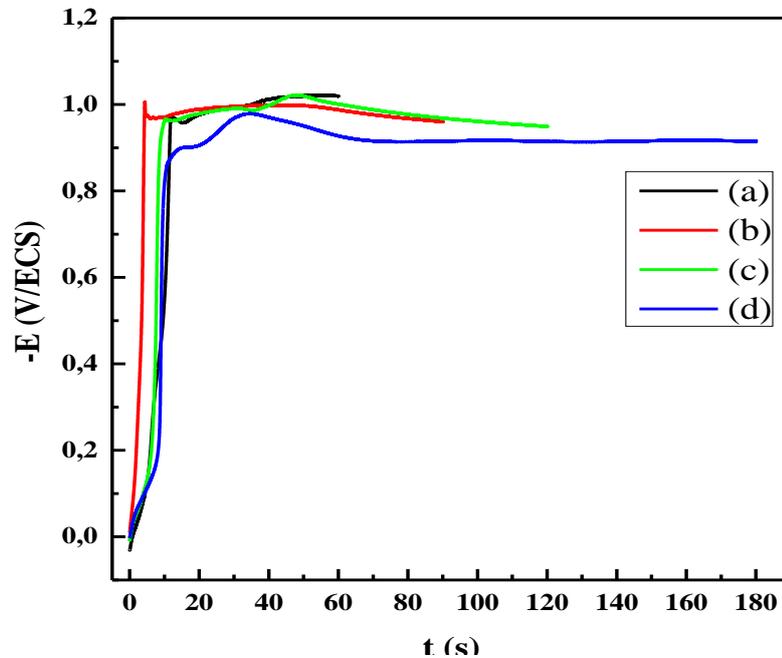


Figure IV.19. Electrodeposition du nickel sur polyaniline par la méthode galvanostatique, $i = -0,1$ mA, a différents temps de dépositions : (a) 60s, (b) 90s, (c) 120s, (d) 180s.

IV.3.2. Caractérisation électrique

IV.3.2.1. caractérisation par la méthode des quatre pointes

Les propriétés électriques des films de polyaniline et de composite (Ni-PAni) telles que la résistivité électrique et la conductivité sont déterminées à l'aide d'un dispositif de mesure à quatre pointes, à température ambiante. La mesure consiste à alimenter l'échantillon par une source de courant constante et à mesurer la différence de potentiel qui en découle. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV.5. On constate que le Ni-PAni présente une conductivité nettement supérieure à celle de polyaniline seule. Ces résultats obtenus sont en accord avec des études ceux obtenus avec spectroscopie d'impédance où une diminution du diamètre de l'arc de cercle a été remarquée, c'est ce qui est expliqué dans la deuxième partie. On peut dire donc que le nickel a amélioré la conductivité du polymère.

Tableau IV.5 Résultats de la mesure de la conductivité de PANi et Ni-PANi

Matériaux	σ (S/cm)
PANi	$4,56.10^{-4}$
Ni-PANi	$3,90.10^{-3}$

IV.3.2.2. Caractérisation par spectroscopie d'impédance

Les mesures d'impédance ont été réalisées dans une solution aqueuse (0.1M LiClO₄/0.5M H₂SO₄) sur des films de polyaniline synthétisés par méthode potentiostatique, avant et après incorporation des particules de nickel. L'étude a été effectuée sur une gamme de fréquences compris entre 100 KHz et 100 mHz. Aux potentiels d'équilibres. Les courbes correspondantes sont représentées dans la figure IV.20.

Les diagrammes de Nyquist obtenus après le dépôt électrochimique de polyaniline (figure IV.20 a) et après incorporation du nickel (figure IV.20 b) présentent la même allure un demi-cercle vers les hautes fréquences caractéristique d'un processus contrôlé par un transfert de charge, suivie par une droite dans les basses fréquences qui est propre au processus de diffusion. Il est important de signaler qu'après incorporation des particules de nickel dans le polymère, la résistance de transfert de charge diminue et par conséquent sa conductivité augmente. En effet, cette résistance passe de 172.2 $\Omega.cm^2$ à 134.4 $\Omega.cm^2$ après insertion du nickel, suggérant que l'incorporation de nickel influe sur le comportement électrochimique de l'électrode modifiée PANi/ITO.

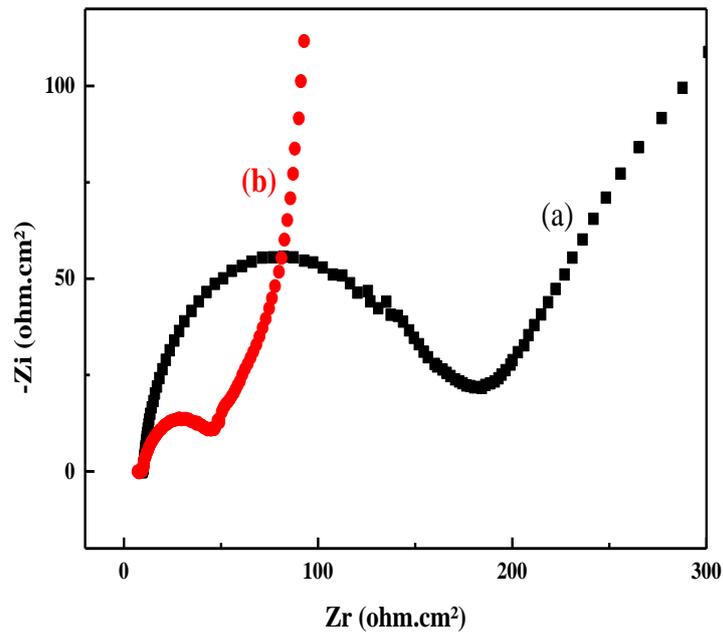


Figure IV.20. Diagrammes de Nyquist obtenus dans une solution (0.1M LiClO₄/0.5M H₂SO₄) :(a) PAni/ITO, (b) : Ni-PAni/ITO

IV.3.2.3. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible

Les films de PAni et les films composites Ni-PAni/ITO ont été également caractérisés par spectrométrie UV-visible (Figure IV.21) dans une plage comprise entre 300 et 1100 nm. Trois pics d'absorption à 338-362 nm ,434 nm et 654-953, pour Ni-PAni et PAni respectivement qui sont attribuée à la transition de l'électron du plus haut Orbital moléculaire occupé (HOMO) à l'orbital moléculaire inoccupé le plus bas (LUMO) qui est lié à la transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$. Nous avons également observé deux pics d'absorption à environ 415-440 et 770-780 nm attribués aux transitions de bande polaron et bipolaron pour la polyaniline. On peut aussi observer un décalage des pics qui confirme l'interaction de Ni avec les sites amine de la polyaniline.

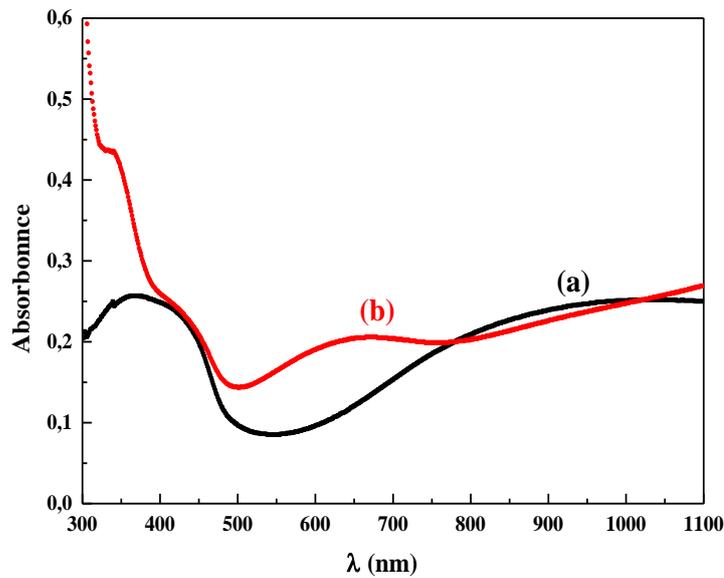


Figure IV.21. Spectres UV-visible des films de (a) PANi et (b) Ni-PANi/ITO.

IV.3.3 Caractérisation morphologique et structural

IV.3.3.1 Caractérisation morphologique

L'échantillon obtenu après dépôts de nickel pendant 60 secondes a été également caractérisés par MEB. L'image correspondante est présentée sur la figure IV.22.

L'image montrent les deux morphologies bien distinctes l'une de l'autre : une morphologie fibreuse conférée à la polyaniline et une autre morphologie sphérique concernant les particules de nickel dispersés clairement en surface de la polyaniline.

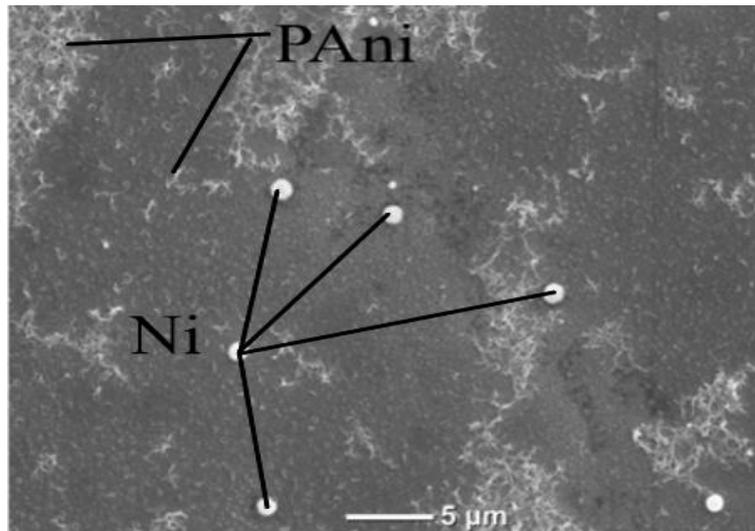


Figure IV.22. Image MEB obtenues après dépôt de nickel sur PANi pendant 60 secondes à -0.1mA dans une solution de NiSO_4 0.1 M

IV.3.3.2. Caractérisation structural

Afin de vérifier la présence et la pureté du nickel déposé, une analyse DRX a été réalisée sur un film de polyaniline modifié par des particules de nickel déposées à un courant appliqué de -0.1 mA/cm^2 pendant une durée de dépôt de 60 minutes. La figure IV.23 montre le diagramme de diffraction des rayons X obtenus.

Nous pouvons observer plusieurs pics bien définis, indiquant que l'échantillon est cristallisé. De plus, les pics situés aux angles (2θ) : 45.66° , 50.92° qui correspondent aux réflexions (111) et (200) de la phase cubiques face centré du nickel selon la fiche (JCPDS file no.00-004-0850

. Les autres pics au (2θ) : 30.34° , 35.33° , 60.47° correspondent au substrat ITO (JCPDS file no. 98-005-0849), alors que le pic situé à (2θ) : 21.48° correspond à la polyaniline.

La taille moyenne des cristallites, en utilisant la formule de Scherrer pour le plan cubique à faces centrées (200) a été estimée de 35.07 nm

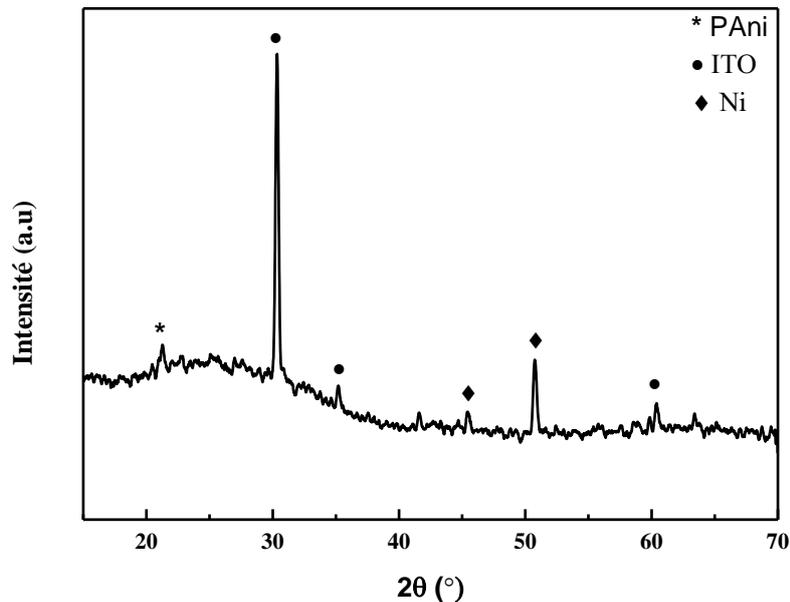


Figure IV.23. Diagrammes de diffraction des rayons X de film composite Ni- PAni déposé sur substrat d'ITO

IV.4. Conclusion

Les résultats de cette partie montrent que la méthode d'insertion du nickel dans la matrice de polyaniline soit direct ou par trempage entraîne une modification de quelques propriétés de notre matériau composite et en particulier sa conductivité électrique. Nous avons constaté que la diffusion des particules de nickel dans la chaîne de polyaniline est fonction du temps d'immersion de l'électrode modifiée dans la solution de sel de nickel. Plus le temps d'immersion est long, plus la quantité du nickel incorporée est importante. Les analyses électrochimiques ainsi que morphologie et structurale, montre clairement la présence du nickel dans la chaîne de la polyaniline.

IV.5. Incorporation du cuivre dans les films de polyaniline

La modification de la surface d'une électrode par des films de polymères contenant des particules métalliques est une méthode efficace pour élaborer des électrodes modifiées présentant des propriétés électrocatalytique spécifiques. Le dépôt d'un film de polymère à la surface d'une électrode oxyde d'indium et d'étain (ITO) permet d'élaborer un nouveau matériau d'électrode présentant de nouveau propriétés.

Notre travail consiste à élaborer un nouveau matériau composite par dépôt d'un film de polymère (PAni) à la surface d'une électrode ITO, suivi d'une incorporation de particules métalliques de cuivre. Le dépôt du film de polymère est effectué par oxydation électrochimique du

monomère en milieu acide. L'incorporation de ces microparticules de métaux est effectuée par réduction directe des cations métallique sur le polymère par méthode potentiostatique dans une solution aqueuse contenant le sel du métal.

IV.5.1. Comportement électrochimique du cuivre sur une électrode d'ITO

Le comportement électrochimique de Cu a d'abord été étudié par voltamétrie cyclique en milieu aqueux Na_2SO_4 0.1 M contenant une concentration en sulfate de cuivre de 0.1M, la courbe de voltamétrie cyclique (figure IV.24) présente un pic de réduction au voisinage de -700 mV, correspondant à la réduction des ions Cu^{2+} en cuivre métallique. Au balayage retour, un pic intense est observé vers 800 mV qui correspondent à la dissolution anodique du cuivre déposé au cours de la réduction.

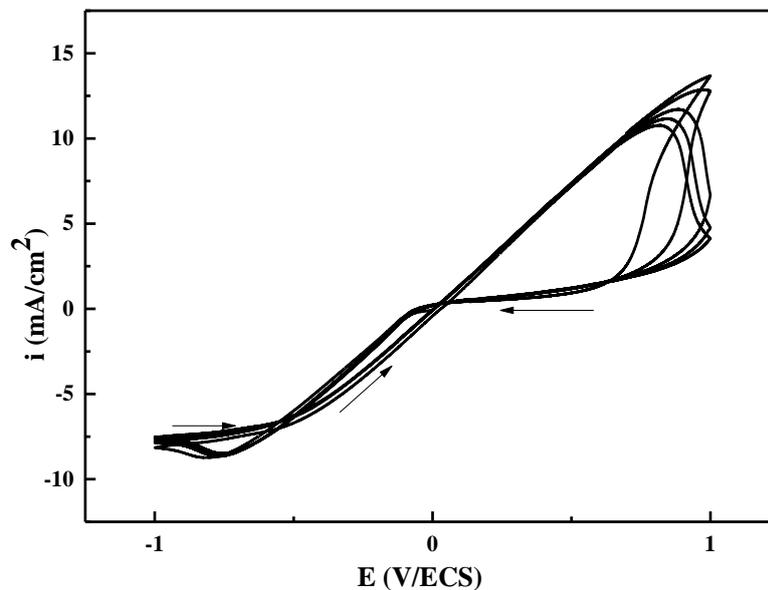


Figure. IV.24. Courbes de voltamétrie cyclique sur électrode ITO (1cm^2), tracées dans une solution de CuSO_4 0.1M et Na_2SO_4 0.1 M, $v = 10\text{mVs}^{-1}$.

IV.5.2. Comportement électrochimique du cuivre sur une électrode PANi/ITO

Le comportement électrochimique de Cu sur substrat ITO modifié par PANi a été étudié par voltampérométrie cyclique dans un milieu aqueux Na_2SO_4 0,1 M contenant du sulfate de cuivre (II) 0,1 M. Le voltamogramme cyclique obtenu présenté sur la figure IV.25 montre un pic de réduction autour de -700 mV, correspondant à la réduction des ions Cu^{2+} en cuivre métallique.

Chapitre IV : Elaboration et Caractérisation de matériaux composites polyaniline – métaux de transition

Les caractéristiques principales des voltammogrammes obtenus seront donc explorées plus tard dans le choix du potentiel à imposer à l'électrode pour incorporer les particules du cuivre dans la matrice de polyaniline.

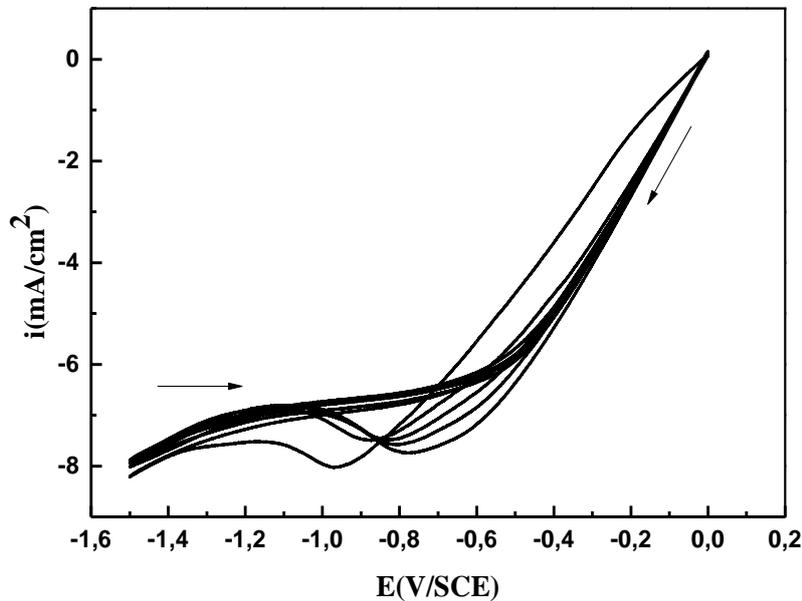


Figure.IV.25. Courbe voltampérométrique de l'électrode PANi / ITO dans une solution de 0,1 M CuSO₄/0,1 M Na₂SO₄. Vitesse de balayage = 10 mV / s.

IV.6. Dépôt potentiostatique du cuivre sur une électrode de PANi/ITO

IV.6.1. Effet de potentiel d'électrodéposition du cuivre sur la morphologie

Le processus des dépôts potentiostatique du cuivre sur l'électrode modifiée PANi/ITO est réalisé avec des potentiels cathodiques imposés de - 0.4, - 0.5, - 0.6, et - 0.7 V à partir d'une solution 0.1 M CuSO₄. La figure IV.26 regroupe la série de courbes transitoire correspondantes.

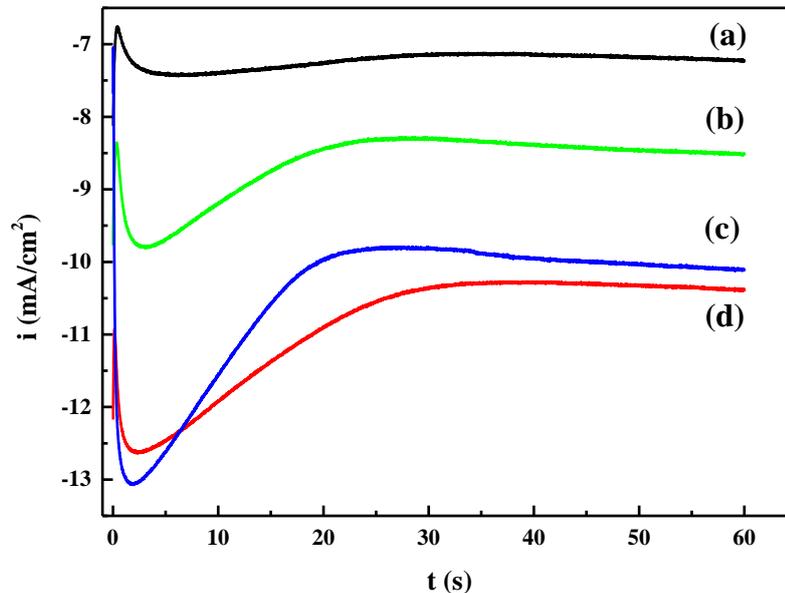


Figure IV.26. Chronoampérogrammes des dépôts de cuivre sur la surface de PANi/ITO à différents potentiels : (a) – 0.4 V, (b) – 0.5 V, (c) – 0.6 V, (c) – 0.7 V.

Les réponses $i(t)$ obtenues présentent en général une allure similaire en commençant par une augmentation du courant suivie par une diminution et enfin une stabilité de celui-ci. L'augmentation du courant indique la formation d'une nouvelle phase qui consiste des premiers stades de la germination des cristallites de cuivre. Le courant atteint un maximum pour tous les potentiels appliqués. Par la suite, le courant diminue lentement et atteint un plateau pseudo-stable indique que le processus est contrôlé par la diffusion selon l'équation suivante :

$$i = nFCD^{-1/2}\pi^{-1/2} t^{-1/2} \quad (\text{Eq IV.1})$$

Où i est la densité de courant, D le coefficient de diffusion, C la concentration de la solution et nF la charge molaire transférée durant l'électrodéposition.

IV.6.2. Analyse numérique des transitoires du courant

Les courbes transitoires obtenues ont tout d'abord été comparées aux courbes théoriques de la nucléation bidimensionnelle 2D (Figure IV.27) selon le modèle de Sharifker et Hills. Les tracés expérimentaux s'éloignent fortement des courbes théoriques, cette observation révélant pour nous que le dépôt de cuivre ne fait pas intervenir une nucléation de type 2D. Par contre, une comparaison des courbes transitoires avec les courbes de nucléation tridimensionnelle 3D (figure IV.28) montre un excellent accord avec le modèle de nucléation instantanée suivie d'une croissance tridimensionnelle (3D) contrôlée par la diffusion. Egalement, le comportement est le même que celui observé dans l'électrodéposition de cuivre sur des substrats de carbone vitreux [11], crayon

graphite [12] et de Une couche barrière de diffusion de tungstène déposée par pulvérisation cathodique sur du SiO₂ [13].

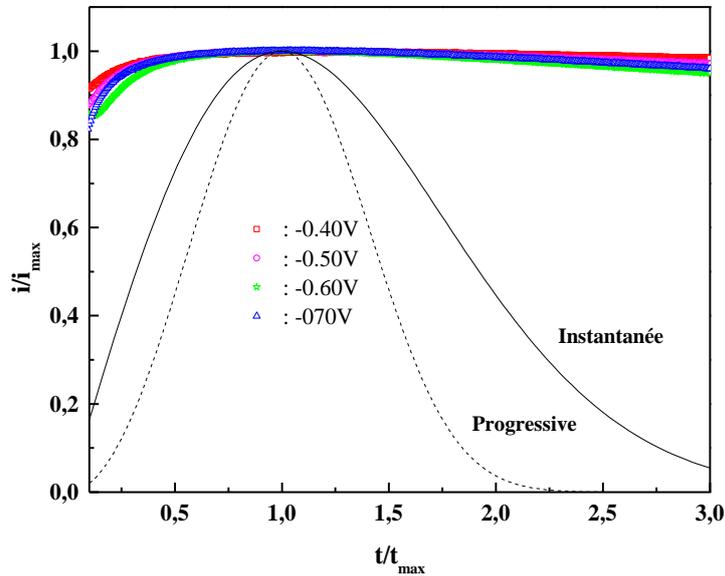


Figure IV. 27. Transitoires du courant normalisés i/i_{\max} en fonction de t/t_{\max} (nucléation 2D) lors de l'électrodéposition de cuivre sur la surface de polyaniline à différents potentiels appliqués.

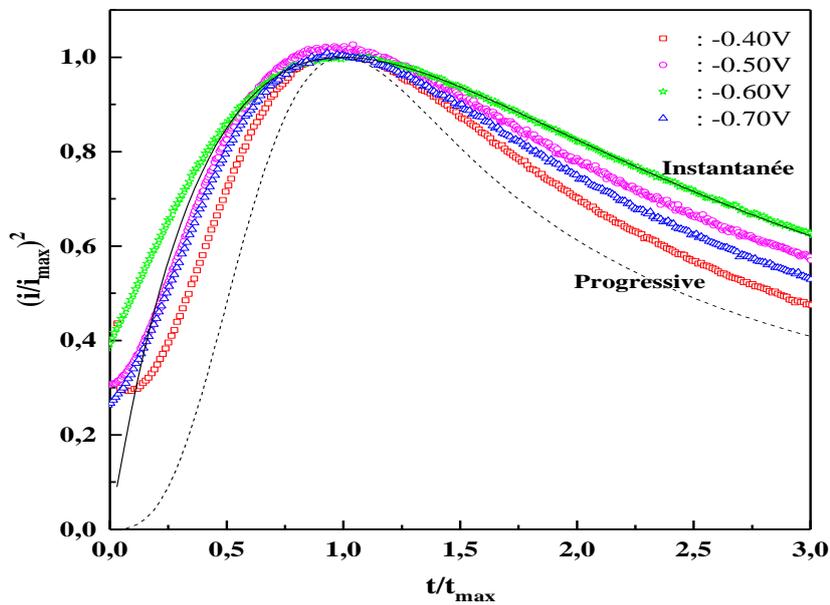


Figure IV.28. Transitoires du courant normalisés $(i/i_{\max})^2$ en fonction de t/t_{\max} (nucléation 3D) lors de l'électrodéposition de cuivre sur la surface de polyaniline à différents potentiels appliqués.

IV.6.3. Caractérisations du cuivre électrodéposer sur PANi/ITO

IV.6.3.1. Cratérisation par voltamétrie cyclique

La figure IV.29 représente le voltampérogramme cyclique correspondant aux films de polyaniline et de polyaniline modifiée par le cuivre obtenu sur une électrode d'ITO, dans une solution de $H_2SO_4/LiClO_4$, enregistré sur une gamme de potentiel comprise entre -0,2 et 0,9 V/ECS, à $v = 10$ mV/s. Le voltampérogramme montre trois pics anodique et cathodique correspondant à l'oxydation et la réduction du polymère déposé (PANi).

L'enregistrement successif des voltampérogrammes cycliques (cyclage) correspondant aux films de montre que les deux courbes ont une forme identique. Les pics d'oxydation et de réduction présentent de légers décalages. Ces déplacements peuvent résulter de l'interaction entre Cu et la chaînes PANi

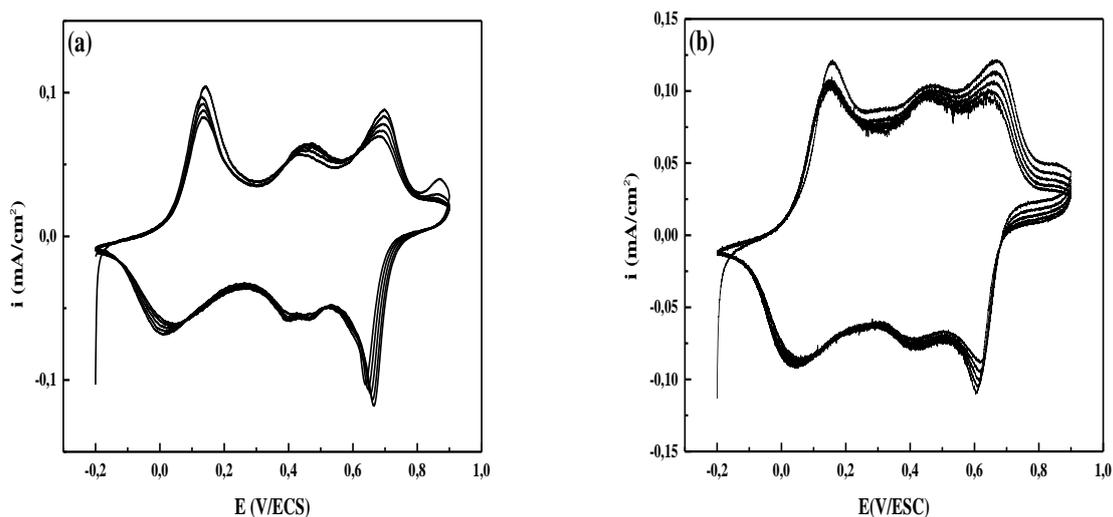


Figure IV.29. Voltampérogrammes relatifs à l'analyse du film polyaniline (a) et du composite Cu-PANi (b) dans ($H_2SO_4/LiClO_4$) obtenus dans un domaine de balayage de potentiel compris entre -0,2 et 0,9V/ECS, $v = 10$ mV/s

IV.6.3.2. Caractérisation morphologique par MEB

Les images MEB présentées sur la figure IV.30, montrent que la taille et la dispersion des particules de cuivre varient sensiblement en fonction de potentiel d'électrodéposition.

La figure IV.30(a) montre une morphologie fibreuse de polyaniline, En effet, la figure IV.30b de cuivre directement déposé sur le substrat ITO montre la dispersion des particules irrégulières sous forme de grains.

Chapitre IV : Elaboration et Caractérisation de matériaux composites polyaniline – métaux de transition

Les images IV.30 (c, d, e, f) montrent clairement que le potentiel de déposition des particules de cuivre a un effet remarquable sur la morphologie et la taille des particules [14]. On constate que la taille des particules diminue avec le déplacement de potentiel vers les valeurs moins négatif.

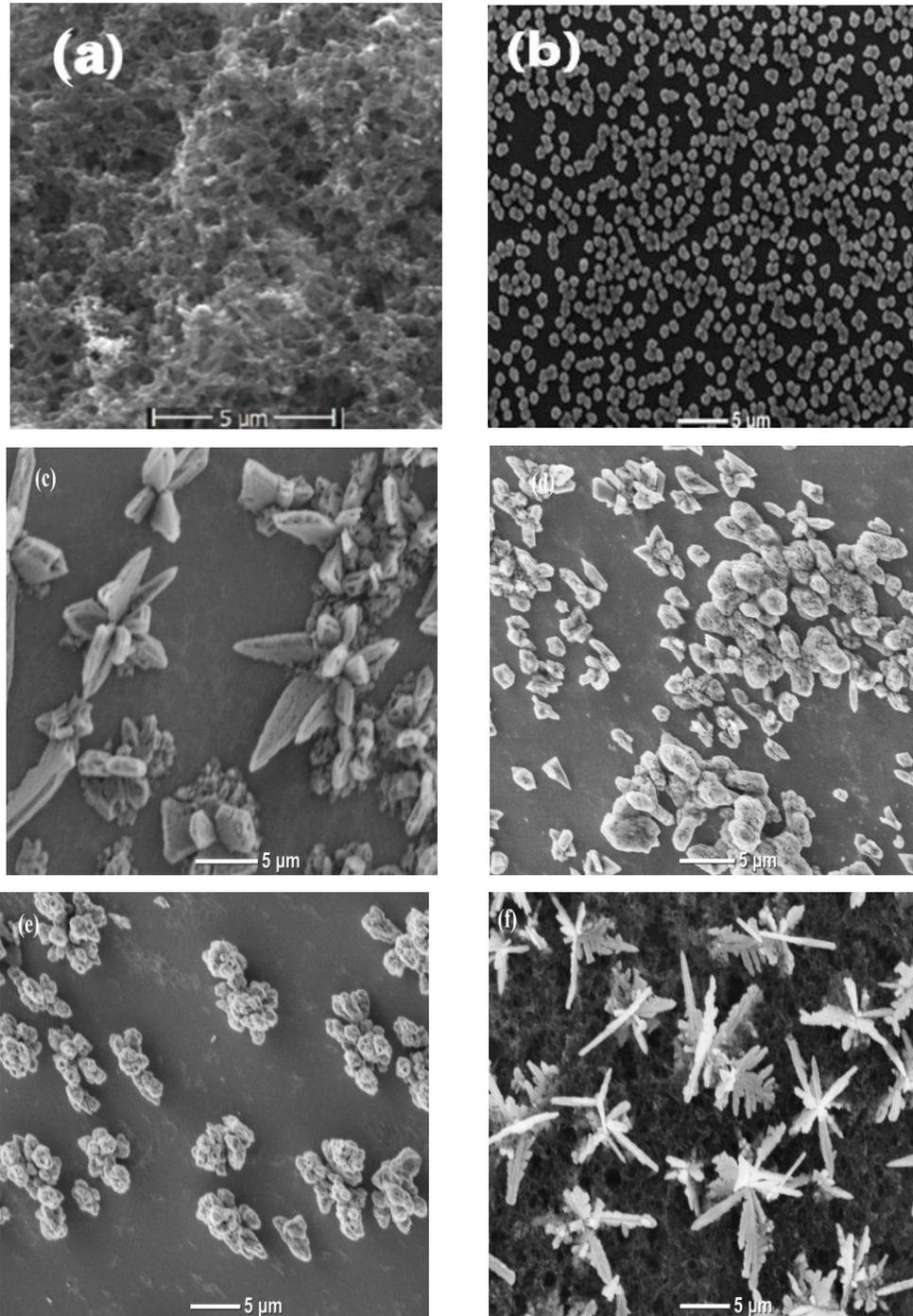


Figure IV.30. images MEB d edifférents electrodes: (a) PANi/ITO, (b) Cu/ITO et Cu-PANi/ITO (c,d,e,f) a differents potentiels -0.4 v,-0.5 V,-0.6 V,-0.7 V respectivement.

IV.6.3.3. Caractérisation structural

La figure IV.31 montre le diagramme de diffraction des rayons X pour Cu-PAni / ITO. Nous pouvons observer plusieurs pics bien définis, indiquant que l'échantillon est cristallisé. De plus, les pics situés en (2 θ): 3.116 et 50.436 correspondent respectivement aux plans de diffraction (111) et (200) des cristaux cubiques face centrés de cuivre. Les autres pics à 17.04, 21.24 ont confirmé la synthèse de la forme sel émeraldine (ES) semi-cristallines de PAni [15].

La taille moyenne des cristallites, en utilisant la formule de Scherrer (Eq. 1) pour le plan cubique à faces centrées (111), a été estimée à 70 nm.

$$D = K\lambda / (d \cos \theta) \quad (\text{Eq. IV.2})$$

Où D est la taille des cristallites, d est l'élargissement de la raie de diffraction mesurée à la moitié de son intensité énergétique maximale (FWHM), λ est la longueur d'onde des rayons X (0,154056 nm) et θ est l'angle de diffraction.

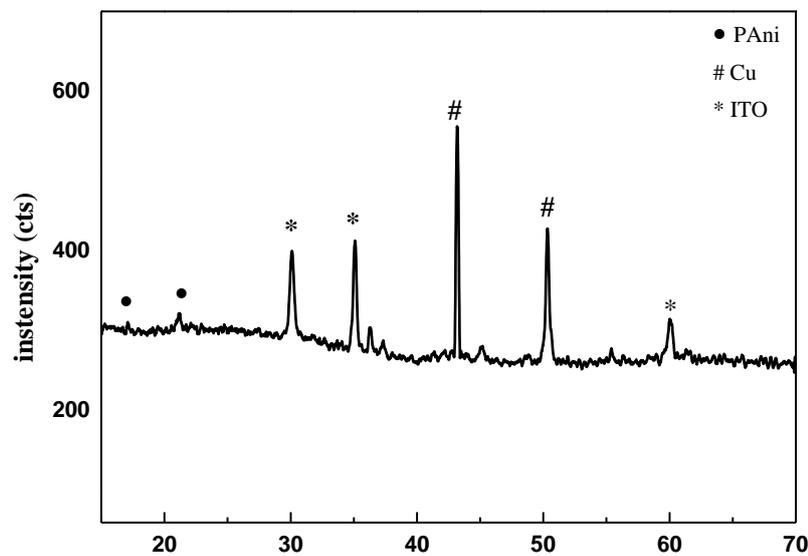


Figure IV. 31. Diagrammes de diffraction des rayons X de film composite Cu- PAni déposé sur substrat d'ITO

IV.6.4. Effet de temps de l'électrodéposition du cuivre sur la morphologie

Pour mieux comprendre la distribution du cuivre lors de l'électrodéposition, nous avons élaboré des dépôts de cuivre pendant 30, 60 et 90,120 et 180 secondes à partir d'une solution 0.1 M CuSO_4 contenant 0.1 M de Na_2SO_4 .

La figure IV.32 montre la courbe courant-temps enregistrée sur l'électrode PANi/ITO dans une solution CuSO_4 0.1M à différents temps d'électrodéposition.

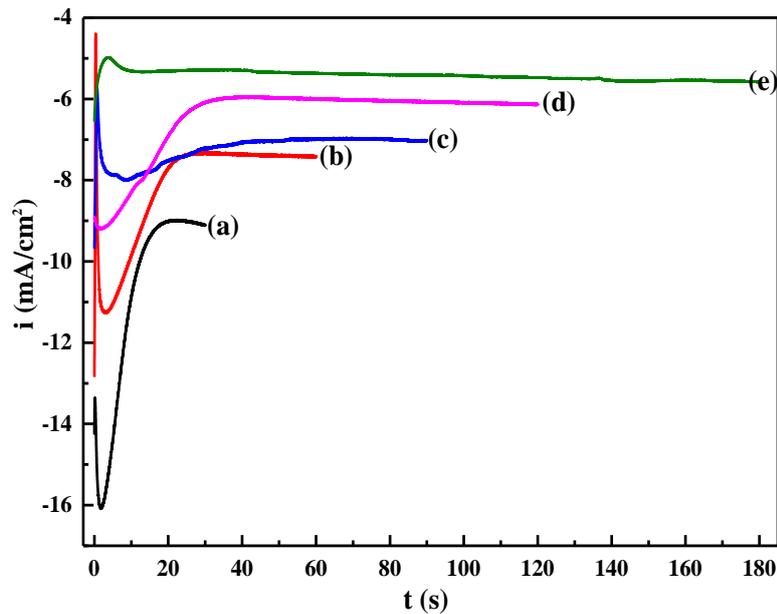


Figure IV.32. Courbes potentiostatiques des dépôts de cuivre à $E = -0.7$ V pendant 30, 60, 90, 120 et 180 s.

Les courbes obtenues montrent la présence de trois étapes, indiquant un mécanisme de nucléation-croissance. Après la charge de la double couche à l'interface électrode/électrolyte, la densité de courant augmente très rapidement et passe par une valeur maximale i_{max} pendant un temps t_{max} , ceci est relié à l'adsorption des ions cuivre et la formation des premiers germes du dépôt à la surface de l'électrode. Lorsque le temps augmente ($t > t_{\text{max}}$), le courant décroît progressivement avec le temps en tendant vers un état stationnaire, ceci est dû à la croissance des germes de cuivre ainsi formés. La décroissance du courant obéit au processus de diffusion linéaire décrit par l'équation de Cottrell.

IV.6.4.1. Mécanisme de nucléation et de croissance

La figure IV.33 montre une comparaison entre les résultats expérimentaux et les deux cas limites des modèles théoriques de croissance de la nucléation tridimensionnelle pour la nucléation progressive (ligne pointillée) et instantanée (ligne continue) (équations 3 et 4). Les courbes indiquent clairement que la nucléation du cuivre suit un mécanisme instantané.

Afin de déterminer le type de nucléation, il est nécessaire de mettre les transitoires $i(t)$ sous forme adimensionnelle [16].

Ainsi pour une nucléation instantanée :

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

Et pour une nucléation progressive :

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

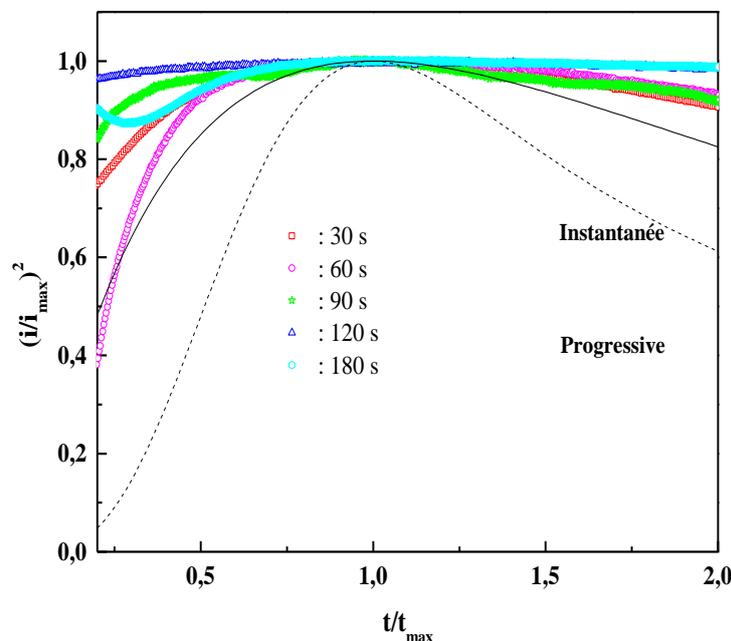


Figure.IV.33. Transitoires du courant normalisés $(i/i_{max})^2$ en fonction de t/t_{max} lors de l'électrodéposition de cuivre sur la surface de polyaniline à différents potentiels appliqués.

IV.6.4.2. Caractérisation morphologique

La figure IV.34 montre une série d'images de MEB obtenues lors de l'électrodéposition de Cu sur PANi/ITO à différents durée de dépôt 30, 60, 90, 120, 180 secondes.

Les MEB images montrent clairement deux morphologies différents l'une de l'autre : une morphologie fibreuse conférée à la polyaniline et une autre morphologie concernant les cristaux de cuivre de morphologie dendritique forme d'étoile dispersés sur la surface du polymère. En effet, ont augmentant la durée de déposition la surface de polyaniline devient plus occupée par les particules de cuivre.

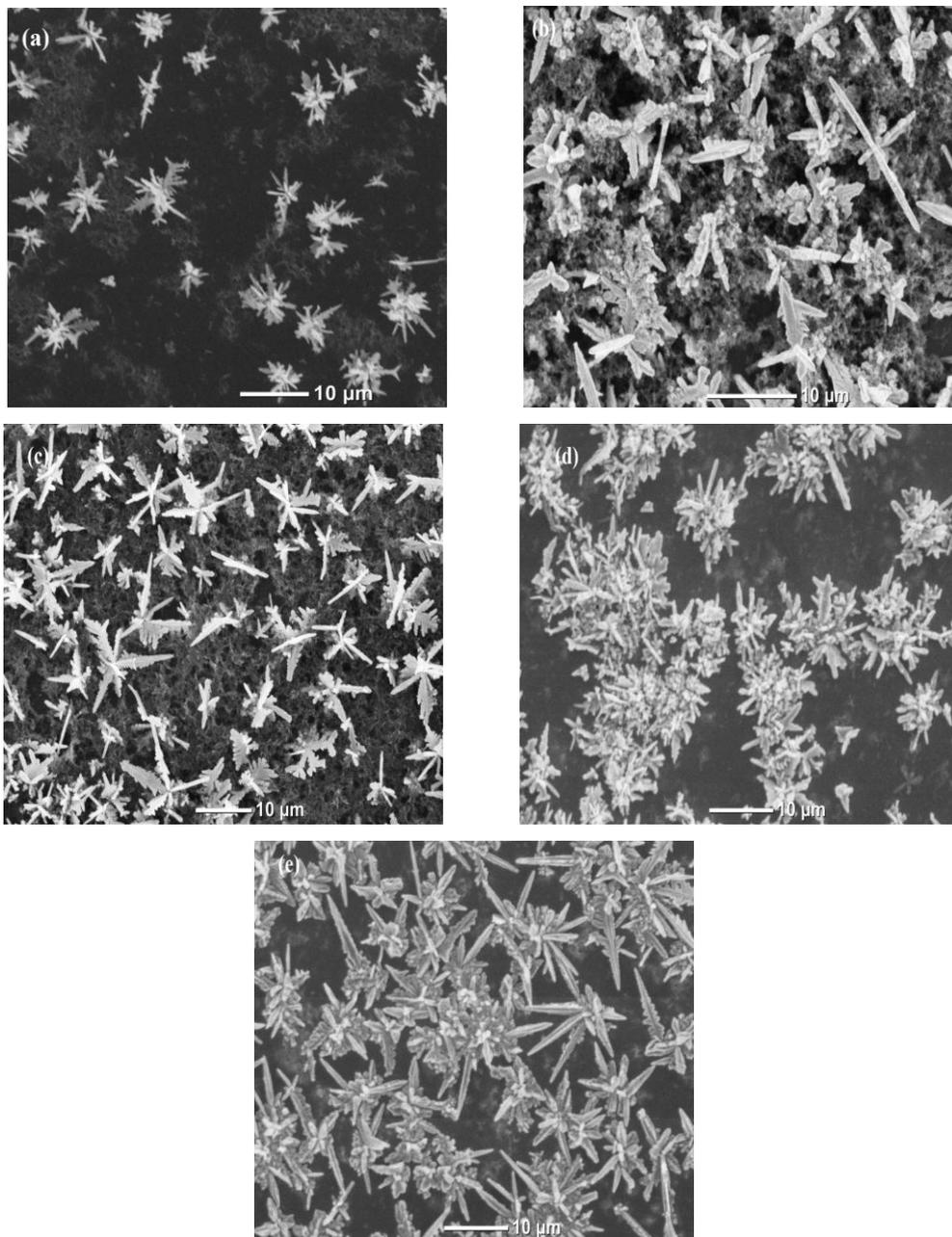


Figure IV.34. Images MEB obtenues après dépôt de cuivre sur PANi pendant : (a) 30 s, (b) 60 s, (c) 90, (d) 120 s et (e) 180 seconde à -0.7 V dans une solution CuSO_4 0.1 M.

IV.6.4.3. Analyses spectrales FTR et UV-visible

Les spectres FTR des films de PANi et Cu-PANi déposés sur plaques d'ITO sont représentés sur la figure IV.35

L'analyse IR avait pour objectif de déterminer la formation du PANi et de son composite. La figure montre les spectres FTIR, dans la plage de 400 à 4000 cm^{-1} . Dans le spectre, les bandes à 1481 et 1551 cm^{-1} montrent une vibration d'élongations caractéristiques $\text{C} = \text{C}$ des noyaux quinoïde et benzoïde, ce qui est en bon accord avec les résultats rapportés [17]. Les pics à 1288 et 882 cm^{-1} peuvent être affectés à la vibration $\text{C}-\text{N}$ de l'amine aromatique secondaire et vibration de flexion hors plan $\text{C}-\text{H}$ aromatique. Le pic à 3462 cm^{-1} peut être attribué au mode d'étirement $\text{N}-\text{H}$. La vibration de flexion dans le plan du $\text{C}-\text{H}$ est observée à environ 1132 cm^{-1} qui s'est formée pendant la protonation [18].

D'après les spectres (figure. IV.35), l'incorporation de cuivre dans le polymère entraîne un petit décalage de certains pics de PANi, à savoir les modes d'étirement quinoïde, benzoïde et $\text{N}-\text{H}$. Cela ressort également que l'incorporation de particules à la surface de PANi provoque certaines modifications observables dans le spectre du composite. Le spectrographe infrarouge confirme la présence ainsi que l'interaction entre les chaînes polymères avec les particules de Cu.

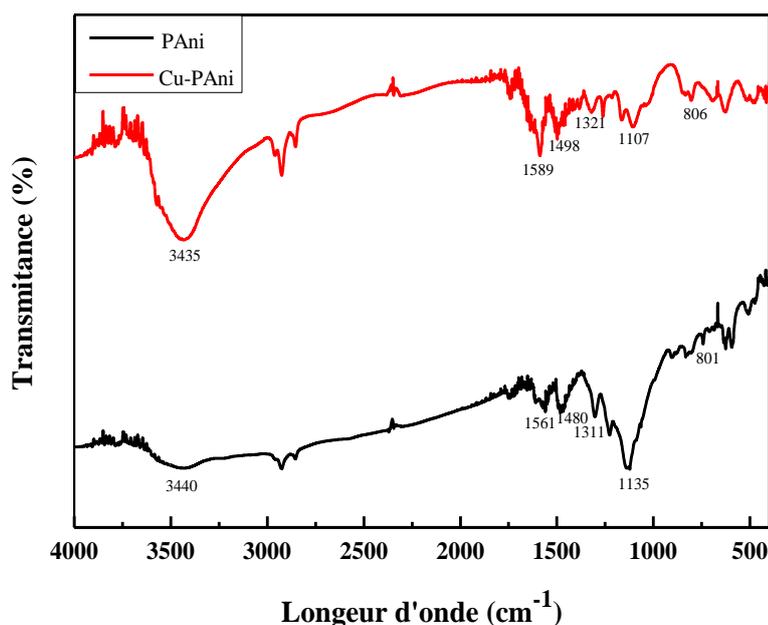


Figure.IV.35. Spectres d'absorption IR de PANi/ITO et du composite Cu-PANi/ITO.

Les films de PANi et leur composites Cu-PANi ont été également caractérisés par spectrométrie UV-visible (Figure IV.36). Trois pics d'absorption à 347-366 nm, 442-434 nm et 922-969, pour Cu-PANi et PANi respectivement qui sont attribuée à la transition de l'électron du plus haut Orbital moléculaire occupé (HOMO) à l'orbital moléculaire inoccupé le plus bas (LUMO) qui est lié à la transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$. Nous avons également observé deux pics d'absorption à environ 442-434 et 922-969 nm attribués aux transitions de bande polaron et bipolaron pour la polyaniline. L'absorption par résonance plasmonique de surface des particules de Cu est d'environ 560 nm et n'a pas été trouvée dans l'absorption optique dans le composites Cu -PANi. La raison en est que la teneur en Cu est faible et que la PANi a une forte absorption à 969 nm qui chevauche l'absorption de plasmons de surface des nanoparticules de Cu [5]. On peut aussi observer un décalage des pics qui confirme l'interaction de Cu avec les sites imine de la polyaniline.

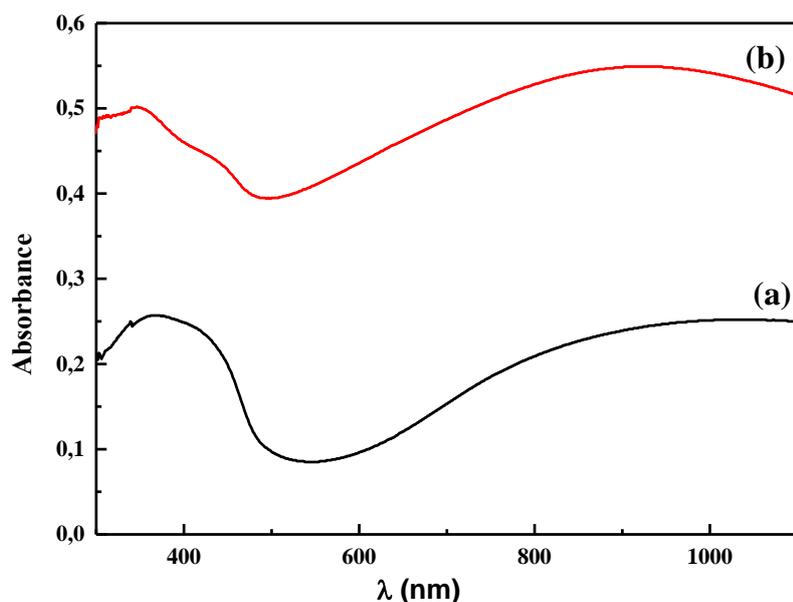


Figure IV.36. Spectres UV-visible des films de (a) PANi et (b) Cu-PANi

IV.6.4.4. Mesure de la conductivité

Nous avons appelé à la méthode quatre pointes pour la polyaniline et leur composite Cu-PANi les résultats sont reportées au tableau IV.6. En comparaison avec la conductivité de la polyaniline avant et après déposition des particules de cuivre, nous constatons une modification de la conductivité. Cela indique que l'insertion des particules de cuivre améliore la conductivité de film polymère.

Tableau IV.6 : conductivité des films PAni/ITO et Cu-PAni/ITO

Matériaux	σ (S/cm)
PAni	$4,56.10^{-4}$
Cu-PAni	$2.5.10^{-3}$

IV.7. Conclusion

Les résultats de cette partie concernant l'insertion par mode potentiostatique des particules de cuivre dans la matrice de la polyaniline montrent que type de nucléation intervenant au cours de l'électrodéposition est instantané, et que le potentiel de déposition a un grand effet sur la taille et la morphologie des particules de cuivre. L'incorporation de cuivre améliore de manière significative la conductivité de la polyaniline. En plus, en augmentant la durée de déposition la surface de polyaniline devient plus occupée par les particules de cuivre.

Références

- [1] Z. Su, W. Tao, K. Jinqing, Effect of Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , or Zn^{2+} on properties of polyaniline nanoparticles, *J. Appl. Polym. Sci*, 106 (2007) 652–658.
- [2] Y. Tan, Y. Zhang, J. Kan, Synthesis and properties on polyaniline in the presence of nickel chloride, *Express Polym. Lett.* 3 (2009) 333–339.
- [3] H. Xu, J. Li, Z. Peng, J. Zhuang, J. Zhang, Investigation of polyaniline films doped with Ni^{2+} as the electrode material for electrochemical supercapacitors, *Electrochim. Acta* 90 (2013) 393–399.
- [4] E.T. Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan, Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states, *Prog. Polym. Sci.* 23 (1998) 277–324.
- [5] H. Xu, J. Zhang, Y. Chen, H. Lu, J. Zhuang, Electrochemical polymerization of polyaniline doped with Cu^{2+} as the electrode material for electrochemical supercapacitors, *R. Soc. Chem*, 4 (2014) 5547–5552.
- [6] J.Y. Lin, W.Y. Wang, Y.T. Lin, Characterization of polyaniline counter electrodes for dye-sensitized solar cells, *Surf. Coat. Technol.*, 231 (2013) 171–175.
- [7] D.E. Stilwell, S.M. Park, Electrochemistry of conductive polymers: II. Electrochemical studies on growth properties of polyaniline, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 2254–2262.
- [8] B. Yan, J. Yang, Y. Li, Y. Cao, Electrochemical adsorption of hydrogen and various ions on polyaniline film. Reactions concerning the first pair of cyclic voltammetric peaks, *Synth. Met.*, 44 (1991) 189–197.
- [9] R.L. Hand, R.F. Nelson, Anodic oxidation pathways of N-alkylanilines, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 850–860.
- [10] Y.B. Shim, M.S. Won, S.M. Park, Electrochemistry of conductive polymers VIII: In situ spectroelectrochemical studies of polyaniline growth mechanisms, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 538–544.
- [11] D. Grujicic, B. Pesic, Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 2901–2912.
- [12] M. R. Majidi, Z. K. Asadpour, B. Hafezi, Reaction and nucleation mechanisms of copper electrodeposition on disposable pencil graphite electrode, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 1119–1126.
- [13] B. Im, S. Kim, Nucleation and growth of Cu electrodeposited directly on W diffusion barrier in neutral electrolyte, *Electrochim. Acta*, 130 (2014) 52–59.

Chapitre IV : Elaboration et Caractérisation de matériaux composites polyaniline – métaux de transition

- [14] D. K. Sarkar, X. J. Zhou, A. Tannous, K. T. Leung, Growth mechanisms of copper nanocrystals on thin polypyrrole films by electrochemistry, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 2879-2881.
- [15] E. Kang, Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states, *Prog. Polym. Sci*, 23 (1998) 277–324.
- [16] B. Scharifker, G. Hills, Theoretical and experimental studies of multiple nucleation, *Electrochim. Acta*, 28 (1983) 879.
- [17] A. Liu, L. H. Bac, J.C. Kim, L. Liu, Preparation and characterization of polyaniline-copper composites by electrical explosion of wire, *J. Nanosci. Nanotechnol*, 12 (2012) 6031–6035
- [18] C. M. Correa, R. Faez, M. A. Bizeto, F. F. Camilo, One-pot synthesis of a polyaniline–silver nanocomposite prepared in ionic liquid, *RSC Adv*, 2 (2012) 3088-3093.

Chapitre V :

*Application des électrodes
modifiées pour la détection
du glucose*

Chapitre V : Application des électrodes modifiées pour la détection du glucose

Le glucose appartient au groupe des glucides qui sont des composés naturels très répandus chez tous les êtres vivants, soit comme éléments de structure, de réserves énergétiques ou comme composants de métabolites fondamentaux. On le trouve à l'état naturel dans les fruits, les plantes, le miel, le sang.

Pour un malade diabétique, des mesures régulières de la glycémie est très importantes. Pour cela deux solutions sont envisageables : la première est basée sur l'oxydation du glucose par des enzymes (oxydation biochimique) et la seconde fait intervenir l'électrooxydation du glucose sur des électrodes appropriées, parmi ces électrodes les polymères conjugués fonctionnalisés par l'insertion de particules métalliques de métaux de transition tels que le nickel et le cuivre dans sa matrice. Le présent chapitre décrit l'étude électrochimique des propriétés électrocatalytiques des électrodes élaborées pour la détection du glucose.

V.1. Détermination électrochimique de glucose

V.1.1. L'activité électrochimique de Ni-PAni/ITO

La figure V.1 montre les résultats des voltamogrammes cycliques consécutifs de la stabilité de l'électrode Ni-PAni/ITO dans une solution de NaOH 0,1 M enregistrée à une vitesse de balayage de 15 mVs^{-1} pendant 10 cycles. Le premier balayage de potentiel positif révèle une caractéristique similaire à celle du Ni pur [1]. Ensuite, les courants de pic d'oxydation augmentent à mesure que le nombre de cycles augmente ce qui indique l'augmentation des sites d'activation. On constate aussi que les potentiels de pic d'oxydation se déplacent vers les valeurs de positivité et le pic de réduction vers les valeurs de potentiel négatif puis une réponse voltampérométrique stable était obtenue lorsque le nombre de cycles a augmenté à 10 cycles, impliquant que les particules Ni ont été modifiées électrochimiquement de manière stable sur l'électrode PAni/ITO.

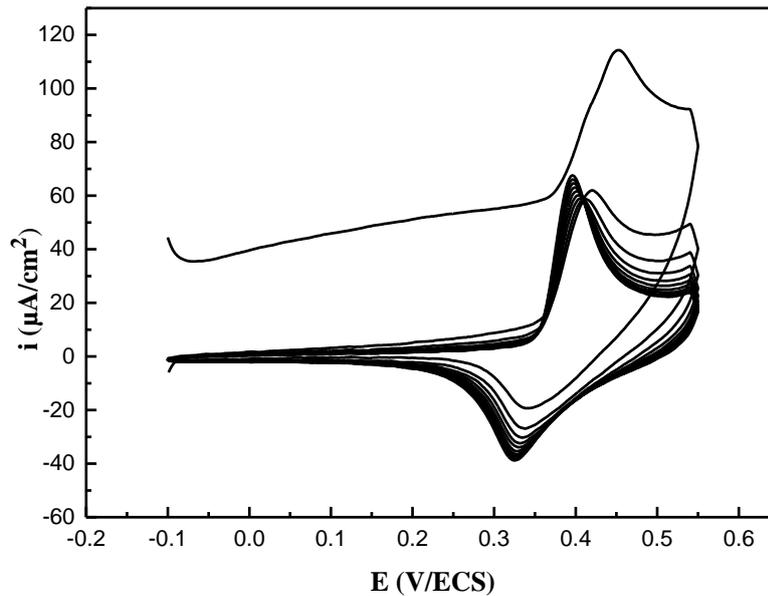


Figure V.1. Voltammogrammes cycliques de Ni-PAni /ITO dans une solution de NaOH 0,1 M, $V_b= 15$ mVs⁻¹ pendant 10 cycles

La figure V.2 (a) montre une série de CV sur une électrode modifiée par Ni-PAni dans NaOH 0,1 M en tant qu'électrolyte support à différentes vitesses de balayage dans la plage de 5 mv s⁻¹ à 700 mv s⁻¹. Nous observons que la densité de courant augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage. La figure V.2 (b) montre le tracé du pic d'oxydation en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. On constate que l'augmentation de l'intensité du pic d'oxydation et de réduction varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage, ce qui suggère que les réactions se produisant sur l'électrode modifiée étaient réversibles. Ce résultat suggère également que le phénomène de transfert de masse dans la région à double couche des électrodes est principalement un processus électrochimique contrôlé par diffusion, ce qui est idéal pour la détection du glucose. Ceci est attribué, selon certains auteurs [2]

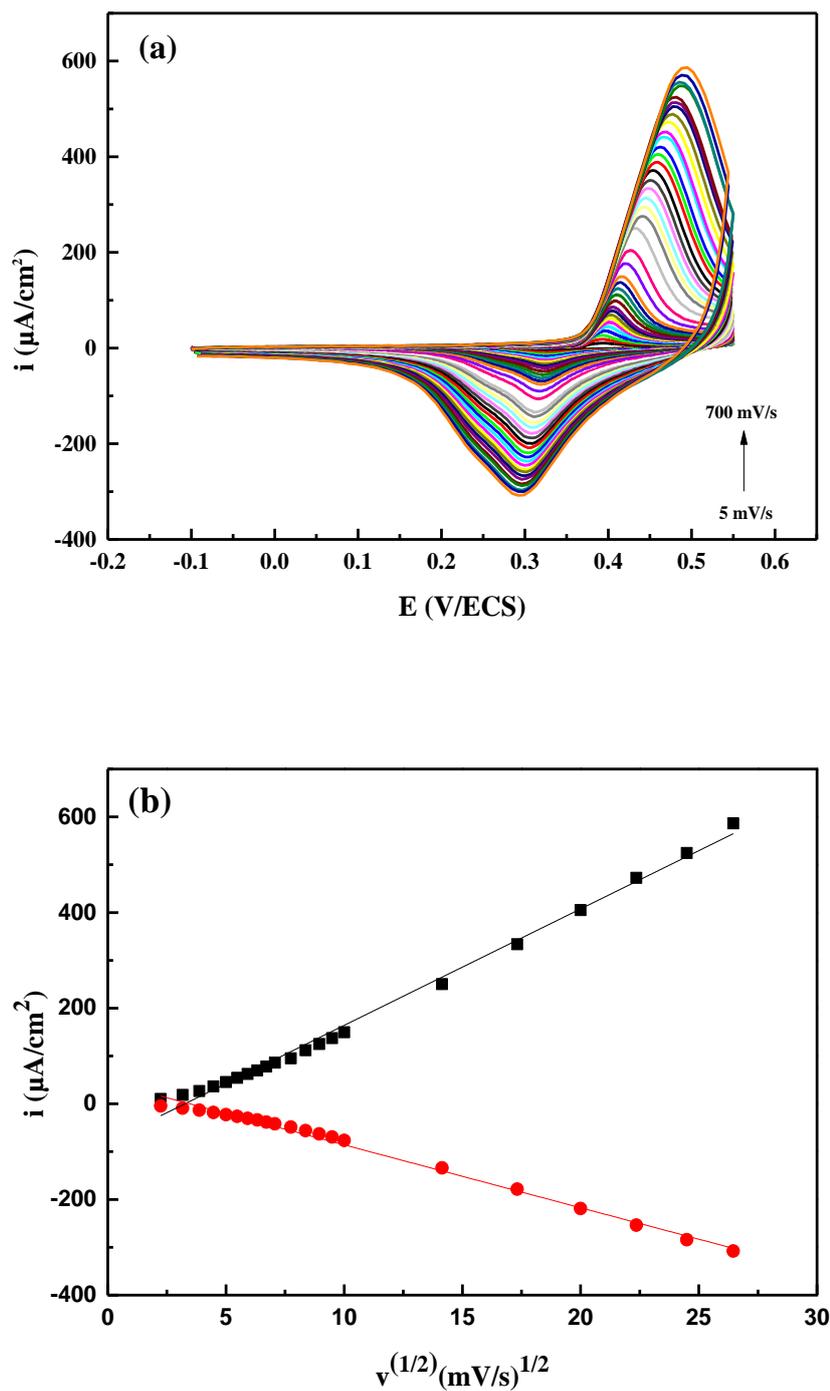


Figure V.2. (a) Courbes de voltamétrie cyclique tracées sur l'électrode Ni-PAni/ITO à différentes vitesses de balayage (v) dans une solution NaOH 0.1M. (b) Variation de l'intensité du pic d'oxydation et de réduction en fonction de la racine carrée v .

V.1.2. Comportement de l'électrode Ni-PAni/ITO en présence de glucose

La figure V.3 présente les Voltamogrammes cycliques enregistrés sur l'électrode Ni-PAni/ITO dans une solution 0,1M de NaOH en présence et en absence de glucose. Afin de tester l'activité électrocatalytique de l'électrode Ni-PAni/ITO, les voltamogrammes cycliques ont été obtenus en l'absence et en présence de glucose. En absence de glucose (courbe a), on peut observer un couple de pics redox bien comportés pour le Ni. Lors de l'ajout de 1 mM de glucose dans NaOH 0.1 M, il y a une importante augmentation du courant de pointe anodique (courbe b) et une diminution de courant cathodique. Cela indique que l'électrode Ni-PAni/ITO catalyse l'oxydation du glucose. Comme indiqué dans les littératures [3, 4], l'oxydation du glucose en glucolactone a été catalysée par le couple redox Ni (III) / (II) selon les réactions suivantes :

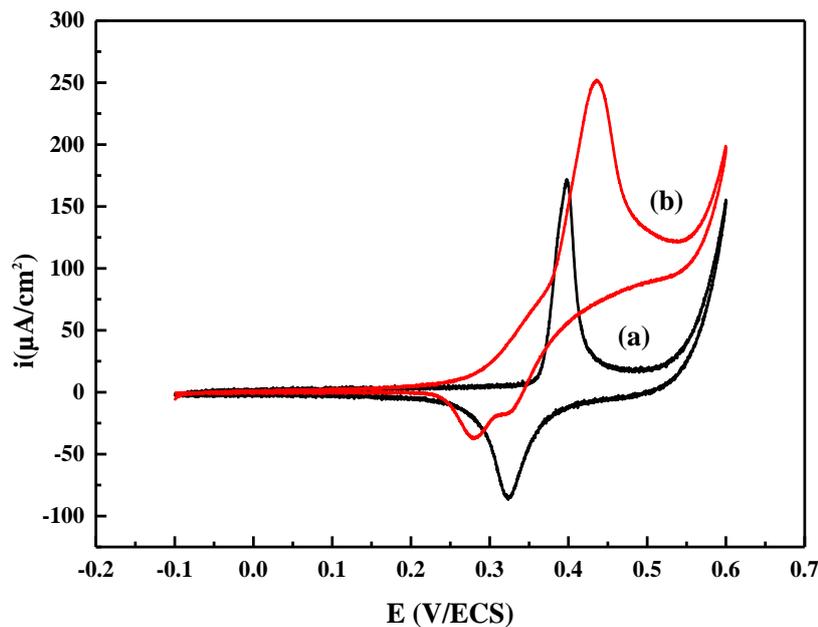


Figure V.3. Courbe de voltamétrie cyclique enregistrée sur l'électrode Ni-PAni/ITO dans une solution de 0,1 M NaOH en absence (a) et en présence (b) du glucose.

V.1. 3. Effet de l'épaisseur de la couche de polyaniline déposée

Pour optimiser les performances analytiques de l'électrode modifiée Ni-PAni, l'effet de l'épaisseur du film de PAni sur l'activité électrocatalytique de l'électrode modifiée sur l'oxydation du glucose a été étudiée. La figure V.4 montre les voltammogrammes cycliques enregistrés dans 0,1 M de NaOH en présence de 1 mM de glucose.

On peut voir sur cette figure un couple redox a été observée sur le Ni-PAni/ITO lorsque le potentiel a été cyclé entre -0,1 et 0,7 V, ce qui était lié à l'oxydation de Ni (II) en Ni (III) et réduction de Ni (III) en Ni (II). Nous pouvons également voir que la densité de courant d'oxydation a diminué de manière évidente à mesure que l'épaisseur de film polymère augmente. Cela peut s'expliquer par la diminution de la surface effective des électrodes modifiées obtenues à un temps d'électrodéposition plus long de la polyaniline.

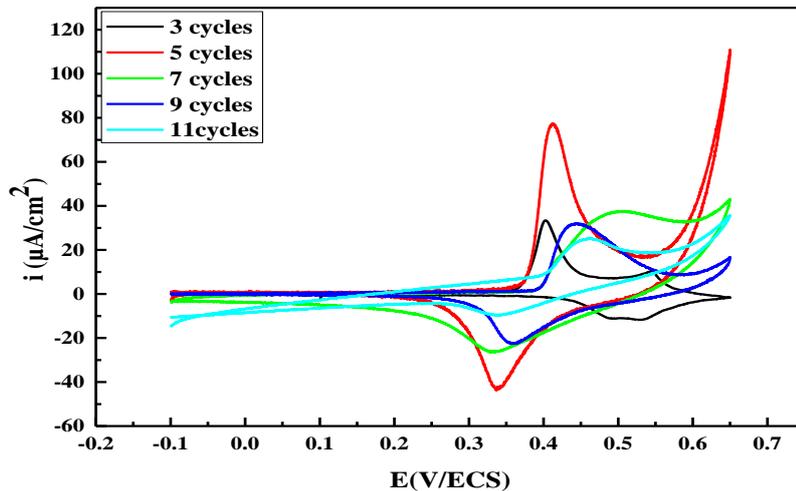


Figure V.4. Courbes de voltammétrie cyclique enregistrées sur trois électrodes Ni-PAni/ITO préparées à différents nombres de cycle de polyaniline : 3, 5, 7, 9 et 11cycles. Milieu : NaOH 0,1 M, contenant 1mM glucose.

Dans les expériences suivantes, des électrodes modifiées Ni-PAni/ITO préparées à une épaisseur de 0.1 µm par électrodéposition ont été utilisées.

V.1.4. Caractérisation morphologique

Les images MEB présentées sur la figure V.5 montrent clairement que l'épaisseur de film polyaniline a un effet sur la distribution des particules de nickel. A des faibles épaisseurs On constate la présence de particules de nickel de forme sphérique avec des tailles différentes dispersées de manière homogène sur toute la surface de la polyaniline. Pour des épaisseurs plus élevé on ne voit pas clairement la distribution et la taille des particules de nickel.

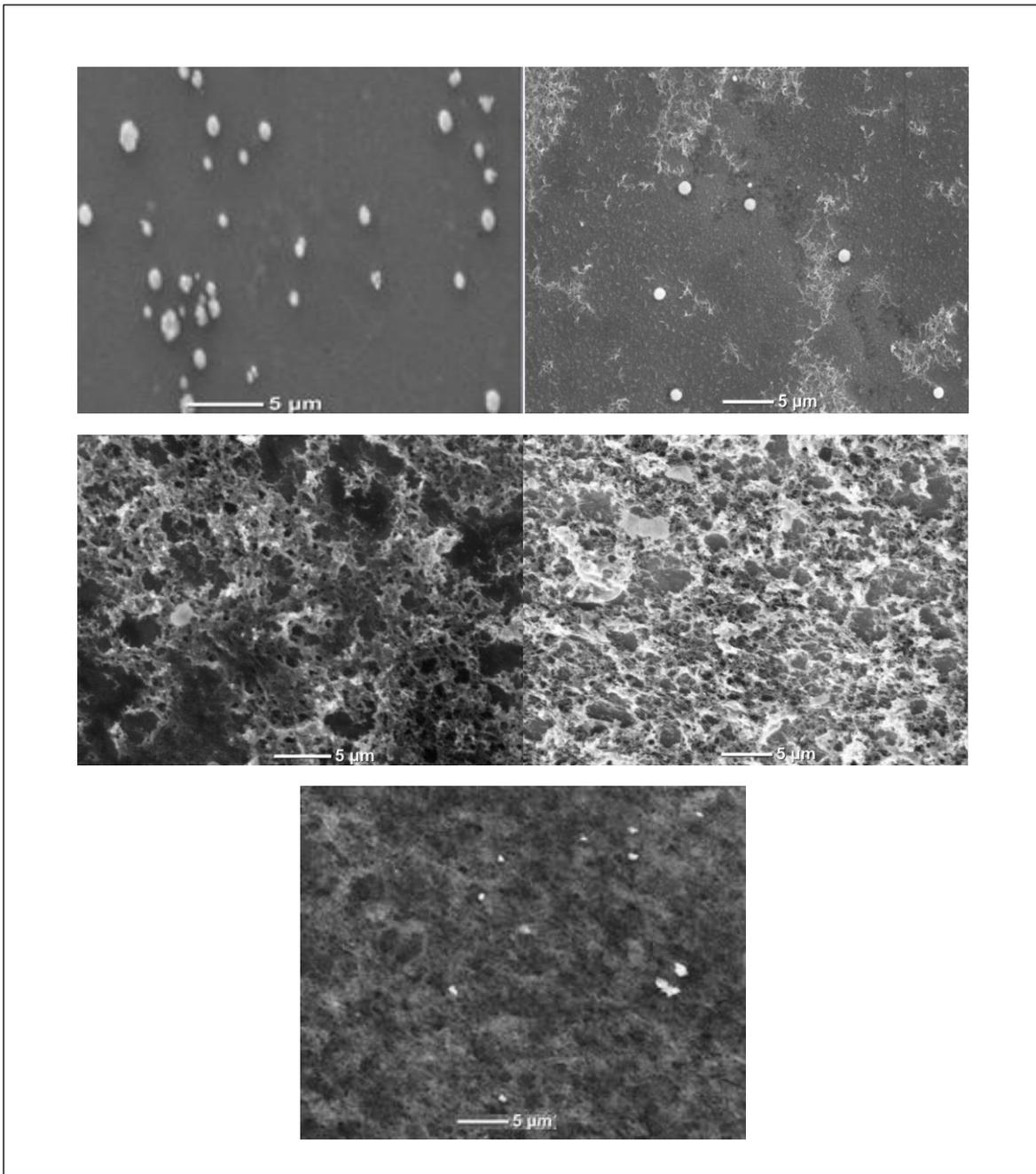


Figure V.5. Images MEB d'insertion des particules de Nickel sur différentes épaisseurs de polyaniline

V.1.5. L'influence du temps d'électrodéposition

Comme le Ni est le facteur clé de la détection du glucose, il est nécessaire d'optimiser l'influence du temps d'électrodéposition du nickel sur l'activité électrocatalytique de l'électrode Ni-PAni/ITO vis-à-vis de l'oxydation du glucose. La figure V.6 montre les courbes de voltamétrie cyclique enregistrées dans une solution aqueuse NaOH 0,1 M contenant 1 mM de glucose sur quatre électrodes Ni-PAni/ITO préparées à différents temps de déposition, à savoir 60, 90, 120 et 180 s.

A la lumière de ces voltamogrammes, la meilleure électrode accommodée pour l'oxydation de glucose est celle préparée avec un temps d'électrodéposition de 60 s pour laquelle la densité de courant d'oxydation est la plus élevée. On constate également que l'activité de l'électrode diminue de manière significative avec l'augmentation de la durée d'électrodéposition. Ce résultat est similaire avec ce qui est trouvé avec d'autres auteurs [5].

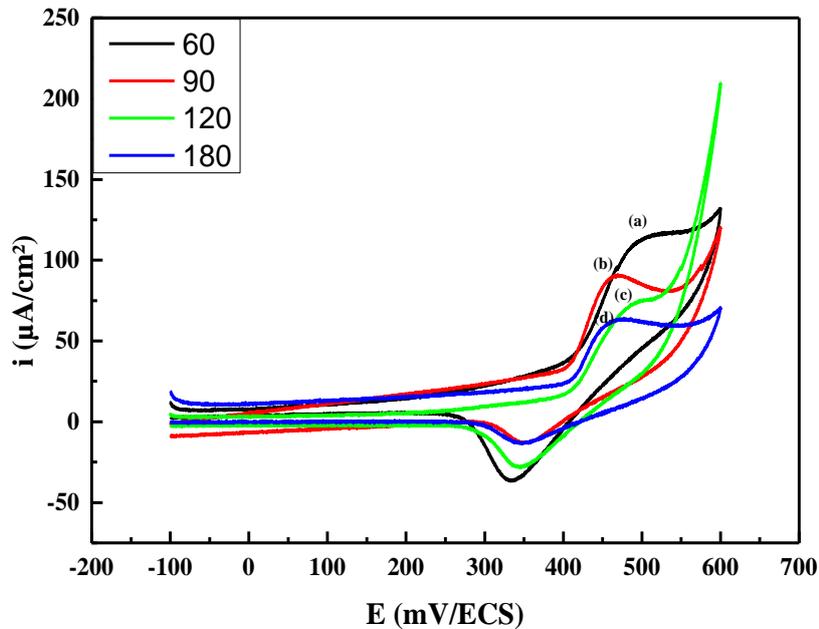


Figure V.6. Courbes de voltamétrie cyclique enregistrées sur quatre électrodes Ni-PAni/ITO préparées avec différentes durées d'électrodéposition du nickel : 60, 90, 120 et 180 s en milieu 0,1 M NaOH contenant 1 mM de glucose.

V.1.6. Réponse électrochimique de l'électrode Ni-PAni/ITO et courbe de calibration

10La figure V.7 (a) montre les voltamogrammes cycliques enregistrés sur l'électrode Ni-PAni/ITO dans une solution NaOH en présence de différentes concentrations du glucose. La vitesse

Chapitre V : Application des électrodes modifiées pour la détection du glucose

de balayage de potentiel est 15 mV/s. On constate que l'intensité du pic d'oxydation augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration du glucose puis diminue pour une concentration de 11mM à cause de la saturation de l'électrode. Ceci indique un processus d'oxydation électrocatalytique typique. La courbe de calibration correspondante est présentée dans la figure V.7(b).

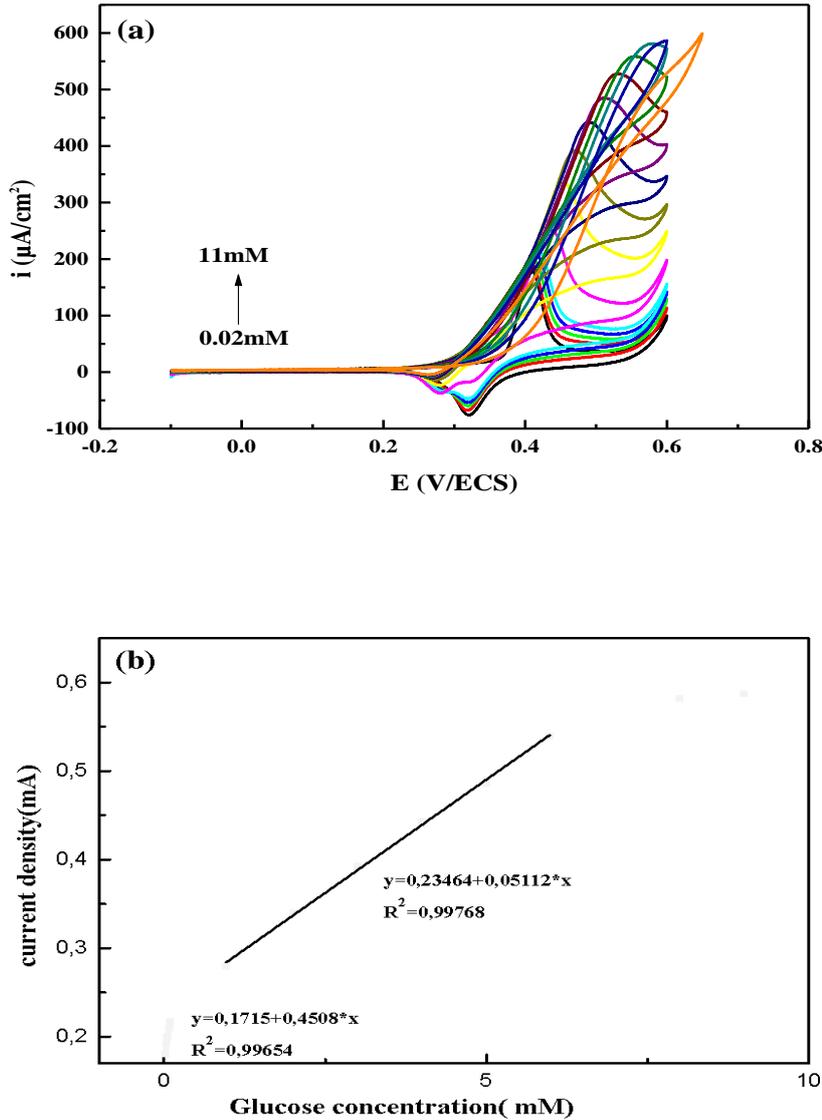


Figure V.7. (a) Variation de la réponse de l'électrode Ni-PAni/ ITO suite à l'injection successive de différentes concentrations du glucose dans une solution 0,1 M NaOH. (b) Courbe de calibration de la réponse du capteur.

Chapitre V : Application des électrodes modifiées pour la détection du glucose

On peut constater que le signal de réponse au niveau de l'électrode augmente constamment en augmentant la concentration en glucose dans la solution. La densité de courant d'oxydation montre une bonne linéarité avec la concentration en glucose dans les plages de 0,02-0.1 mM et de 1-8 mM avec des coefficients de corrélation élevés ($R^2 = 0,99$). La limite de détection de l'électrode est de 0,01 mM. La sensibilité de ce capteur est approximativement de 171,5 $\mu\text{A}/(\text{mM cm}^2)$.

Comme le montre le tableau V.1, les performances analytiques de notre électrode sont comparables avec celles obtenues dans d'autres travaux récents reportés pour la détection du glucose.

Tableau V.1. Comparaison des performances analytiques du capteur Ni-PAni/ITO avec celles d'autres matériaux utilisés pour la détermination du glucose.

Matériau d'électrode	Limite de détection (μM)	Sensibilité ($\mu\text{A}/\text{mMcm}^2$)	Domaine de linéarité (mM)	Ref
RGO-Ni(OH) ₂	0.6	11.43	0.00313-3.05	[6]
NiO-Graphen	5	-	0.02-10	[7]
RGO-Ni NPs	5	-	0.0002-2.1	[8]
Ni-MWCNTs	0.89	67.2	0.003-17.5	[9]
Ni-PAni/ITO	10	171.5	0.02-0.1	Ce travail

V.1.7. Influence de la vitesse de balayage sur l'oxydation du glucose

Nous avons aussi suivi l'influence de la vitesse de balayage sur le courant de l'oxydation de glucose. Comme le montre La figure V.8(a) montre les courbes de voltamétrie cyclique relatives à l'oxydation de glucose sur l'électrode Ni-PAni/ITO avec différentes vitesses de balayage.

En augmentant la vitesse de balayage, on constate que l'intensité du pic d'oxydation augmente avec un déplacement du potentiel d'oxydation vers des valeurs plus positives. La figure V.8(b) montre le tracé du pic d'oxydation en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. On constate que l'augmentation de l'intensité du pic d'oxydation varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage, déterminant que la réaction d'oxydation de glucose sur la surface de l'électrode Ni-PAni/ITO est contrôlée par un processus de diffusion.

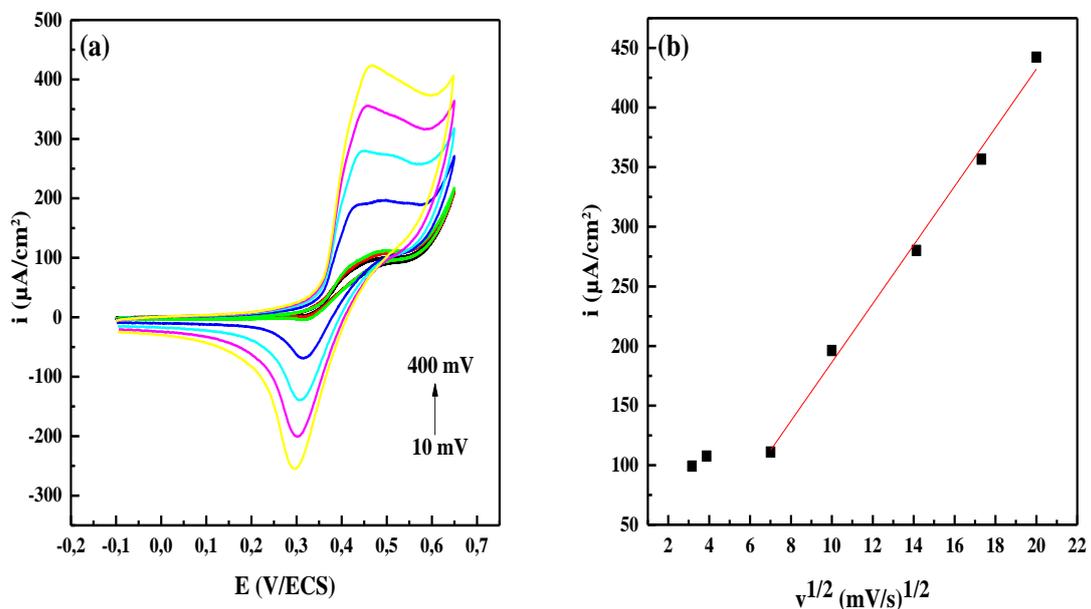


Figure V.8. (a) Courbes de voltamétrie cyclique tracées sur l'électrode Ni-PAni/ITO à différentes vitesses de balayage (v) dans une solution de 0.1 M NaOH contenant 1 mM de glucose. (b) Variation de l'intensité du pic d'oxydation de glucose en fonction de la racine carrée de v .

V.1.8. Réponse de l'électrode Ni-PAni/ITO en présence d'interférents

L'effet de certains analytes qui peuvent interférer avec la réponse du capteur vis-à-vis de l'oxydation de glucose, tels que l'acide ascorbique (AA), le saccharose (Sac), le KCl et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), a été étudié. Pour cela, nous avons utilisé la technique de chronoampérométrie en imposant un potentiel anodique de 0,45 V sur l'électrode Ni-PAni/ITO dans la solution 0,1 M NaOH, dans laquelle nous avons, ensuite, injecté successivement des concentrations de 1mM de glucose et 0.1mM des interférents ascorbique sur l'électrode Ni-PAni/ITO. La figure V.9 présente la courbe $i = f(t)$ obtenue.

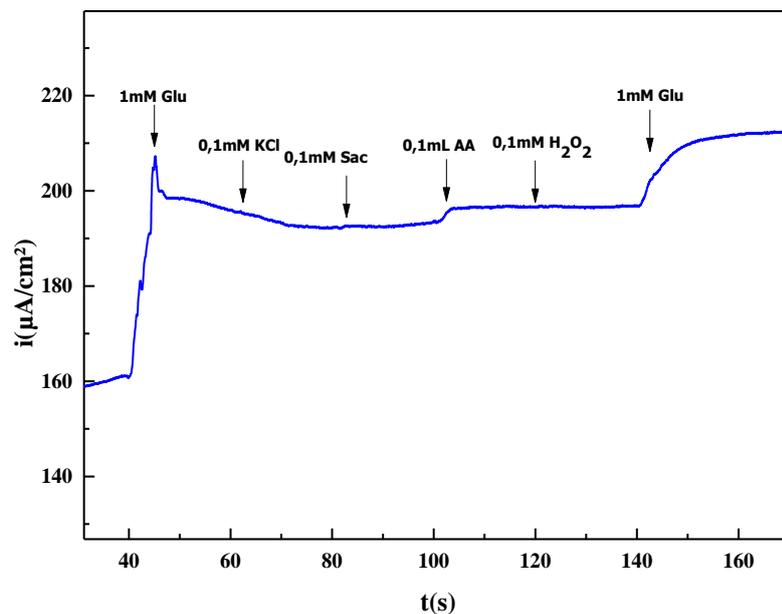


Figure V.9. Réponse ampérométrique de l'électrode Ni-PAni/ITO dans une solution 0,1 M NaOH avec des injections successives des analytes : Glc, KCl, Sac, AA et H_2O_2 .

D'après cette figure, on peut constater que le KCl, le saccharose, l'acide ascorbique et le peroxyde d'hydrogène ne manifestent aucune réponse électrochimique au potentiel imposé, on peut donc dire que la présence de ces interférents n'affecte pas la réponse de l'électrode vis-à-vis de l'oxydation de glucose. Ce résultat montre que l'électrode Ni-PAni/ITO a une bonne sélectivité pour la détection de glucose.

V.2. Comportement électrochimique de l'électrode modifiée Cu-PAni/ITO vis-à-vis de l'oxydation du glucose

V.2.1. Détermination électrochimique du glucose sur électrode Cu-PAni/ITO

Avant d'utiliser l'électrode modifiée pour la détection du glucose, les propriétés électrochimiques des composites ont été étudiées. La figure V.10 montre les voltamogrammes cycliques de PAni/ITO, Cu/ITO et Cu-PAni/ITO mesurés dans une solution aqueuse à 0,1 M de NaOH.

On constate que dans le cas de PAni, aucun courant n'a été observé dans la plage du potentiel appliqué, ce qui indique qu'aucun processus d'oxydo-réduction n'a eu lieu à la surface de l'électrode puisque PAni est déprotoné en solution alcaline [10]. Avec le Cu intégré, le courant d'oxydation électrochimique augmente. Le courant devient plus important dans le cas de Cu-PAni/ITO que dans celui de Cu/ITO, suggérant une sensibilité potentiellement élevée lorsqu'il est utilisé comme capteur [11].

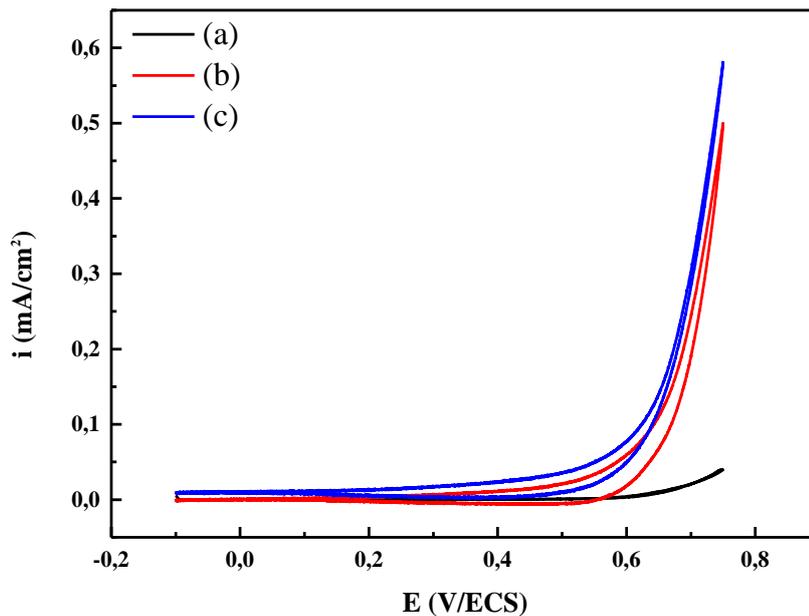


Figure V.10. Voltamogrammes cycliques de (a) PAni / ITO, (b) Cu / ITO et (c) Cu-PAni / ITO dans une solution de 0,1 M NaOH.

V.2.2. Oxydation électrocatalytique du glucose

La figure V.11 montre les courbes voltamétriques cycliques de l'électrode Cu-PAni / ITO en l'absence et en présence de glucose. En l'absence de glucose, aucun courant évident n'était observé dans la plage du potentiel appliqué, ce qui indique qu'aucun processus d'oxydoréduction ne s'était produit à la surface de l'électrode. Avec l'addition de glucose 0,1 mM dans l'électrolyte, une augmentation de la densité de courant anodique a été observée au potentiel de 0,45 V, ce qui est associé à l'oxydation du glucose sur l'électrode modifiée.

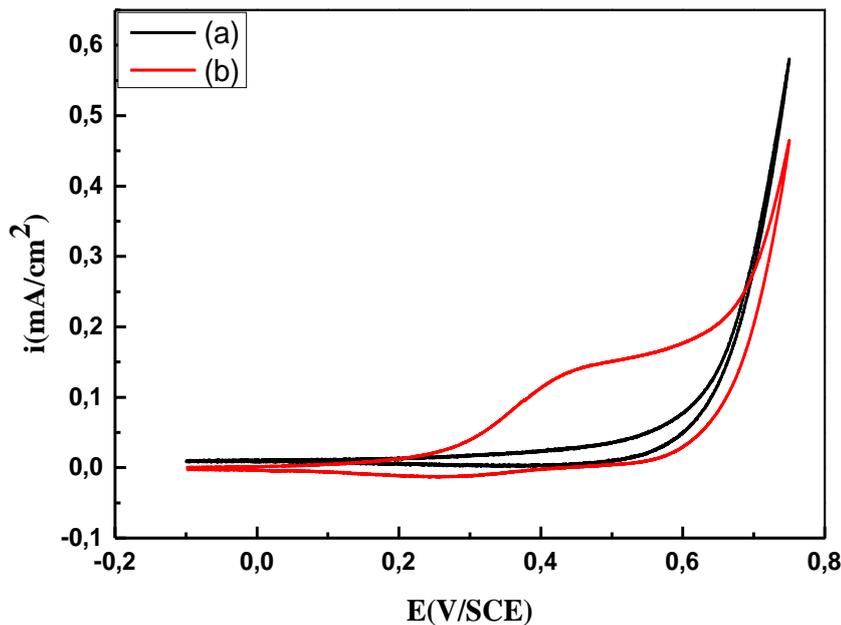


Figure V.11. Voltamogramme cyclique de Cu-PAni/ITO dans une solution de NaOH à 0,1 M (a) en absence et (b) en présence de 0,1 mM de glucose.

V.2.3. Oxydation électrocatalytique du glucose sur différentes électrodes préparées

La figure V.12 représente des voltamogrammes cycliques de PAni / ITO, Cu / ITO et Cu-PAni / ITO enregistrés en présence de glucose 0,1 mM dans une solution de 0,1 M NaOH. On peut constater qu'aucun pic n'a été marqué sur PAni, ce qui confirme l'inactivité de cette électrode vis-à-vis de l'oxydation du glucose dans la plage de potentiel appliquée. Le voltamogramme cyclique relatif à l'électrode Cu / ITO obtenu par électrodéposition directe du cuivre à la surface de l'ITO montre une augmentation notable du courant anodique à 0,39 V correspondant à l'oxydation du glucose. Dans les mêmes conditions, un processus d'oxydation bien défini avec une densité de courant supérieure à celle de l'électrode Cu / ITO située à 0,45V .Cu (III) joue le rôle de médiateur pour le déplacement des électrons à activité catalytique.

Chapitre V : Application des électrodes modifiées pour la détection du glucose

Le processus d'électrooxydation du glucose en gluconolactone [12-14] pourrait être illustré par les réactions suivantes caractérisant le voltammogramme cyclique enregistré sur Cu-PAni/ITO :

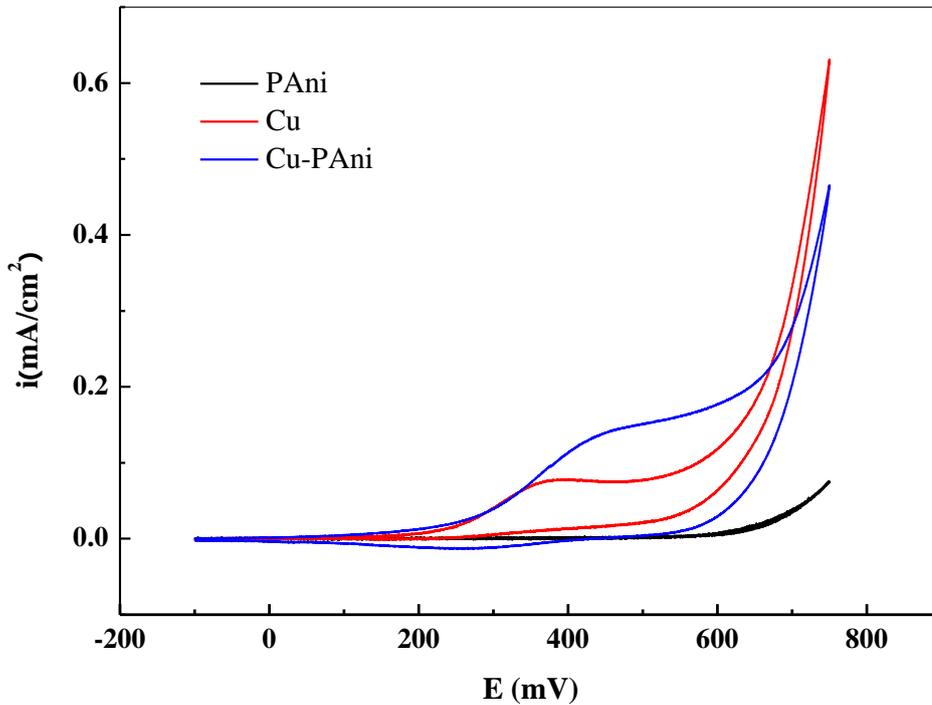
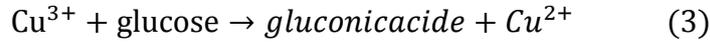
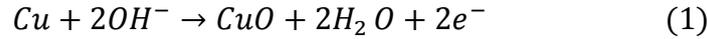


Figure V.12. Voltammogrammes cycliques de glucose 0,1 mM enregistrés aux électrodes PAni/ITO, Cu/ITO et Cu-PAni/ITO dans NaOH 0,1 M. vitesse de balayage = 15 mV/s.

V.2.4. Détermination ampérométrique du glucose sur un film composite Cu-PAni/ITO

L'électrode modifiée a également été utilisée pour étudier leurs réponses actuelles à l'injection séquentielle de glucose dans une solution aqueuse de NaOH 0,1 M à un potentiel appliqué de 0,45 V.

La réponse ampérométrique est illustrée à la figure V.13. Il est à noter que le courant augmente avec la concentration du glucose injecté qui suggère leurs bonnes performances électrocatalytiques avec des propriétés de transport de masse rapide et de transfert d'électrons. Le temps de réponse moyen de notre capteur était de 4 secondes. La relation entre le courant catalytique et la concentration en glucose est illustrée à la figure V.13 (b). La réponse du courant variait linéairement avec la concentration en glucose de 20 μM à 0,1mM avec une équation de régression de $y = 0,00414 * X + 0,07853$ (x: concentration: μM , y: courant: mA cm^{-2}) et un coefficient de corrélation de $R^2 = 0,99995$.

Chapitre V : Application des électrodes modifiées pour la détection du glucose

La sensibilité calculée à partir de la courbe d'étalonnage (Fig. V.13 b) est de $4140 \mu\text{A}/\text{mM cm}^2$ et la concentration de glucose la plus basse détectable dans nos expériences est de $5 \mu\text{M}$ à un rapport signal sur bruit de 3. Le tableau V.2 présente les performances analytiques des électrodes proposées sont comparables à celles obtenues par d'autres travaux précédemment rapportés pour la détermination du glucose.

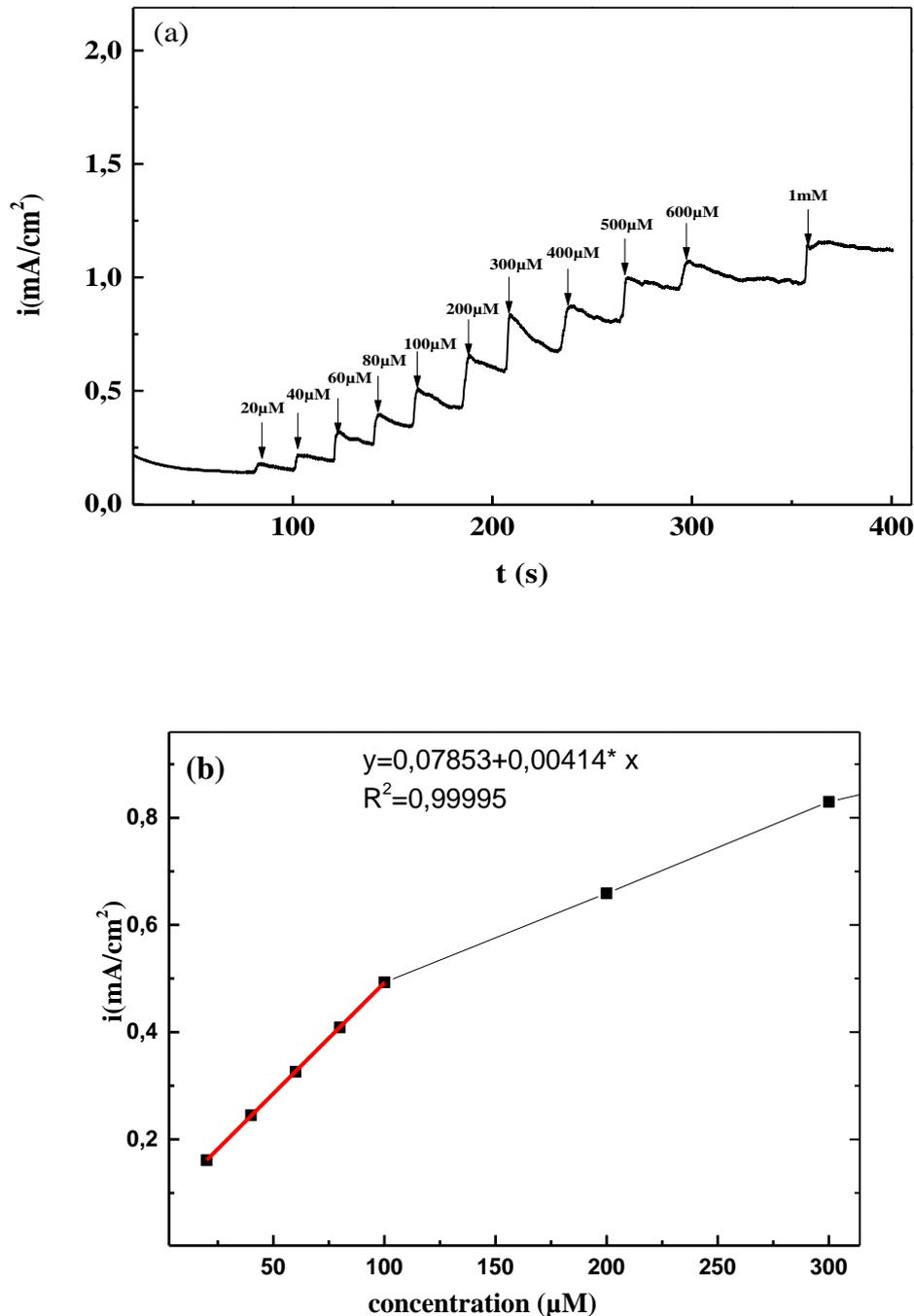


Figure V.13. Réponse ampérométrique de l'électrode modifiée Cu-PAni/ITO à l'addition successive de glucose à un potentiel appliqué de $-0,45\text{V}$ (a). (b) Courbe d'étalonnage de l'électrode Cu-PAni/ITO en fonction de la concentration en glucose

Chapitre V : Application des électrodes modifiées pour la détection du glucose

Tableau V.2. Comparaison des performances analytiques du capteur Cu-PAni/ITO avec celles d'autres matériaux utilisés pour la détermination du glucose.

Matériau d'électrode	Electrolyte	Limite de détection (μM)	Sensibilité ($\mu\text{A}/\text{mMcm}^2$)	Domaine de linéarité (mM)	Ref
CuNPS/PAni/graphen	0.1M NaOH	0.27	150	0.001-3.7	[11]
Cu/PAni	0.1M NaOH	9.36	61.6	0.02-10	[12]
NiO/Au/PAni/rGO	0.1M NaOH	0.23	-	0.09-6	[15]
Ni-Cu/TiO ₂ /Ti	0.1M NaOH	5	1590.9	0.01-3.2	[16]
CuO/TiO ₂ /Ti	0.1M NaOH	1	79.79	Up to 2	[17]
Cu _x O/PPy/Au	0.1M NaOH	6.2	232.22	Up to 0.8	[18]
Cu ₂ O/Cu	0.1M NaOH	37	62.29	0.05-6.75	[19]
Cu-PAni/ITO	0.1M NaOH	5	4171.5	0.02-0.1	Ce travail

V.2.5. Détermination voltamétriques du glucose sur film composite Cu-PAni/ITO

La figure V.14 montre les voltamogrammes cycliques enregistrés à l'électrode modifiée Cu – PAni / ITO dans des solutions contenant différentes concentrations de glucose. La vitesse de balayage de potentiel était de 15 mV/s. à partir de cette figure, nous observons que les courants de pic d'électrooxydation du glucose à l'électrode modifiée augmentent avec l'augmentation de la concentration en glucose jusqu'à 4 mM, au-dessus de cette valeur (5 mM), la densité de courant diminue, ce qui indique la saturation de l'électrode.

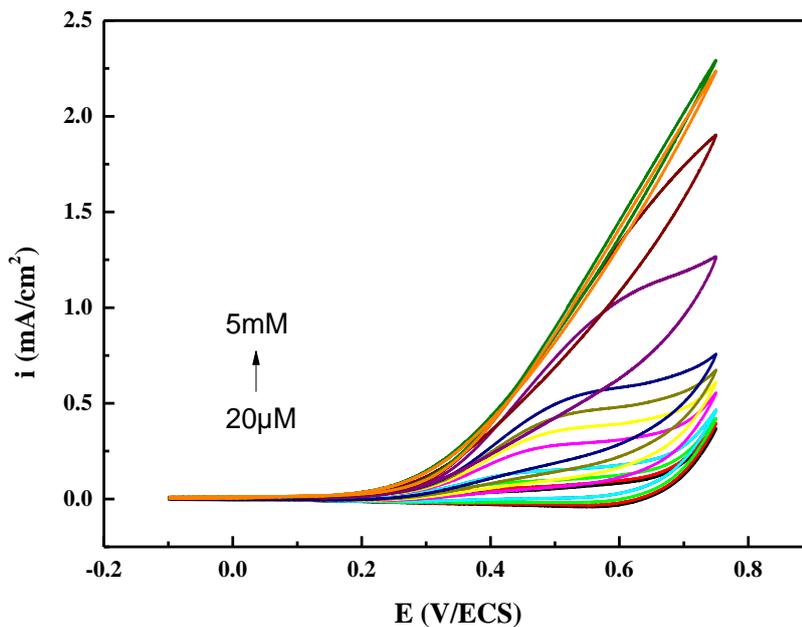


Figure V.14. Voltamogramme cyclique du composite Cu-PAni / ITO dans NaOH 0,1 M avec différentes concentrations de glucose. $V_b = 15$ mV/s.

V.2.6. Réponse de l'électrode Cu-PAni / ITO en présence d'interférents

L'un des facteurs analytiques les plus importants pour un capteur ampérométrique est la capacité du capteur à discriminer les espèces interférentes ayant une activité électroactive similaire à l'analyte cible. La réponse de l'électrode modifiée à l'oxydation du glucose avec l'ajout de certains agents d'interférence tels que l'acide ascorbique (AA), le chlorure de potassium (KCl) à des intervalles de 60 s a été étudiée. Nous avons utilisé la technique Chronoampérométrie en imposant un potentiel d'anode de 0,45 V correspondant au potentiel d'oxydation du glucose sur l'électrode Cu-PAni / ITO dans une solution de NaOH 0,1 M dans laquelle nous avons injecté du glucose 1 mM et 0,1 mM KCl et AA. La figure V.15 montre la courbe $i = f(t)$ obtenue. À partir de cette figure, on constate que la réponse actuelle des espèces interférentes électroactives est presque négligeable par rapport à celle du glucose.

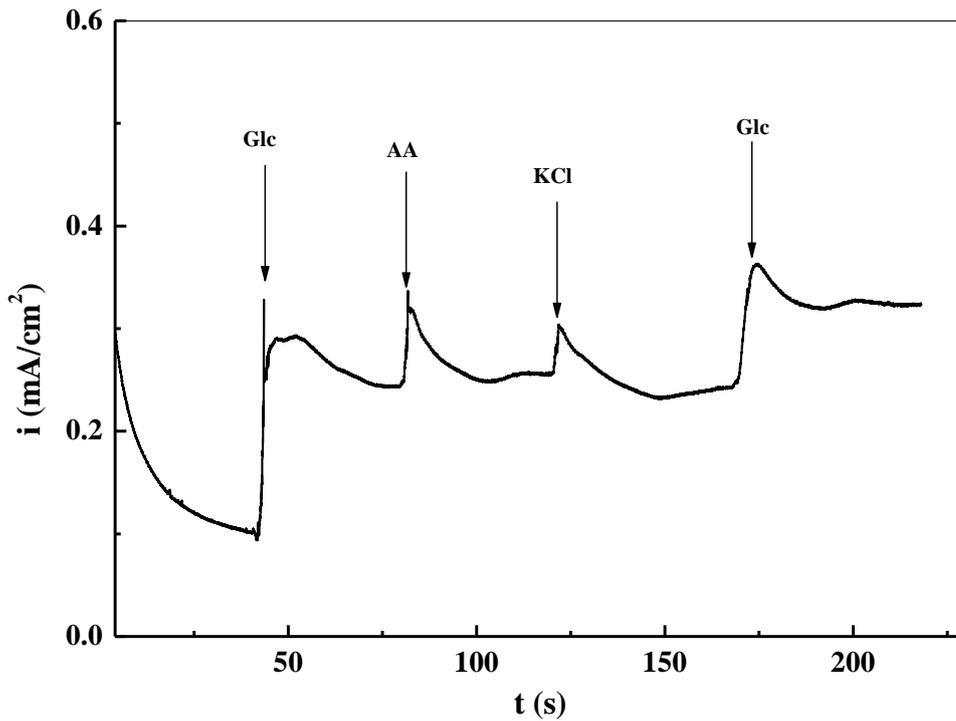


Figure V.15. Réponse ampérométrique d'une électrode Cu-PAni/ITO dans une solution de NaOH 0,1 M, à des injections successives d'analytes: glucose, AA et KCl.

V.3. Conclusion

Les résultats de notre étude montrent que les matériaux composite métal de transition/polyaniline possédant une meilleure activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation du glucose et donner aux capteurs résultants des performances analytiques plus intéressantes que dans le cas polyaniline seule.

Les électrodes modifiées ont montré une bonne linéarité avec une concentration en glucose comprise entre 20 et 100 μM . La limite de détection est estimée à 10 μM pour l'électrode Ni-PAni/ITO et de 5 μM pour l'électrode Cu-PAni/ITO.

Références

- [1] X. Niu, M. Lan, H. Zhao, C. Chen., Highly sensitive and selective nonenzymatic detection of glucose using three-dimensional porous nickel nanostructures *Anal. Chem*, 85(2013) 3561–3569.
- [2] L.M, Lu. L. Zhang, F. L .Qu, H.X. Lu, X. B. Zhang, A nano-Ni based ultrasensitive nonenzymatic electrochemical sensor for glucose: enhancing sensitivity through a nanowire array strategy, *Biosens. Bioelectron*, 25 (2009) 218-223.
- [3] C. Zhao, C. Shao, M. Li, K. Jiao, Flow-injection analysis of glucose without enzyme based on electrocatalytic oxidation of glucose at a nickel electrode, *Talanta*, 71 (2007) 1769-1773.
- [4] A. safavi, N. Malki, E. Farjami Fabrication of a glucose sensor based on a novel nanocomposite electrode, *Biosens. Bioelectron*, 24 (2009) 1655-1660.
- [5] C. Dehchar, I. Chikouche, R. kherrat, S. Zougar, A. Zouaoui, Electrocatalytic oxidation of ascorbic acid at polypyrrole thin film incorporating palladium particles, *Surf. Rev. Lett* 24, (2017) 1750118.
- [6] Y. Zhang, F. Xu, Y. Sun, Y. Shi, Z. Wen, Z. Li, Assembly of Ni (OH)₂ nanoplates on reduced graphene oxide: a two dimensional nanocomposite for enzyme-free glucose sensing, *J. Mater. Chem* 21 (2011) 16949-16954.
- [7] X. Zhu, Q. Jiao, C. Zhang, X. Zuo, X. Xiao, Y. Liang, J. Nan, Amperometric nonenzymatic determination of glucose based on a glassy carbon electrode modified with nickel (II) oxides and graphene, *Microchim. Acta*, 180 (2013) 477-483.
- [8] Y. Zhang, X. Xiao, Y. Sun, Yan Shi, H. Dai, P. Ni, J. Hu, Z. Li, Y. Song, L. Wang. Polyaniline-Based Sensor Material for Potentiometric Determination of Ascorbic Acid, *Electroanalysis*, 25 (2013) 1323 – 1330.
- [9] A. Sun, J. Zheng, Q. Sheng, A highly sensitive non-enzymatic glucose sensor based on nickel and multi-walled carbon nanotubes nanohybrid films fabricated by one-step co-electrodeposition in ionic liquids, *Electrochim. Acta*, 65 (2012) 64-69.
- [10] E. Kang. Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states, *Prog. Polym. Sci*, 23 (1998) 277–324.
- [11] W. Zheng, L. Hu, L. Y. S. Lee, K.Y. Wong, Copper nanoparticles/polyaniline/graphene composite as a highly sensitive electrochemical glucose sensor, *J. Electroanal. Chem*, 781 (2016) 155–160.
- [12] M.U. AnuPrathap, T.Pandiyan, R. Srivastava, Cu nanoparticles supported mesoporous polyaniline and its applications towards non-enzymatic sensing of glucose and electrocatalytic oxidation of methanol, *J. Polym. Res*, 20 (2013) 1-10.
- [13] M.U.A.Prathap, B. Kaur, R .Srivastava, Hydrothermal synthesis of CuO micro-/nanostructures and their applications in the oxidative degradation of methylene blue and non-enzymatic sensing of glucose/H₂O₂, *J. Colloid Interface Sci*, 370 (2012) 144–154.
- [14] H .Wei, J. J. Sun, L. Guo, X.Li, G. N. Chen, Highly enhanced electrocatalytic oxidation of glucose and shikimic acid at a disposable electrically heated oxide covered copper electrode, *Chem. Commun*, 20 (2009) 2842–2844

Chapitre V : Application des électrodes modifiées pour la détection du glucose

- [15] K. H. Ghanbari, F. Ahmadi, NiO hedgehog-like nanostructures/Au/polyaniline nanofibers/reduced graphene oxide nanocomposite with electrocatalytic activity for non-enzymatic detection of glucose, *Anal. Biochem*, 518 (2017) 143-153.
- [16] X. Li, J. Yao, F. Liu, H. He, M. Zhou, N. Mao, P. Xiaoa, Y. Zhang, Nickel/Copper nanoparticles modified TiO₂ nanotubes for non-enzymatic glucose biosensors, *Sens. Actuators, B*, 181 (2013) 501–508.
- [17] S. L. Luo, F. Su, C.B. Liu, J.X. Li, R.H. Liu, Y. Xiao, Y. Li, X. Liu, A new method for fabricating a CuO/TiO₂ nanotube arrays electrode and its application as a sensitive nonenzymatic glucose sensor, *Talanta*, 86 (2011) 157–163.
- [18] F. Menga, W. Shi, Y. Sun, X. Zhu, G. Wu, C. Ruan, X. Liu, D. Ge, Nonenzymatic biosensor based on Cu_xO nanoparticles deposited on polypyrrole nanowires for improving detection range, *Biosens. Bioelectron*, 42 (2013) 141–147.
- [19] L. Wang, J. Fu, H. Hou, Y. Song, A facile strategy to prepare Cu₂O/Cu electrode as a sensitive enzyme-free glucose sensor, *Int. J. Electrochem. Sci*, 7 (2012) 12587– 12600.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse est l'élaboration de nouveaux capteurs électrochimiques permettant d'assurer de meilleures performances, telles que la sensibilité et la sélectivité pour la détection du glucose.

- L'analyse par voltamétrie cyclique indique la présence d'un ou plusieurs couples redox caractéristiques des réactions d'oxydo-réduction de polyaniline, selon le pH de la solution de polymérisation et que la dépend fortement du pH de synthèse et cela a été confirmé par MEB.
- La spectroscopie d'impédance effectuée sur les électrodes modifiées par un film de Polyaniline modifie de façon remarquable les propriétés électriques en fonction de pH.
- L'intensité des courants des pics d'oxydation et de réduction augment au cours du cyclage, indique la croissance des films cela est confirmé par la mesure de l'épaisseur et les images MEB montre clairement l'influence de l'épaisseur sur la morphologie des films.

La mesure de la photoluminescence (PL) montre que l'intensité des bandes de PANi augmente avec l'augmentation de l'épaisseur.

La mesure photoélectrochimique nous a permis de savoir le type de notre polymère qui est de type p, ce qui ouvre une possibilité de leur application comme matériau dans les cellules photovoltaïques.

Cette caractérisation a été suivie par des mesures UV-Visible qui a montré que l'épaisseur a un grand effet sur le changement de gap énergétique qui varie de 2.31 à 2.58 eV.

La deuxième partie de la thèse a été consacrée à l'élaboration de films composites polyaniline/particules de métaux de transition, à savoir le nickel et le cuivre par électroréduction directe ou en deux étapes en milieu aqueux.

Cette démarche a montré la faisabilité de l'électrodéposition pour synthétiser des films composites caractérisés par une dispersion homogène des particules métalliques sur la surface du polymère.

Elle a également permis de contrôler la quantité et la taille des particules insérées dans le film de polyaniline, en variant plusieurs paramètres, tels que le temps de déposition.

Les électrodes élaborées ont été utilisées pour la détection voltamétriques et ampérométrique de glucose, dans une solution basique de NaOH.

Conclusion générale

L'étude électrochimique a montré que l'activité électrocatalytique du matériau composite dépend principalement de l'épaisseur de support (polyaniline) et de la taille des particules incorporées.

- ✓ Les études ont montré que les capteurs présentés répondent bien aux critères d'une analyse performante :
- ✓ Des limites de détection et de sensibilité comparables à celles trouvées dans la littérature ;
- ✓ Du coût faible : en vue de substrats, sels métallique, monomère et une très faible consommation de produits ;
 - ✓ D'une bonne sélectivité des électrodes.
 - ✓ Un produit final non couteux.

Perspectives

Tester nos électrodes dans un milieu réel sanguin ou dans le domaine alimentaire.
Développement de ces électrodes pour applications comme anode ou cathode dans les piles à combustible et dans les piles photovoltaïque.



Contents lists available at ScienceDirect

Optik

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ijleo

Original research article

Elaboration and characterization of ITO electrode modified by transition metal dispersed into polyaniline thin films

Ouafia Belgherbi^{a,b,c,*}, Dalila Chouder^a, M.A. Saeed^d

^a Laboratoire d'Energétique et d'Electrochimie du solide (LEES), Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie, Université Sétif-1, Sétif, Algeria

^b Research Center in Industrial Technologies CRTI Cheraga, P.O. Box 64 Cheraga, 16104 Algiers, Algeria

^c Thin Films Development and Applications Unit – UDCMA, Setif, Algeria

^d Physics Department, Division of Science and Technology, University of Education, College Road, Lahore, Pakistan

ARTICLE INFO

Keywords:

Polyaniline
Electro-polymerization
Nickel particles
Chronoamperometry
Materials composites

ABSTRACT

This work presents the characteristics of composite materials thin films of polyaniline (PAni) and nickel (Ni) particles deposited onto indium tin oxide (ITO) substrate. The electropolymerization of aniline was performed in acidic medium by potentiodynamic methods. The nickel particles were electrochemically deposited on the surface of PAni/ITO by reducing metal ions (Ni^{2+}) using a potentiostatic method from a separate solution. The effect of applied potential as well as immersing time of complexation on the amount of nickel dispersed was investigated. Different characterization techniques were employed to study the electrochemical behavior and surface characteristics of the Ni-PAni/ITO thin films such as Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Cyclic Voltammetry, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), UV–vis Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM).

The morphology of the obtained composites shows a uniform dispersion of nickel particles onto the polyaniline matrix and reveals that the immersing times of complexation has a significant effect on the amount of incorporated particles. The impedance spectroscopy study reveals that the conductivity of the composite film increases with the amount of nickel incorporated. UV–vis and FTIR results confirm the presence of PAni and Ni particles on the electrode surface.

1. Introduction

Polyaniline is an intrinsic organic conjugated polymer [1] and is one of the major interesting materials studied due to facility of synthesis, low monomer cost, good environmental stability and redox properties. There is a range of technological important areas from anti-corrosion coatings to rechargeable batteries and solar cells where application of such materials is advantageous [2–9].

Composite materials based on π -conjugated polymers are also currently subject to a growing number of studies. The incorporation of noble metal [10–12], non-noble metal [13,14] and metal oxide [15] particles in conducting polymer films is the current focus of research regarding their tunable properties for potential applications [16,17].

Most recently, many reports have been published about the study of various properties of composites obtained after incorporation of metallic particles within the matrix of conducting polymers like polyaniline and polypyrrole [18–21]. This incorporation can be

* Corresponding author at: Laboratoire d'Energétique et d'Electrochimie du solide (LEES), Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie, Université Sétif-1, Sétif, Algeria.

E-mail address: belgherbiwafia@gmail.com (O. Belgherbi).

<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.06.102>

Received 2 May 2018; Accepted 21 June 2018

0030-4026/ © 2018 Elsevier GmbH. All rights reserved.

accomplished by method of reduction of metal salts at the interface of conducting polymer. These new and promising materials exhibit many interesting properties for catalysis [22,23], electrocatalysis [24], memory devices [25], sensors [26], corrosion protection [27] and active layers of energy storing devices [28].

Expensive materials limit its practical applications. For this reason, a transition metal such as nickel was chosen, due to its cost-effectiveness compared to noble metals, it can reduce the cost of products in practical applications.

In the present study, Polyaniline films were electro synthesized in acidic medium by potentiodynamic electropolymerization on ITO surfaces. To improve the electronic conductivity of the polyaniline, nickel particles were deposited electrochemically by steeping the film in a nickel solution for 30 min to put Ni^{2+} ions on the surface of PANi. Then the reduction of Ni^{2+} ions can be carried out using a supporting salt (electrolyte is free of nickel ions) under different applied potentials. The effect of the immersion time was also studied. The amount of deposited metal thus can be estimated from the amount of filler used in the electroplating process.

2. Experimental procedures

2.1. Chemicals and solutions

Analytical reagent grade aniline ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$), sulfuric acid (H_2SO_4), nickel sulfate (NiSO_4), sodium sulfate (Na_2SO_4) and lithium perchlorate (LiClO_4 , Fluka) were purchased from Sigma-Aldrich. All aqueous solutions were prepared by using distillate water.

ITO with surface area of $1 \times 1 \text{ cm}^2$ was used as substrates for the elaboration of our modified electrodes. Before the electro-deposition, the ITO working electrode was sonicated in acetone, ethanol then in water for 15 min, successively. After the cleaning procedure, the working electrode is immediately transferred to the electrochemical cell containing a solution of 0.1 M aniline dissolved in 0.5 M sulfuric acid and lithium perchlorate (LiClO_4) as the supporting salt. Finally, the obtained PANi films was cleaned in distilled water and dried in air. The electrodeposition of nickel onto PANi/ITO films was conducted in an aqueous solution containing 0.1 M NiSO_4 and 0.1 M Na_2SO_4 .

2.2. Preparation and characterization of the films

Votalab PGZ 301 Potentiostat controlled by a computer was used for electrochemical measurements at room temperature without stirring. Saturated calomel electrode and platinum wire were used as reference and counter electrode, respectively. ITO, PANi/ITO and Ni-PANi/ITO were the working electrodes in current study with exposure area of 1 cm^2 . After the deposition of polymer on ITO, the modified electrode was immersed in an aqueous solution of metal salt $\text{NiSO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 10^{-1} M for 30 min. The electrode was subsequently thoroughly washed with distillate water several times to remove excess metal ion not associated with the polymer and then immersed in a 10^{-1} M aqueous Na_2SO_4 solution under different potentials to electro-precipitate the metal in the polymer film. The effect of immersing time was investigated to increase the amount of metal incorporated in the polymer. Then, the anodic nickel metal dissolution was studied by CV in clean Na_2SO_4 electrolyte.

The electrochemical impedance spectroscopy measurements were carried out under alternating voltage of 10 mV, in frequency range between 100 kHz and 10 mHz. The cell used during the impedance measurement was a traditional cell containing Na_2SO_4 10^{-1} M solution without the monomer. PANi and Ni-PANi composites were characterized by UV-vis absorption spectroscopy using Shimadzu UV-vis (NIR) spectrophotometers. Scanning Electron Micrographs were obtained by Neoscope Microscope. Fourier Transform Infra-Red (FTIR) analysis was performed by mixing the sample with KBr powder to realize a pellet by using a pellet hydraulic press.

3. Results and discussion

3.1. Electrochemical behavior of ITO

The preliminary step of this study was to identify the electrochemical behavior and the field stability with sulfuric acid as supporting electrolyte by cyclic voltammetry with a scan rate of 20 mV/s.

Before we proceed to PANi electropolymerization, it is necessary to study the electrochemical behavior of ITO substrate in the supporting electrolyte. Fig. 1 shows cyclic voltammogram recorded on ITO immersed in 0.5 M H_2SO_4 solution. The scan rate was 20 mV/s. As can be seen from Fig. 1, no obvious reduction or oxidation peak current was observed in the potential range from -1.2 to 1.2 V. Reduction peak observed at -1 V corresponds to the hydrogen evolution reaction. This result validates that the ITO substrate is electrochemically stable in the experimental conditions.

3.2. Potentiodynamic deposition of PANi

In general, Electropolymerization of PANi is achieved in acid solutions [29]. Fig. 2 shows a successive record of voltammogram (Aniline 10^{-1} M dissolved in a $\text{H}_2\text{O}/(0.1 \text{ M LiClO}_4 + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4)$ solution, carried out over a potential range of between -0.2 and +0.9 V / SCE, at the potential sweep rate $v = 10 \text{ mV/s}$. Cyclic voltammetry was chosen to obtain a PANi film with better electrochemical characteristics.

Fig. 2(a) shows the experimental voltammetry curve obtained during the first cycle. In the positive scan, the current density increases at 0.85 V due to the monomer oxidation [30]. The current loop in the negative scan is due to the initial stage of the

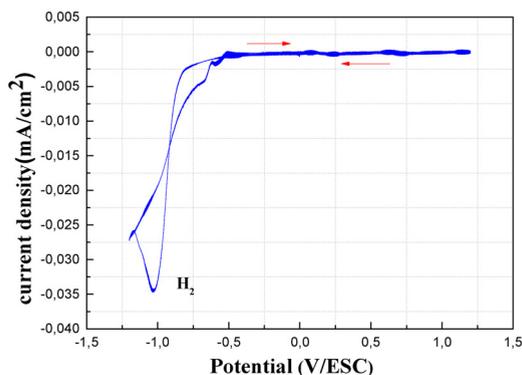


Fig. 1. Cyclic voltammogram of ITO electrode in 0.5 M H₂SO₄ scan rate $v_b = 20$ mV/s.

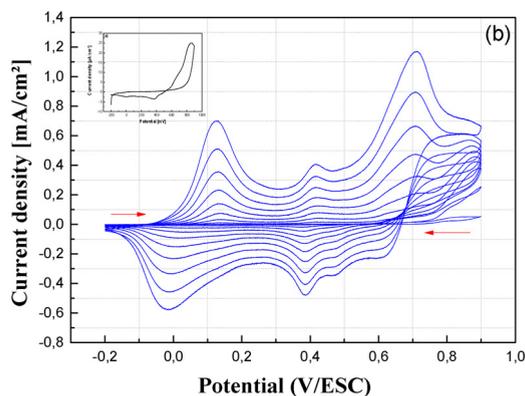


Fig. 2. Cyclic voltammograms for electropolymerization of aniline in 0.1 M aniline H₂O/ (LiClO₄ 0, 1 M + H₂SO₄ 0, 5 M) aqueous solution: sweep rate, 10 mV/s (a) first cycle and (b) 10th cycle.

nucleation of the polymer film. The cathodic peak observed at 0.4 V corresponds to the reduction of the polymer film [31].

Fig. 2(b) shows that during the sweep of positive potential three anodic peaks which are observed respectively at the $E_{pa1} = 0.167$, $E_{pa2} = 0.418$, $E_{pa3} = 0.780$ V/ECS and during the negative potential scan three cathodic peaks which appear at $E_{pc1} = -0.056$, $E_{pc2} = 0.388$, $E_{pc3} = 0.616$ V/ECS, correspond to different state of polyaniline [32,33].

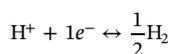
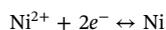
During the successive recording of the cyclic voltammogram, a slight shift towards positive and negative values has been observed for oxidation and reduction peak potentials. The shift in potential demonstrated an increase in the current intensity of peaks for the two redox system. This indicates that a deposit of PANi is being formed on the surface of the electrode and that the film obtained is conductive and electrochemically active [34]. After electro-polymerization, a visible green film covering the whole surface of ITO substrate was obtained.

3.3. Characterization of the polyaniline film

3.3.1. Electrochemical study of nickel on ITO substrate

The larger surface area available due to the smaller sizes in PANi is beneficial for the deposition of Ni particles. In order to determine the best conditions for the incorporation of nickel in polymer films, we first studied the electrochemical behavior of Ni on ITO electrode. This study was carried out in a solution of sodium sulphate (H₂O / Na₂SO₄ 10⁻¹ M) as a support electrolyte and 10⁻¹ M in (NiSO₄ 10⁻¹ M) between a potential range of -1.5 to $+2$ V/SEC and with a scanning speed of 10 mV/s, for a single cycle and for repetitive scanning (5 cycles).

Fig. 3(a) and (b) represents the first and successive cyclic voltamperograms (cycling) recording of nickel. During the scanning of positive potential, we notice the presence of two reduction peaks observed respectively at -0.86 V and -1.2 V corresponding to reduction of nickel, which is also the reduction of the ions H⁺ respectively according to the following reaction:



At the return sweeps, two oxidation peaks were observed at -0.4 and $+1.15$ V / SCE, which can be attributed to oxidation of nickel and oxygen evolution.

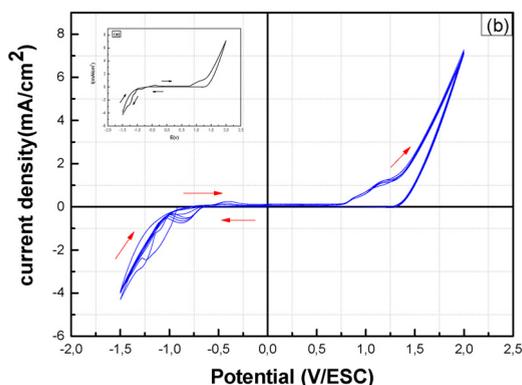
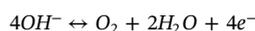
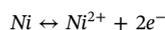


Fig. 3. Curves of cyclic voltammetry of electroplating of a nickel layer in a 0.1 M NiSO₄/Na₂SO₄ solution on an ITO electrode, 10 mVs⁻¹, (a) 1 cycle (b) cycling.



A decrease in the current of the oxidation waves and the reduction peaks indicates that nickel is being deposited and dissolved on the electrode.

3.3.2. Incorporation of Ni by electroreduction in the polymer film on glass ITO

To study the complexation of Ni in a polyaniline film, the films already prepared were immersed in an aqueous solution of metal salt of NiSO₄ 10⁻¹ M for 30 min, to formation complex amine sites in the polymer with the metal cations of the aqueous solution. The electrode was then thoroughly washed with water several times to remove excess metal cations not associated with the polymer and then immersed in a 10⁻¹ M aqueous solution of Na₂SO₄ free of metal salt. It was then reduced to the controlled potential (chronoamperometry) for a few minutes to electro-precipitate the metal in the polymeric film.

To study in greater detail the Ni deposition mechanism on the modified PANi / ITO electrode, the influence of deposition potential on the reduction of Ni²⁺ on PANi/ ITO was investigated. According to the cyclic voltammetric measurements, -1; -1.2; -1.4 V/ECS were chosen as the applied potential for the potentiostatic deposition of nickel onto polyaniline film for the first 180 s. of deposition time.

The chronoamperometric curve (Fig. 4) shows that the composite films prepared at different deposition potentials exhibit the same type of growth mode. Conventionally, at the beginning of each transient curve, there would be an inevitable decrease observed in the current values due to production time of germs on active sites and the charge of double layer. However, in the current study, no such effect was observed since the time was in microsecond. Afterwards, current approaches to its limiting value (saturation) due to enhanced number of available nuclei describing the response of electrochemical system. With controlled growth, it can be seen that at -1.4 V, the intensity of current decrease, this was because of the accompany of hydrogen evolution with the electrochemical formation of Ni particles.

3.3.3. Effect of immersing times

A polyaniline-modified ITO electrode was immersed in an aqueous 10⁻¹ M NiSO₄ solution for different times of 10, 20 and 60 min., then reduced to potential E = -1.2 V / ECS in an aqueous solution of sodium sulfate to deposit the Ni in the polymer film.

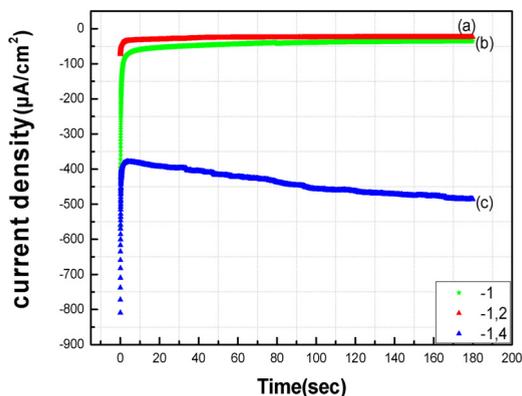


Fig. 4. Current-time transients for the deposition of Ni on PANi film at applied potential of -1, -1.2 and -1.4 V for a duration of 180 s.

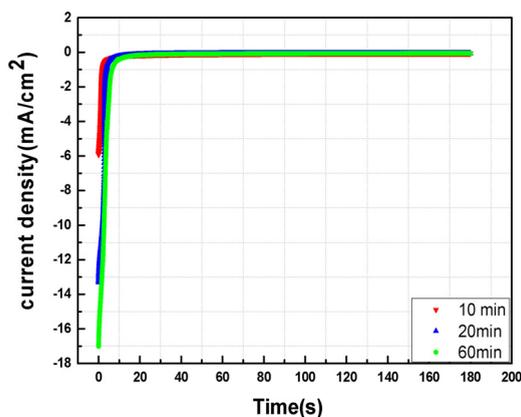


Fig. 5. Current-time transients for the deposition of Ni on PAni film at applied potential of -1.2 V for a duration of 180 s.

The anodic dissolution curves of the nickel deposited at $E = -1.2$ V / ECS on an ITO electrode were realized in a 10^{-1} M aqueous solution at NiSO_4 at $v = 10$ mV/s.

Fig. 5 illustrates the set of curves $I = f(t)$, a very small decrease is observed in fast current which is translated by the formation of the first germs then an increase which corresponds to the growth of these germs in film; a stabilization which clamps to a diffusional system after about the first twenty seconds.

Fig. 6 shows the voltammogram of anodic dissolution of nickel incorporated into the film of polymer. It shows well that the peaks of nickel dissolution vary with the increase of the duration of dipping of the electrode in the complexing solution.

The integration of the anodic charge makes it possible to measure the quantity of the incorporated nickel according to the equation 1. Note that the amount of nickel incorporated during 10 min is equal to $1,06 \times 10^{-6}$ g/cm², $2,20 \times 10^{-5}$ g/cm² for 20 min and after one hour, the incorporated amount is $3,05 \times 10^{-5}$ g/cm². The best amount of nickel incorporated was after one hour (60 min). So, we deduce that increasing the immersing time, allows for more efficient diffusion and incorporation of nickel cations into polymer films.

$$w = \frac{Q_{dep} \times M}{nF} \quad (1)$$

Where:

W: the amount of nickel incorporated in the polymer film.

Q: the amount of charge (calculated by the integration of the current under the anodic oxidation peaks)

M: molar mass.

N: oxidation member.

F: Faraday member (96500 C mol^{-1})

3.4. Electroactivity of nickel -polyaniline composite films

Fig. 7 shows the voltammograms corresponding to the film of Polyaniline and the composites Ni-Polyaniline obtained on ITO electrode in a solution of $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{LiClO}_4$ (10^{-1} M) in the absence of aniline, in a potential range of -0.2 to 0.9 V / ECS, $v = 10$ mV / s. The voltammograms shows three pairs of redox peaks in the two curves. Peaks “a” and “c” are attributed to the transformation from the leucomeraldine/emeraldine and emeraldine/ pernigraniline. Peaks a’ and c’ correspond to the inverse process of Peaks “a” and “c” [35,36]. The intermediate peaks b and b’ have been attributed to the degradation of PAni [37,38]. Comparison between the CVs of PAni/ITO (curve (a)) with composite Ni-PAni/ITO (curve (b)) reveals that the two curves are identical in shape. The oxidation-reduction peaks show slight shifts. These shifts may result from the interaction between Ni^{2+} and PAni chains and this result is in agreement with that obtained with UV-vis and IFR.

3.5. Electrochemical impedance spectroscopy measurements (EIS)

The electrochemical behavior of the polyaniline and Nickel modified polyaniline deposited on ITO substrate was analyzed by the impedance method in $\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{SO}_4$ 10^{-1} M solution to the equilibrium potential. The Nyquist diagrams (Fig. 8) exhibit variation of the imaginary value as a function of the real part. The curves are plotted over a frequency range between 100 kHz and 10 mHz, for different immersing time. The electrical parameters extract from the Nyquist diagrams are mentioned in the Table 1.

The curves correspond respectively to: (a) polymer film alone, the film was immersed in all cases in the same solution NiSO_4 10^{-1} M / Na_2SO_4 10^{-1} M: (b) 10 min, (c) 20 min, (d) 60 min, the curves obtained are generally characterized by a semicircle in the high-frequency region, which was suggested to the charge transfer process at the polymer/electrolyte interface [39], and a line towards the low frequency values which are characteristic of diffusion process. The diameter of the latter decreases with the increase

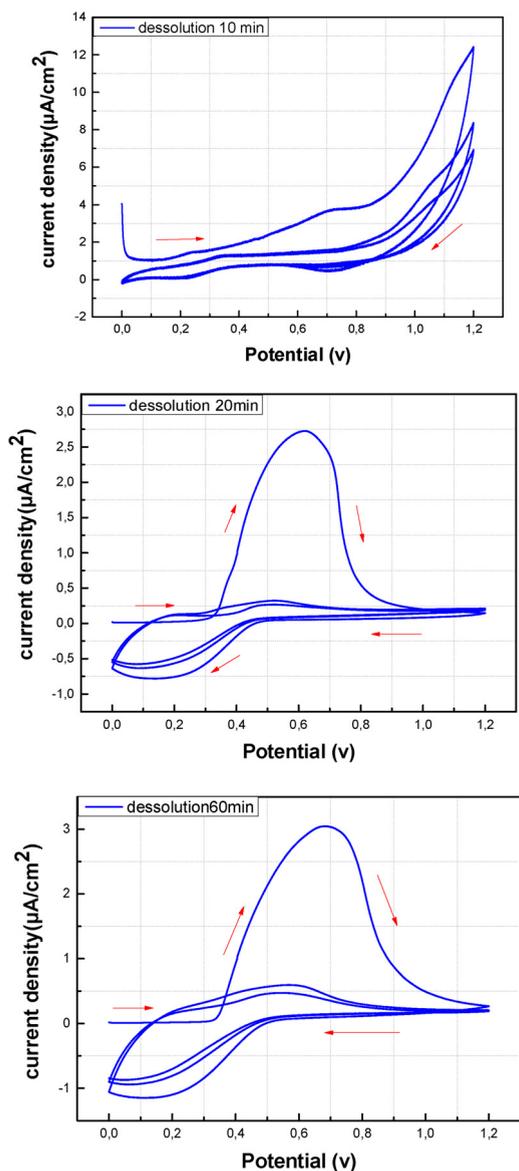


Fig. 6. Illustrates of the dissolution curve of nickel in a 10-1 M aqueous solution of Na₂SO₄ nickel-free after reduction at a different immersion time.

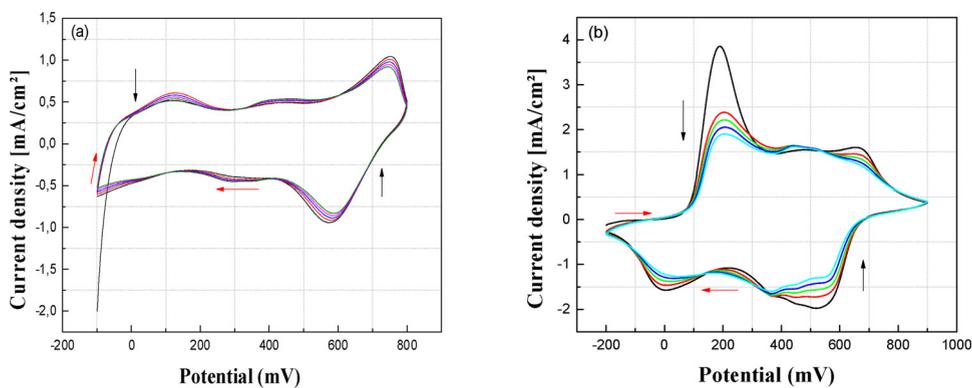


Fig. 7. Electroactivity of PANi films obtained after 10 cycles of 10 mV/s scans in H₂O/(0.1 M LiClO₄ + 0.5 M H₂SO₄) solution.

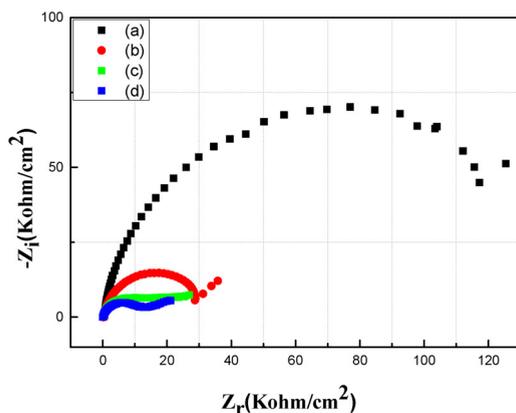


Fig. 8. Impedance diagrams corresponding respectively to a poly aniline (a), after soaking in a solution of 10-1 M NiSO4 for 10 min (b), 20 min (c), 60 min (d). Over a frequency range between 100 kHz and 10 mHz.

Table 1

For PANi and Ni-PANi electrodes, data for charge transfer resistance and capacitance.

Time (min.)	0	10	20	60
R_{Ω} ($k\Omega\text{ cm}^2$)	143.8	0.329	0.126	0.084
R_{ct} Diamètre ($k\Omega\text{ cm}^2$)	144.1	32.84	15.53	12.32
Cdl ($\mu\text{F/cm}^2$)	15.48	15.95	20.13	17.82

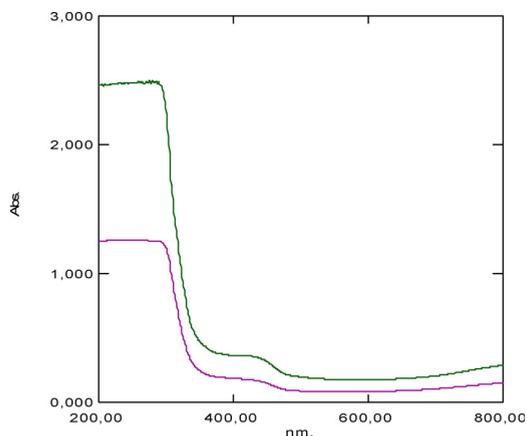


Fig. 9. Optical absorption spectra of (a) PANi and (b) Ni-PANi composites.

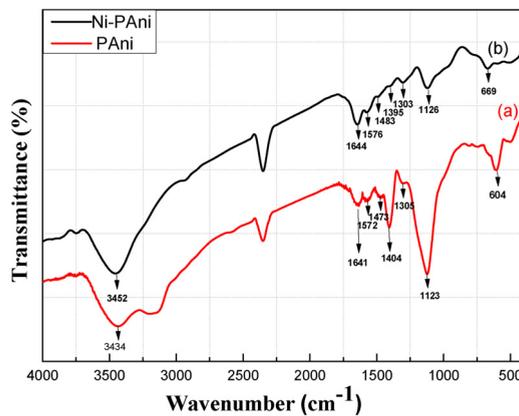


Fig. 10. FTIR spectra of (a) pure PANi and (b) Ni-PANi composite.

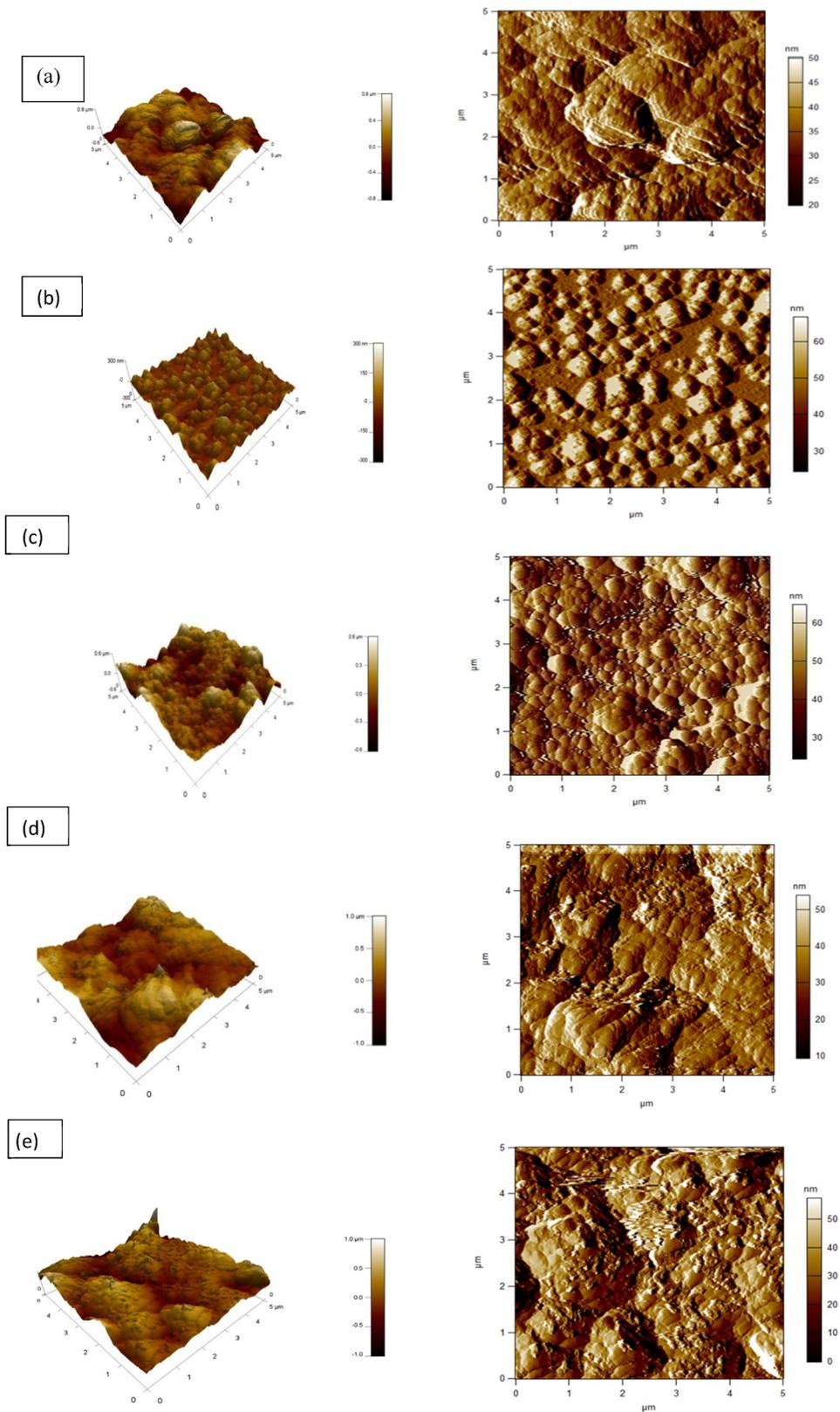
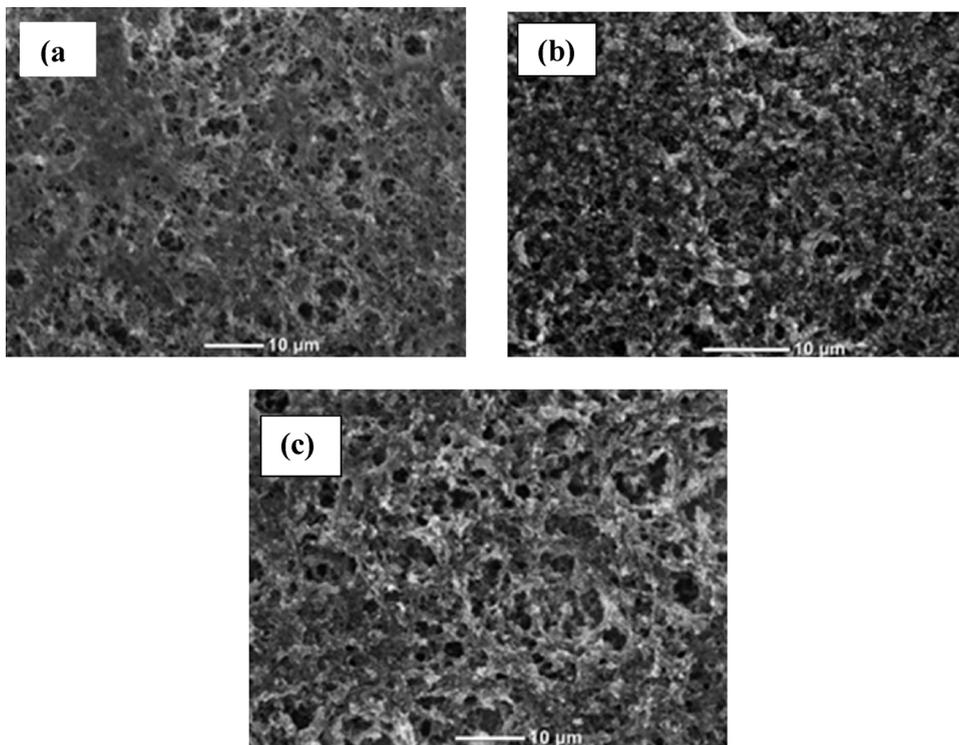


Fig. 11. 2D and 3D AFM images of (a) PANi, (b) Nickel, (c,d,e) Ni-PAni electrodeposited on ITO substrate at a different potential.

Table 2

The root mean square (RMS) surface roughness for pure PANi, nickel and Ni-PANi electrodes at different applied potential.

RMS (nm)	PAni	Nickel	Ni-PAni (-1 V)	Ni-PAni (-1.2 V)	Ni-PAni (-1.4 V)
	147.12	36.408	183.771	211.323	193.577

**Fig. 12.** SEM images of Ni-PANi at different immersing times (a) 10 min, (b) 20 min and (c) 60 min.

of immersing times, attributed to the change of conductivity. This result implies that the composite obtained from a long duration of immersion times has a better electronic conductivity.

3.6. Optical properties of PANi and composites Ni-PANi

The UV–vis absorption spectra of the pure PANi film and Ni-PANi composite material deposited on ITO slides registered in a range between 200 and 800 nm are represented in Fig. 9.

The appearance of three adsorption bands located at 310–315, 415–440 and 770–780 nm are attributed to HUMO-LUMO, polaron and bi-polaron band transitions, respectively. The interaction between metal ions and PANi chains [40] can be observed from slight shift of the absorption peak for composite exhibiting delocalization of conjugated π -electron. This observation is consistent with the conductivity measurements.

3.7. FTIR spectra of PANi and composites Ni-PANi

FT-IR spectra of the pure PANi and Ni-PANi films are shown in Fig. 10. The band observed at 3452 cm^{-1} is attributed to the N–H stretching region representing the characteristic peak of Ni-PANi. The bands at 1640 cm^{-1} , 1576 cm^{-1} and 1483 cm^{-1} can be assigned to $c = c\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ and N–B–N stretching, respectively. The bands observed at 1303 cm^{-1} and 1395 cm^{-1} are assigned to stretching vibration of benzenoid rings and C–N quinoid rings, respectively. However, the bands at 669 cm^{-1} and 1126 cm^{-1} reflect the out-of-plane vibration and C–H in-plane deformation, respectively [41]. Higher charge delocalization by a proton induced spin-unpairing mechanism is evident from slight shift of vibration frequencies in Ni-PANi film compared to those obtained by only doping with H_2SO_4 [16,42,43]. The shift observed in FTIR peaks might be due to coordination between metal ions and PANi chains consistent to the UV–vis measurements reported earlier [34].

3.8. Surface characterization

3.8.1. Morphology of PANi/ITO and Ni-PANi/ITO by AFM

The morphologies of as-synthesized PANi and Ni-PANi were studied with AFM and SEM. The surface morphologies of the PANi and Ni-PANi thin films grown on ITO substrates at a different potential (-1 ; -1.2 ; -1.4 V/ECS) are shown as 2D and 3D (Fig. 11). The root mean square roughness (RMS) for all the samples is given in Table 2. Fig. 11a shows a compact morphology consisting of a small globular of polyaniline, so Fig. 11b shows that spherical nickel particles are observed on the area of the ITO substrate. The Ni particles dispersed are visible as small patterns into the polyaniline film matrix as shown in Fig. 11c–e).

3.8.2. Morphology of PANi/ITO and Ni-PANi/ITO by SEM

Nickel particles were electrodeposited into the polyaniline film by constant potential. Fig. 12 shows the surface morphologies of the Ni-PANi composites. The nickel can be seen as particles in spherical shapes on the surface; the amount of nickel augments with immersing times.

4. Conclusion

Incorporation of the nickel particles was accomplished by dipping the polyaniline-modified ITO electrode in an aqueous solution of nickel sulphate. The nickel cations are retained in the polymer matrix by chemical interactions. The electrochemical reduction of the cations precipitating in the form of metal particles in the polymer film was investigated by chronoamperometry method. The different characterization techniques reveal the deposition of the polyaniline films on the surface of the ITO electrode as well as the inclusion of nickel particles. The studied particles can be considered as an electrocatalytic material for oxidation of glucose.

References

- [1] Alan J. Heeger, Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (14) (2001) 2591–2611.
- [2] T. Furui, Q. Shengchun, W. Ju, W. Zhijie, J. Lan, B. Yu, C. Jie, L. Kong, Z. Junmeng, W. Zhanguo, Electrodeposited polyaniline films decorated with nano-islands: characterization and application as anode buffer layers in solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95 (2) (2011) 440–445.
- [3] F.W. Zeng, X.X. Liu, D. Diamond, Humidity sensors based on polyaniline nanofibres, *Sens. Actuators B* 143 (2) (2011) 530–5347.
- [4] M. Kaushik, J.W. Mike, D. Andy, S.S. Mike, Fabrication of a metal nanoparticles and polymer nanofibers composite material by an in situ chemical synthetic route, *Langmuir* 21 (17) (2005) 7964–7967.
- [5] S.M. Shaikh, J.Y. Lim, O.S. Joo, Electrochemical supercapacitors of electrodeposited PANI/H-RuO₂ hybrid nanostructure, *Curr. Appl. Phys.* 13 (4) (2013) 758–761.
- [6] B.N. Grgur, V. Ristic, B.Z. Jugovic, Polyaniline as possible anode materials for the lead acid batteries, *J. Power Sources* 180 (1) (2008) 635–640.
- [7] R.J. Mortimer, A.L. Dyer, J.R. Reynolds, Electrochromic organic and polymeric materials for display applications, *Displays* 27 (1) (2006) 2–18.
- [8] G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor–acceptor heterojunctions, *Sci. New. Ser.* 27 (5243) (1995) 1789–1791.
- [9] S. Chaudhari, P.P. Patil, Inhibition of nickel coated mild steel corrosion by electrosynthesized polyaniline coatings, *Electrochim. Acta* 56 (8) (2011) 3049–3059.
- [10] S.K. Pillalamarri, F.D. Blum, A.T. Tokuhiro, M.F. Bertino, One-pot synthesis of polyaniline-metal nanocomposites, *Chem. Mater.* 17 (24) (2005) 5941–5944.
- [11] L. Yuge, F. Xiaomiao, S. Jianmin, Z. Jun-Jie, H. Wenhua, Fabrication of a novel glucose biosensor based on a highly electroactive polystyrene/polyaniline/Au nanocomposite, *J. Phys. Chem. B* 112 (30) (2008) 9237–9242.
- [12] H. Lin, J. Yang, Juang Liu, Y. Huang, J. Xiao, X. Zhang, Properties of Pd nanoparticles-embedded polyaniline multilayer film and its electrocatalytic activity for hydrazine oxidation, *Electrochim. Acta* 90 (2013) 382–392.
- [13] K.L. Nagashree, M.F. Ahmed, Electrocatalytic oxidation of methanol on Ni modified polyaniline electrode in alkaline medium, *J. Solid State Electrochem.* 14 (12) (2010) 2307–2320.
- [14] N.D. Nikolić, K.I. Popov, L.J. Pavlović, M.G. Pavlović, Morphologies of copper deposits obtained by the electrodeposition at high over potentials, *Surf. Coat. Technol.* 201 (3–4) (2006) 560–566.
- [15] A.N. Grace, S.Y. Choi, M. Vinoba, M. Bhagiyalakshmi, D.H. Chu, Y. Yoon, S.C. Nam, S.K. Jeong, Electrochemical reduction of carbon dioxide at low over potential on a polyaniline/Cu₂O nanocomposite based electrode, *Appl. Energy* 120 (2014) 85–94.
- [16] H. Xu, J. Li, Z. Peng, J. Zhuang, J. Zhang, Investigation of polyaniline films doped with Ni²⁺ as the electrode material for electrochemical super capacitors, *Electrochim. Acta* 90 (2013) 393–399.
- [17] L. Cabrera, S. Gutierrez, M.P. Morales, N. Menendez, P. Herrasti, Magnetic conducting composites based on polypyrrol and iron oxide nanoparticles synthesized via electrochemistry, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (14) (2009) 2115–2120.
- [18] S. Sathiyarayanan, S.S. Azim, G. Venkatachar, Preparation of polyaniline–TiO₂ composite and its comparative corrosion protection performance with polyaniline, *Synth. Met.* 157 (4–5) (2007) 205–213.
- [19] A. Madani, B. Nesarik, R. Boukherroub, M.M. Chehimi, Preparation and electrochemical behaviour of PPy–CdS composite films, *Electroanal. Chem.* 650 (2) (2011) 176–181.
- [20] D. Oukil, L. Makhrouf, B. Saidani, Preparation of polypyrrole films containing ferrocyanide ions deposited onto thermally pre-treated and untreated iron substrate: application in the electroanalytical determination of ascorbic acid, *Sens. Actuators B-Chem.* 123 (2) (2007) 1083–1089.
- [21] Sinéad T. Farrell, Carmel B. Breslin, Oxidation and photo-induced oxidation of glucose at a polyaniline film modified by copper particles, *Electrochim. Acta* 49 (25) (2004) 4497–4503.
- [22] A. Zouaoui, O. Stephan, Carrier, J.C. Moutet, Electrodeposition of copper into functionalized polypyrrole films, *J. Electroanal. Chem.* 474 (2) (1999) 113–122.
- [23] E.C. Venancio, W.T. Napporn, A.J. Motheo, Electro-oxidation of glycerol on platinum dispersed in polyaniline matrices, *J. Electrochim. Acta* 47 (9) (2002) 1495–1501.
- [24] M.C. Henry, C.C. Hsueh, B.P. Timko, M.S. Freund, Reaction of pyrrole and chlorauric acid a new route to composite colloids, *J. Electrochem. Soc.* 148 (11) (2001) 155–162.
- [25] A.P. O'Mullane, S.E. Dale, J.V. Macpherson, P.R. Unwin, Fabrication and electrocatalytic properties of polyaniline/Pt nanoparticle composites, *Chem. Commun.* 14 (2004) 1606–1607.
- [26] Lucia H. Mascaro, Débora Gonçalves, Luis Otávio S. Bulhões, Electrocatalytic properties and electrochemical stability of polyaniline and polyaniline modified with platinum nanoparticles in formaldehyde medium, *Thin Solid Films* 461 (2) (2004) 243–249.
- [27] Ricky J. Tseng, Jiaying Huang, Jianyong Ouyang, Richard B. Kaner, Yang Yang, Polyaniline nanofiber/gold nanoparticle nonvolatile memory, *Nano Lett.* 5 (6) (2005) 1077–1080.
- [28] S. Sharma, C. Nirkhe, S. Pethkar, A.A. Athawale, Chloroform vapour sensor based on copper/polyaniline nanocomposite, *Sens. Actuators B* 85 (1–2) (2002)

- 131–136.
- [29] G. Fomo, T.T. Waryo, P. Baker, E.I. Iwuoha, Electrochemical deposition and properties of polyaniline films on carbon and precious metal surfaces in perchloric acid/acetonitrile, *Int. J. Electrochem. Sci.* 11 (2016) 10347–10361.
- [30] D.H. Ninh, T.T. Thao, P.D. Long, N.N. Dinh, Characterization of electrochromic properties of polyaniline thin films electropolymerized in H₂SO₄ solution, *Open. J. Org. Polym. Mater.* 6 (2016) 30–37.
- [31] O. Belgherbi, D. Chouder, D. Lakhdari, A. Manesri, Electropolymerization and characterization of electroactive polyaniline thin films, Istanbul, Turkey, Proceedings of 24th Research World International Conference (2016) 58–60.
- [32] A.A. Hermas, M.A. Salam, Electrosynthesis and protection role of polyaniline–polyvinylalcohol composite on stainless steel, *Prog. Org. Coat.* 77 (2) (2014) 403–411.
- [33] S. Abaci, B. Nessark, Characterization and corrosion protection properties of composite material (PANI + TiO₂) coatings on A304 stainless steel, *J. Coat. Technol.* 12 (1) (2015) 107–120.
- [34] J.Y. Lin, W.Y. Wang, Y.T. Lin, Characterization of polyaniline counter electrodes for dye-sensitized solar cells, *Surf. Coat. Technol.* 231 (2013) 171–175.
- [35] D.E. Stilwell, S.M. Park, Electrochemistry of conductive polymers II. Electrochemical studies on growth properties of polyaniline, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 2254–2262.
- [36] B. Yan, J. Yang, Y. Li, Y. Cao, Electrochemical adsorption of hydrogen and various ions on polyaniline film: reactions concerning the first pair of cyclic voltammetric peaks, *Synth. Met.* 44 (1991) 189–197.
- [37] R.L. Hand, R.F. Nelson, Anodic oxidation pathways of N-alkylanilines, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (3) (1974) 850–860.
- [38] Y.B. Shim, M.S. Won, S.M. Park, Electrochemistry of conductive polymers VIII: in situ spectroelectrochemical studies of polyaniline growth mechanisms, *J. Electrochem. Soc.* 137 (2) (1990) 538–544.
- [39] B. Jugović, M. Gvozdenović, J. Stevanović, T. Trišović, B. Grgur, Characterization of electrochemically synthesized PANI on graphite electrode for potential use in electrochemical power sources, *Mater. Chem. Phys.* 114 (2–3) (2009) 939–942.
- [40] Z. Su, W. Tao, K. Jinqing, Effect of Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ or Zn²⁺ on properties of polyaniline nanoparticles, *J. Appl. Polym. Sci.* 106 (1) (2007) 652–658.
- [41] Y. Tan, Y. Zhang, J. Kan, Synthesis and properties on polyaniline in the presence of nickel chloride, *Express Polym. Lett.* 3 (6) (2009) 333–339.
- [42] E.T. Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan, Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states, *Prog. Polym. Sci.* 23 (2) (1998) 277–324.
- [43] H. Xu, J. Zhang, Y. Chen, H. Lu, J. Zhuang, Electrochemical polymerization of polyaniline doped with Cu²⁺ as the electrode material for electrochemical supercapacitors, *R. Soc. Chem.* 4 (11) (2014) 5547–5552.

Résumé :

Ce travail consiste à l'élaboration de nouveaux matériaux composites obtenu sur une électrode d'oxyde d'étain et d'indium (ITO) modifiée par un film polyaniline, dans lequel est incorporé un métal de transition à savoir le nickel et le cuivre sous forme de particules .Le dépôt du film de polymère à la surface de l'électrode est obtenu par oxydation électrochimique du monomère en milieu aqueux.

L'incorporation des particules métalliques dans le film de polymère est réalisée par réduction électrochimique directe et indirecte à partir d'une solution aqueuse contenant les sels de ces métaux.

Le processus d'électrodéposition et la caractérisation des matériaux d'électrodes obtenus ont été examinés par voltampérométrie cyclique (CV) et par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ainsi que les techniques spectroscopiques telles que la spectroscopie infrarouge (IR) spectroscopie UV-Vis, la microscopie à force atomique (AFM), et le microscope électronique à balayage (MEB). Enfin les électrodes élaborées seront utilisées comme capteurs électrochimiques pour la détection de composé à l'état de traces en particulier le glucose.

Mots clefs : électropolymérisation, polyaniline, électrodes modifiées, particules de métaux de transition, oxydation de glucose.

Abstract

This work involves the development of new composite materials obtained on a tin oxide and indium electrode (ITO) modified by a polyaniline film, in which a transition metal, nickel and copper, is incorporated as particles. The deposition of the polymer film on the electrode surface is obtained by electrochemical oxidation of the monomer in aqueous media.

The incorporation of metallic particles into the polymer film is achieved by direct and indirect electrochemical reduction from an aqueous solution containing the salts of these metals.

The electrodeposition process and characterization of the electrode materials were examined by cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), as well as spectroscopic techniques such as infrared spectroscopy (IR) UV-Vis spectroscopy, atomic force microscopy (AFM), and scanning electron microscope (MEB).. Finally, the electrodes developed will be used as electrochemical sensors for the detection of trace compound, in particular glucose.

Key words: electropolymerization, polyaniline, modified electrodes, transition metal particle, glucose oxidation.

ملخص

ينطوي هذا العمل على تطوير المواد المركبة الجديدة التي تم الحصول عليها في القطب أكسيد القصدير والإنديوم (ITO) من بولي أنلين، بعد أن أدمج فيها معادن انتقالية وهي النيكل والنحاس في شكل جزيئات، تم الحصول على ترسيب فيلم البوليمر على سطح القطب بواسطة أكسدة كهروكيميائية من مونومر في وسط مائي.

يتم تحقيق دمج الجسيمات المعدنية في غشاء البوليمر عن طريق الحد الكهروكيميائي المباشر وغير المباشر من محلول مائي يحتوي على ملح من هذه المعادن.

وقد فحصت عملية الترسيب الكهربائي وتكييف المواد الكهربية الناتجة عن ذلك عن طريق القياس الدوري الفولتامترية و المعاوقة الكهروكيميائية (EIS)، والتقنيات الطيفية مثل المطيافية تحت الحمراء (IR) الطيفية UV-Vis، والمطيافية للقوة الذرية (AFM)، والميكروسكوب الإلكتروني الماسح (MEB) وأخيراً، تم استخدام الأقطاب الكهربية المطورة كأجهزة استشعار كهروكيميائية للكشف عن مركبات الموجودة بتراكيز جد ضعيفة، لا سيما منها الجلوكوز.

الكلمات المفتاحية: ا لبلمرة الكهربية، بولي انلين، الأقطاب المعدلة، الجسيمات المعدنية الانتقالية، أكسدة الجلوكوز.