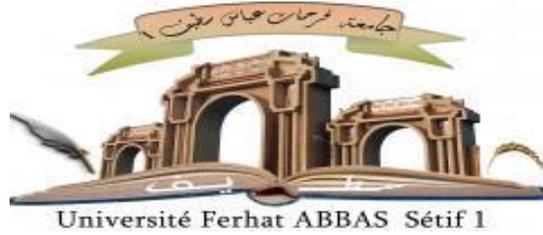


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS – SETIF1
FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

Doctorat 3ème Cycle (LMD)

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Génie des procédés

Option : Matériaux Polymères

Par

Mr. DJARA Razik

THÈME

Etude de l'influence des conditions de synthèse sur les propriétés électrochimiques de la polyaniline pour la réalisation d'un capteur à glucose

Soutenue le : 22/05/2021 devant le Jury :

Pr. D. BENACHOUR	UFAS-Sétif- 1	Président
Pr. M. BENAICHA	UFAS-Sétif- 1	Directeur de thèse
Dr. S. TINGRY	UM- Montpellier	Co-directrice de thèse
Pr. A. ZOUAOU	UFAS- Sétif- 1	Examineur
Pr. H. DJIDJELLI	UAMB- Béjaia	Examineur
Pr. A. BOUKERROU	UAMB- Béjaia	Examineur
Dr. Y. HOLADE	UM-Montpellier	Invité
Pr. A. MERZOUKI	UFAS-Sétif- 1	Invité

Dédicaces

Aucune dédicace ne pourrait exprimer mes gratitude ;

*Je dédie cette thèse à la mémoire de ma mère, à mon
père, à mes frères et sœurs ainsi qu'à toute la famille DJARA.*

Razik

Remerciements

Le présent manuscrit est le fruit de quatre années d'études doctorales qui se sont déroulées au Laboratoire physico-chimique des hauts polymères (LPCHP), Université de sétif-1 en collaboration avec l'Institut européen des membranes (IEM), Université de Montpellier après avoir bénéficié d'une bourse universitaire dans le cadre de la coopération algéro-française (PROFAS b⁺) (12 mois), avec le soutien financier du Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique-Algérie (MESRS) & de Campus France.

J'adresse mes remerciements à monsieur Mohamed BENAICHA, Professeur à l'université Setif1, pour avoir accepté la direction de cette thèse. Ma grande reconnaissance va également à monsieur Abdelhafid MERZOUKI, Professeur, qui a dirigé mes travaux de recherche durant des années, aussi pour son soutien, sa patience, ses précieuses orientations et encouragements pour la réalisation de ce travail et pour finaliser la rédaction de ce manuscrit.

Je tiens, à remercier Dr. Sophie TINGRY, directrice de recherche CNRS et Responsable de l'équipe, qui m'a accueilli au sein de son laboratoire et m'a permis de disposer d'un bureau privé pour mener ma recherche bibliographique, et d'un équipement électrochimique pour la réalisation de mon activité de recherche durant mon séjour scientifique à l'IEM. Je lui suis infiniment reconnaissant pour ses conseils, sa patience et sa rigueur scientifique.

Je remercie particulièrement Dr. Yaovi HOLADE, Maître de Conférences à l'ENSCM, de m'avoir aidé, orienté dans mon travail et encadré tout au long de mon travail expérimental à l'IEM. Je remercie également Dr. David CORNU, professeur à ENSCM, pour ces conseils avisés durant les présentations de l'état d'avancement de travail en France.

C'est avec un grand honneur que j'adresse mes remerciements les plus respectueux au Professeur Djafer BENACHOUR, de l'université Ferhat Abbas- Sétif1 pour avoir accepté de présider le jury de soutenance, au Professeur Ahmed ZOUAOUI (Univ. Sétif1), Pr. Amar BOUKERROU et Pr. Hocine DJIDJELLI (Univ. Abderrahmane Mira Béjaia) qui ont accepté d'évaluer ce travail.

Au cours de mon séjour en France, j'ai eu l'occasion d'assister à plusieurs conférences organisées soit à l'IEM ou en dehors de Montpellier, ce qui m'as permis de rencontrer et d'échanger avec d'autres doctorants et chercheurs travaillant dans des domaines plus au moins proches de mes centres d'intérêts, et d'acquérir des perspectives scientifiques pour mes futurs

travaux ; aussi je profite de cette occasion pour exprimer mes remerciements à tous ceux qui ont pu contribuer, à leur manière, à rendre cette thèse intéressante et enrichissante.

Je tiens à remercier toutes les personnes de l'IEM pour leur aide et soutien qu'ils m'ont apportés ; je citerai en premier lieu Pr. Patrice HUGUET et Eddy PETIT qui n'ont jamais cessé de m'offrir leur aide, pour la caractérisation des échantillons par Raman et FTIR, Mr. Arie Van der Lee pour la DRX, Mme. Nathalie MASQUELEZ pour l'analyse ATG-DSC et Mr. Didier Cot, Mr. Bertrand REBIERE pour la caractérisation au MEB-EDX, sans oublier la doctorante Nazym TOLEUSHOVA et les autres stagiaires de Master, Rihab, Andrea, Ramon, Thérèse, Alonso et kwanelè avec qui j'ai partagé le bureau de l'IEM, et tous mes collègues du Laboratoire Physico-chimique des Hautes Polymères (LPCHP) et de l'Université Ferhat ABBAS, Sétif-1. Lilia, Khaled, Aghiles, Zohir, Abdelfetah et Ibtissem.

Je tiens également à remercier mes chers parents et mes chers frères Abdelkrim, Abdelwahab et Abdelkader ainsi que mes sœurs pour leur soutien absolu et leurs encouragements qui ont contribué au succès de ce travail de recherche.

Sommaire

Remerciements	1
Sommaire	4
Liste des tableaux	5
Listes des figure.....	6
Introduction générale	7
Chapitre I : Étude bibliographique	1
I.1 Polymères conducteurs	4
I.1.2. Types de polymères conducteurs.....	5
I.1.2.1 Polymères conducteurs électroniques.....	5
I.1.2.1.1 Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)	5
I.1.2.1.2 Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)	6
I.1.2.2. Polymères conducteurs ioniques.....	6
I.1.3 Dopage des polymères conducteurs.....	7
I.1.4 Mécanisme de conduction dans les polymères conducteurs.....	7
I. 2 Polyaniline.....	9
I.2.1 Généralité sur la polyaniline.....	9
I.2.2 Synthèse de la polyaniline.....	10
I.2.2.1 Synthèse chimique.....	10
I.2.2.2 Synthèse électrochimique.....	12
I.2.3 Mécanisme de polymérisation de l'aniline	13
I.2.4 Dopage de la polyaniline.....	14
I.2.5 Matériaux d'électrode à base de polyaniline : Intérêts et applications.....	16
I.2.5.1 Dépôt électrochimique.....	16
I.2.5.2 Dépôt par drop-coating.....	16
I.2.5.3 Dépôt par <i>spin-coating</i>	17
I.2.5.4 Dépôt <i>in-situ</i>	17
I.2.6 Calcination de la polyaniline.....	17
I.2.7 Applications de la polyaniline.....	19
I.2.7.1 Application en électrocalalyse : production de l'hydrogène.....	19
I.2.7.2 Capteurs à glucose.....	27
I.2.7.3 Supercondensateurs.....	30

Chapitre II : Méthodes et techniques de caractérisation

II.1. Produits chimiques.....	33
II.2 Synthèse de la polyaniline.....	33
II.3 Synthèse matériaux ou nano-composites PANI- Ni.....	35
II.4 Traitement thermiques des matériaux à base de polyaniline.....	35
II.5 Techniques de caractérisation.....	37
II.5.1 Techniques de caractérisations physico-physiques.....	37
II.5.1.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	38
II.5.1.2 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	39
II.5.1.3 Analyses thermogravimétrique (ATG) calorimétrie différentielle à balayage	39
II.5.1.4 Méthode des quatre points.....	40
II.5.1.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)	41
II.5.1.6 Spectroscopie à dispersion d'énergie à rayons X (EDX).....	41
II.5.1.7 Spectrométrie photoélectronique aux rayons X (XPS).....	42
II.5.1.8 Théorie Brunauer, Emmett et Teller (BET).....	43
II.5.1.9 Spectroscopie Raman.....	43
II.5. 2 Caractérisation électrochimique	44
II.5. 2.1 Nettoyage des verreries.....	44
II.5. 2. 2 Préparation des encres catalytiques.....	45
II.5. 2. 3 Chronoampérométrie (CA) et Chronopotentiométrie (CP).....	47
II.5. 2. 4 Voltampérométrie cyclique (CV).....	47
II.5. 2. 5 Voltampérométrie à balayage linéaire (LSV).....	48

Chapitre III : Optimisation des conditions de synthèse de la polyaniline

III.1 Effet de la concentration en agent dopant.....	51
III.1.1 Caractérisations physico-chimiques.....	51
III.1.1.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR).....	52
III.1.1.2 Analyse par diffraction des rayons X.....	53
III.1.1.3 Analyse thermique ATG-DSC.....	54
III.1.1.4 Analyse texturale par BET.....	56
III.1.1 5 Mesure de la conductivité électrique par la méthode de quatre points.....	57
III-1.2 Caractérisations électrochimiques.....	58
III.1.3. Caractérisation morphologique par MEB.....	61

III.2 Effet du rapport molaire Oxydant/ANI.....	62
III.2.1 Caractérisation physico-chimiques.....	62
III.2.1.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR).....	62
III.2.1.2 Analyse par diffraction des rayons X.....	63
III.2.1.3 Analyse thermique ATG-DSC.....	64
III.2.1.4 Analyse texturale par BET.....	65
III.2.1.5 Mesure de la conductivité électrique par la méthode de quatre points....	65
III.2.2 Caractérisations électrochimiques.....	66
III.2.3 Caractérisation morphologique par MEB.....	68
III.3 Effet de la nature de l'agent dopant.....	68
III.3.1 Caractérisation physico-chimiques.....	69
III.3.1.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR.....	69
III.3.1.2 Analyse par diffraction des rayons X.....	70
III.3.1.3 Analyse thermique ATG-DSC.....	71
III.3.1.4 Analyse texturale par BET.....	71
III.3.1.5 Mesure de la conductivité électrique par la méthode des quatre points....	72
III.3.2 Caractérisations électrochimiques.....	73
III.3.3 Caractérisation morphologique par MEB.....	74
III.4 Effet de la nature de l'agent oxydant.....	75
III.4.1 Caractérisation physico-chimiques.....	75
III.4.1.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR).....	75
III.4.1.2 Analyse par diffraction des rayons X.....	76
III.4.1.3 Analyse thermique ATG-DSC.....	77
III.4.1.4 Analyse texturale par BET.....	78
III.4.1.5 Mesure de la conductivité électrique par la méthode des quatre points...	79
III.4.2 Caractérisations électrochimiques.....	80
III.4.3 Caractérisation morphologique par MEB.....	81
III.5 Composition et Criblage de la surface	
III.5.1 Analyse élémentaire EDX	
III.5.2 Caractérisation par spectrométrie photoélectrique X (XPS).....	85
III.5.3 Analyse élémentaire CNHS.....	89
III.6 Effet du vieillissement accéléré sur les propriétés électrochimiques.....	91

Chapitre IV : Etude systématique de synthèse et caractérisation du matériau polyaniline-nickel préparé par calcination thermique

IV.1 Effet de la méthode d'élimination de solvant : Rotovap vs Filtration sous Buchner..	93
IV.2 Optimisation du volume de l'encre catalytique.....	95
IV.3 Effet de la stabilisation thermique.....	98
IV.3.2 Caractérisation physico-chimiques.....	101
IV.3.2.1 Analyse thermique ATG-DSC.....	101
IV.3.2.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	103
IV.3.2.3 Analyse texturales par BET	105
IV.3.2.4 Analyse élémentaire CNHS.....	106
IV.3.2.5 Étude par Spectroscopie Raman.....	107
IV.3.2.6 Analyse morphologique par MEB.....	109
IV.3.2.7 Analyse élémentaire EDX	112
IV.4 Effet de la concentration du sel métallique (Ni(NO ₃) ₂).....	113

Chapitre V : Effet de la durée et la température de calcination sur les propriétés physico-chimiques et électrochimiques de polyaniline-nickel

V.1 Effet de la durée de calcination.....	114
V.1.1 Caractérisations électrochimiques.....	114
V. 2.2 Caractérisations physico-chimiques	116
V. 2.2.1 Analyse thermique ATG-DSC.....	116
V.2.2.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	117
V.2.2.3 Analyse texturale par BET.....	118
V.2.2.4 Analyse élémentaire CNHS.....	119
V.2.2.5 Étude par Spectroscopie Raman.....	121
V.2.2.6 Analyse morphologique MEB.....	122
V.2.2.7 Analyse élémentaire EDX.....	123
V.2 Effet de la température de la calcination.....	125
V.2.1 Caractérisation électrochimique.....	125
V.2.2 Caractérisations physico-chimiques.....	127

V.2.2.1 Analyse thermique ATG-DSC.....	127
V.2.2.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	128
V.2.2.3 Analyse texturale BET.....	129
V.2.2.4 Analyse élémentaire CNHS.....	130
V.2.2.5 Étude par Spectroscopie Raman.....	131
V.2.2.6 Analyse morphologique MEB.....	132
V.2.2.7 Analyse élémentaire EDX.....	133
V.3 Performances électrochimiques dans un électrolyte 1 M KOH.....	135
V.4 Caractérisation des nano-catalyseurs par spectroscopie XPS.....	139
V.5 Caractérisation d'électrodes modifiées vis-à-vis de la détection de glucose	146
Conclusion générale.....	150
Annexes	154
Références bibliographiques	176
Résumé.....	

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau 1 :	Teneur énergétique des différents combustibles	20
--------------------	--	----

Chapitre II

Tableau 1 :	Conditions de synthèse de la polyaniline (PANI).....	34
--------------------	--	----

Tableau 2 :	Conditions de traitement thermique de différents matériaux à base de polyaniline (PANI).....	37
--------------------	--	----

Chapitre III

Tableau 1.	Données expérimentales obtenues par l'analyse EDX	83
-------------------	---	----

Tableau 2 :	Données expérimentales de l'ajustement des spectres XPS.....	86
--------------------	--	----

Tableau 3 :	Données expérimentales de l'ajustement des spectres XPS de N1s.....	88
--------------------	---	----

Tableau 4 :	Données quantitatives d'analyse élémentaire (CHNS) de PANI synthétisée avec différentes conditions.....	90
--------------------	---	----

Chapitre IV

Tableau 1 :	Données extraites de l'analyse ATG-DSC de PANI et PANI-Ni (0.023 M Ni(+II) traités et non traités thermiquement.....	103
--------------------	--	-----

Tableau 2 :	Données des isothermes d'adsorption-désorption de N ₂ (77 K).....	105
--------------------	--	-----

Tableau 3 :	Données de l'analyse Raman du PANI-Ni traités thermiquement.....	108
--------------------	--	-----

Chapitre V

Tableau 1 :	Quantité de l'oxygène mesurée par l'analyse O des matériaux préparés...	120
--------------------	---	-----

Tableau 2 :	Données expérimentales obtenues par spectroscopie Raman du PANI-NI (0.165M Ni (+II) stabilisé et calciné à 1000 °C pendant différentes durée de calcination.....	122
--------------------	--	-----

Tableau 3 :	Données expérimentales obtenues par spectroscopie Raman du PANI-NI (0.165M Ni (+II) stabilisé et calciné à 800, 900 et 1000 °C pendant 6h.	132
--------------------	--	-----

Tableau 4 :	Pics de décomposition de S2p pour PANI-Ni-TS350-TC900.....	140
--------------------	--	-----

Liste des figures

Chapitre I

Figure 1 :	Structure électronique du polyacétylène.....	4
Figure 2 :	Exemple des polymères conducteurs intrinsèques (PCI).....	5
Figure 3 :	Conductivité électrique de quelques polymères conducteurs.....	6
Figure 4 :	Représentation dans le modèle de bande pour les différents types de matériaux.....	8
Figure 5 :	Structure générale de la polyaniline : n définit le degré de polymérisation	9
Figure 6 :	Structure chimique des trois types de polyaniline. a) leucoéméraldine (LE) (b) éméraldine base (EB) et (c) pernigraniline (PG) : n = degré de polymérisation.....	10
Figure 7 :	Synthèse chimique oxydative de la polyaniline.....	12
Figure 8 :	Formation du cation radical de l'aniline.....	12
Figure 9 :	Propagation de la chaîne polymère par couplage cation radical/aniline ou deux cation radical.....	13
Figure 10 :	Terminaison de la chaîne polymère.....	14
Figure 11 :	Mécanisme de protonation de polyaniline par un acide fort.....	15
Figure 12 :	Réticulation de la PANI sous l'effet de la chaleur en atmosphère inerte.	18
Figure 13 :	Importance de l'hydrogène dans différents secteurs énergétiques.....	19
Figure 14 :	Méthodes de production d'hydrogène à partir de ressources naturelles.....	21
Figure 15 :	Situation actuelle de la production mondiale d'hydrogène par source... ..	22
Figure 16 :	Diagramme volcanique de différents métaux en milieu acide et (b) en milieu alcalin.....	24
Figure 17 :	Principe de fonctionnement d'un biocapteur	27
Figure 18 :	Principe des capteurs de glucose enzymatiques appartenant à : (A) première génération, (B) deuxième génération et (C) troisième génération.....	29

Chapitre II

Figure 1 :	Méthodes de récupération de la matière solide ; (A) par filtration et (B) par évaporateur rotatif (Rotavap).....	34
Figure 2 :	Esquisse de la stratégie utilisée pour la synthèse de nanoparticules de Ni et Ni ₃ S ₂ autoportantes sur une matrice de C, N, S, Ni.....	35
Figure 3 :	Diagramme ATG-DSC de la PANI-R.....	35
Figure 4 :	Principe de diffraction des rayons X.....	38
Figure 5 :	Représentation schématique de la sonde avec 4 pointes alignées.....	39
Figure 6 :	Dispositif expérimental utilisé pour mesurer la conductivité électrique par la méthode de quatre pointes.....	40
Figure 7 :	Schéma simplifié le principe d'analyse XPS.....	41

Figure 8 :	Exemple typique d'une isotherme d'adsorption/désorption de l'azote liquide (N ₂) par BET.....	42
Figure 9 :	(A) CV à l'état stable enregistré dans 0,1 M KOH saturé en N ₂ à 100 mV s ⁻¹ à 25 °C et (B) CVs enregistrés dans un électrolyte aqueux de KOH (0,1 ou 1 M) saturé en H ₂ à 1 mV s ⁻¹ à 25 °C.....	45
Figure 10 :	Profil typique d'une réponse du courant en fonction du temps.....	46
Figure 11 :	Illustration d'une cellule à trois électrodes et exemple d'un voltammogramme cyclique.....	47
Figure 12 :	Exemple typique de calcul de la surface électrochimiquement active (ECSA) à partir de la capacité à double couche.....	49

Chapitre III

Figure 1 :	Spectres FTIR de PANI synthétisée à différentes concentrations en HCl (0,3 à 1,00 M) avec APS comme agent oxydant (R = [APS]/[ANI] = 2).....	51
Figure 2 :	Diagrammes DRX de PANI synthétisée à différentes concentrations en HCl (0,3 à 1,00 M) avec APS comme agent oxydant (R = [APS]/[ANI] = 2).....	53
Figure 3 :	Diagrammes ATG-DSC de PANI synthétisée à différentes concentrations en HCl (0,3 à 1,00 M) avec APS comme agent oxydant (R = [APS]/[ANI] = 2).....	54
Figure 4 :	Isothermes d'adsorption-désorption de N ₂ de PANI synthétisée à différentes concentrations en HCl (0,3 à 1,00 M) avec APS comme agent oxydant (R = [APS]/[ANI]=2).....	55
Figure 5 :	Evolution de la conductivité électrique de PANI synthétisée à différentes concentrations en [HCl] (0,3 à 1,00 M) avec APS comme oxydant agent R= [APS]/[ANI] = 2.....	57
Figure 6 :	Performances électrochimiques des électrodes modifiées à base de PANI synthétisée à différentes concentrations en [HCl] (0,3 à 1,00 M) avec APS comme agent oxydant (R = [APS]/[ANI] = 2) dans 0,5M H ₂ SO ₄ saturée de N ₂ à 25 °C . (a) CVs à 100 mV s ⁻¹ , (f) 7 ^{ème} LSV sans iR à 5 mV s ⁻¹ , (g) Diagrammes de Nyquist dans le plan complexe à E _{appl} = -0,6 V vs. RHE et (h) pente de Tafel,.....	58
Figure 7 :	Images MEB de PANI synthétisée à différentes concentrations en [HCl] : (a, b) 0,3 M, (c, d) 0,50 M et (e, f) 1,00 M. Agent oxydant = APS, R = [APS]/[ANI] = 2 et [ANI] = 0,1 M.....	60
Figure 8 :	Spectres FTIR de PANI synthétisé avec HCl à 0,5 M, [APS] = 0,2 M pour différents rapports R = [APS]/[ANI].....	62
Figure 10 :	Diagrammes DRX de PANI synthétisés avec HCl à 0,5 M, [APS] = 0,2 M pour différents rapports R = [APS]/[ANI].....	63
Figure 11 :	Isothermes d'adsorption-désorption de N ₂ de PANI synthétisées avec HCl à 0,5 M, [APS] = 0,2 M pour différents rapports R =[APS]/[ANI].	64

Figure 12 :	Evolution de la conductivité électrique de PANI synthétisée avec HCl 0,5 M, [APS] 0,2 M pour différents rapports $R = [APS]/[ANI]$	65
Figure 13 :	Performances électrochimiques dans 0,5M H ₂ SO ₄ saturée de N ₂ à 25 C° des électrodes modifiées à base de PANI synthétisée en HCl à 0,5 M, [APS] = 0,2 M pour différents rapports $R = [APS]/[ANI]$. (a) CVs à 100 mV s ⁻¹ , (f) 7 ^{ème} LSV sans iR à 5 mV s ⁻¹ , (g) diagrammes de Nyquist dans le plan complexe à E _{appl} = -0,6 V vs RHE, (h) pente de Tafel.....	66
Figure 14 :	Images MEB de PANI synthétisée en HCl à 0,5 M et [APS] = 0,2 M pour différents rapports $R = [APS]/[ANI]$. (a, b) R = 0,5, (c, d) R = 1 et (e, f) R = 2.....	67
Figure 15 :	Spectres FTIR de PANI synthétisée avec différents agents dopants à 0,5 M, [APS] = 0,2 M et $R = [APS]/[ANI] = 0,5$	68
Figure 16 :	Diagrammes DRX de PANI synthétisée avec différents agents dopants à 0,5 M, [APS] = 0,2 M et $R = [APS]/[ANI]$	69
Figure 17 :	Diagrammes ATG-DSC de PANI synthétisée avec différents agents dopants à 0,5 M, [APS] = 0,2 M et $R = [APS]/[ANI] = 0,5$	70
Figure 18 :	Isothermes d'adsorption-désorption de N ₂ de PANI synthétisée avec différents agents dopants à 0,5 M, [APS] = 0,2 M et $R = [APS]/[ANI] = 0,5$	71
Figure 19 :	Evolution de la conductivité électrique de PANI synthétisée avec différents agents dopants à 0,5 M, [APS] = 0,2 M et $R = [APS]/[ANI] = 0,5$	72
Figure 20 :	Performances électrochimiques des électrodes modifiées à base de de PANI synthétisée avec différents agents dopants à 0,5 M, [APS] = 0,2 M et $R = [APS] / [ANI] = 0,5$ dans 0,5 M H ₂ SO ₄ saturée de N ₂ à 25 ° C. (a) CVs sans iR enregistrés à 100 mV s ⁻¹ , (f) 7 ^{ème} LSV sans iR enregistrés à 5 mV s ⁻¹ , (g) Diagrammes de Nyquist dans le plan complexe à E _{appl} = -0,6 V vs. RHE, (h) Pente de Tafel.....	73
Figure 21 :	Images MEB du PANI synthétisée avec différents agents dopants à 0,5 M : (a, b) HCl, (c, d) HNO ₃ , (e, f) H ₂ SO ₄ et (g, h) H ₃ PO ₄ . Agent oxydant = APS et $R = [APS]/[ANI] = 0,5$	74
Figure 22 :	Spectres FTIR de PANI synthétisée avec différents agents oxydants $R = [agent\ oxydant]/[ANI] = 0,5$, HCl à 0,5 M et [ANI] = 0,4 M.....	75
Figure 23 :	Diagrammes DRX de PANI synthétisée avec différents agents oxydants $R = [agent\ oxydant]/[ANI] = 0,5$, HCl à 0,5 M et [ANI] = 0,4 M.....	76
Figure 24 :	Diagrammes ATG-DSC de PANI synthétisée avec différents agents oxydants $R = [agent\ oxydant]/[ANI] = 0,5$, HCl à 0,5 M et [ANI] = 0,4M.....	77
Figure 25 :	Isothermes d'adsorption-désorption de N ₂ de PANI synthétisée avec différents agents oxydants $R = [agent\ oxydant]/[ANI] = 0,5$, HCl à 0,5 M et [ANI] = 0,4M.....	77

Figure 26 :	Evolution de la conductivité électrique de PANI synthétisée avec différents agents oxydants $R = [\text{agent oxydant}]/[\text{ANI}] = 0,5$, HCl à 0,5 M et $[\text{ANI}] = 0,4$ M.....	78
Figure 27 :	Performances électrochimiques des électrodes modifiées à base de de PANI synthétisée avec différents agents oxydants $R = [\text{agent oxydant}]/[\text{ANI}] = 0,5$, HCl à 0,5 M et $[\text{ANI}] = 0,4$ M. (a) CVs enregistrés à 100 mV s^{-1} , (f) 7 ^{ème} LSV sans iR enregistrés à 5 mV s^{-1} , (g) Diagrammes de Nyquist dans le plan complexe à $E_{\text{appl}} = -0,6 \text{ V vs. RHE}$, (h) pente de Tafel.....	80
Figure 28 :	Images MEB du PANI synthétisé avec différents agents oxydants, rapport $R = [\text{agent oxydant}] / [\text{ANI}] = 0,5$, [HCl] 0,5 M, et $[\text{ANI}] = 0,4$ M. (a, b) APS, (c, d) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ et (e, f) KMnO_4	81
Figure 29 :	Spectres EDX de : (A) PANI-APS et (B) PANI- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	83
Figure 30 :	Cartographie élémentaire (échelle = $25 \mu\text{m}$), (a, b, e, f) Effet de la concentration en HCl, (c, d, g, h) Effet du rapport $R = [\text{APS}]/[\text{ANI}]$, (i) rapport atomique C/N.....	83
Figure 31 :	Spectres XPS à basse résolution du PANI-HCl0.5-R0.5-APS, PANI-HCl0.5-R1-APS et PANI-HCl0.5-R0.5- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	84
Figure 32 :	Spectres XPS à haute résolution de C1s pour les matériaux tels que synthétisés : (a) PANI-HCl0,5-R0,5-APS, (b) PANI-HCl0,5-R1-APS, et (c) PANI-HCl0,5-R0,5- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	85
Figure 33 :	Spectres XPS à haute résolution de N1s pour les matériaux tels que synthétisés : (a) PANI-HCl0,5-R0,5-APS, (b) PANI-HCl0,5-R1-APS, et (c) PANI-HCl0,5-R0,5- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	86
Figure 34 :	Composition atomique de la surface des différents types d'espèces N déterminés par l'XPS (N1s).....	87
Figure 35 :	Rapports atomiques (C/N) et (C/H) déterminés à partir de l'analyse CHNS de PANi synthétisé avec différentes conditions.....	88
Figure 36 :	Durabilité par LSV à 5 mV s^{-1} dans 0,5 M H_2SO_4 à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ PANI-R0.50_HCl0.50_APS. (b) Évolution de la surtension (η) à $j = -10 \text{ mA cm}^{-2}$ du nombre de cycles pour PANI-R0.50_HCl0.50_APS et PANI-R1_HCl0.50_APS.....	90

Chapitre IV

Figure 1 :	(A) CVs enregistrés à 50 mV s^{-1} entre 0 et 1.58 V vs. RHE : Encadré : CVs des matériaux sans traitement thermique. (B) CVs enregistrés à 50 mV s^{-1} entre 0.92 et 1.58 V vs. RHE : l'encadré représente la charge électrique d'échange (Q) du processus faradique du pic de réduction du NiO(OH). (C) Courbes de polarisation HER à 5 mV s^{-1} dans 0.1 M KOH.....	93
Figure 2 :	(A) CVs enregistrés à 50 mV s^{-1} entre 0.92 et 1.58 V vs. RHE, (E) Surface électrochimiquement active (ECSA) et la charge électrique d'échange (Q), (F) Courbes de polarisation HER non corrigées par l'iR enregistrées à 5 mV s^{-1} dans 0.1 M KOH à 25°C	95

Figure 3 :	(A) CVs enregistrés à 50 mV s^{-1} entre 0 et 1.58 V vs. RHE. (B-H) détermination de C_{dl} : (B, D, F) CVs enregistrés à différentes vitesses entre 0.84 et 1.02 V vs. RHE, (B, C) $100 \mu\text{L}$, (D, E) $160 \mu\text{L}$ et (F, G) $200 \mu\text{L}$. (C, E, G) Courants anodique (I_a) et cathodique (I_c) à 0.93 V vs. RHE ($I_a = f(v)$), (H) $\Delta I = f(v)$ ($I = I_a - I_c$). (I) Calcul de la charge de l'échange électrique (Q).....	96
Figure 4	(A) CVs à 50 mV s^{-1} entre 0.92 et 1.58 V vs. RHE pour un volume d'encre catalytique de $100 \mu\text{L}$, l'encadré est la charge électrique d'échange (Q). (B) courbes de polarisation HER à 5 mV s^{-1} dans 0.1M KOH pour PANI-Ni, PANI-Ni-TS290 et PANI-Ni-TS290-TC1000.....	97
Figure 5 :	(A) CVs enregistrés à 50 mV s^{-1} entre 0.92 et 1.58 V vs. RHE pour un volume d'encre catalytique de $160 \mu\text{L}$. (B) Courbes de polarisation HER enregistrées à 5 mV s^{-1} , (C) Surface électrochimiquement active (ECSA) et la charge électrique d'échange (Q), (D) Impédance de Nyquist dans le plan complexe à $E_{appl} = -0,43 \text{ V}$ vs. RHE dans 0.1 M KOH.....	99
Figure 6 :	Courbes ATG-DSC de PANI et PANI-Ni ($0.023 \text{ M Ni}^{(+II)}$) traités et non traités thermiquement.....	100
Figure 7 :	Diagrammes de diffraction des rayons X de PANI et PANI-Ni ($0.023 \text{ M Ni}^{(+II)}$) traités et non traités thermiquement.....	103
Figure 8 :	Isothermes d'adsorption-désorption d'azote liquide (N_2) de PANI et PANI-Ni ($0.023 \text{ M Ni}^{(+II)}$).traités et non traités thermiquement.....	104
Figure 9 :	Résultats de l'analyse CHNS : Composition (% en poids) et les rapports atomiques des différents éléments (C, N, S et H) pour PANI-Ni-TS290-TC1000 ($290 \text{ }^\circ\text{C}$), PANI-Ni-TS290-TC1000 ($290 \text{ }^\circ\text{C}$) et PANI-Ni -TC1000.....	105
Figure 10 :	(A) Spectroscopie Raman du PANI-Ni-TS250-TC1000 ($250 \text{ }^\circ\text{C}$), PANI-Ni-TS290-TC1000 ($290 \text{ }^\circ\text{C}$), PANI-Ni-TS350-TC1000 ($350 \text{ }^\circ\text{C}$), PANI-Ni-TC1000 (control) et PANI-TS350-TC1000 (Blank). (B) Spectroscopie Raman intégré du PANI-Ni-TS290-TC1000.....	107
Figure 11 :	Images MEB de PANI et du PANI-Ni ($0.023 \text{ M Ni}^{(+II)}$), traités et non traités thermiquement.....	108
Figure 12 :	Images MEB et cartographies EDX correspondantes de : (A) PANI-Ni, (B) PANI-Ni-TS290, (C) PANI-Ni-TS290-TC1000 et (D) PANI-Ni-TC1000. Barre d'échelle = $25 \mu\text{m}$	110
Figure 13 :	Rapport atomique des éléments C, N, S et Ni à partir des résultats de l'analyse EDX, la ligne pointillée représente le rapport atomique théorique $\text{Ni/S} = 1,5$	111
Figure 14 :	(A) CVs enregistrés à 50 mV s^{-1} entre 0, 1.58 V vs RHE (B) CVs enregistrés à 50 mV s^{-1} entre 0.92 et 1.58 V vs. RHE, (C) $\Delta I = f(v)$; $\Delta I = I_a - I_c$, (D) ECSA. (E) Charge électrique d'échange (Q), (F) Courbes de polarisation HER enregistrées à 5 mV s^{-1} dans 0.1 M	

KOH pour le PANI-Ni-TS350-TC1000-2h synthétisé avec 0.023 et 0.165 M en Ni (⁺ II).....	112
--	-----

Chapitre V

Figure 1 :	(A) CVs enregistrés à 50 mV s ⁻¹ entre 0.92 et 1.58 V vs. RHE dans 0.1M KOH. (B) $\Delta I = f(v)$; $\Delta I = I_a - I_c$. (C) ECSA en fonction de la durée de calcination. (D) la charge électrique d'échange (Q) du processus faradique du pic de réduction de NiO(OH).....	114
Figure 2 :	Courbes de polarisation de (E) HER et (B) OER non corrigées par l'iR, enregistrées à 5 mV s ⁻¹ dans 0.1 M KOH pour PANI-Ni-ST350 calciné pour différentes durée (2, 6 et 12).....	115
Figure 3 :	Courbes ATG - DSC à 5 °C min ⁻¹ et débit d'air 100 ml min ⁻¹ .de PANI et PANI-Ni (0.156 M Ni(⁺ II)).traités et non traités thermiquement.....	116
Figure 4 :	Diffraction des rayons X du PANI-Ni (0.156 M Ni(⁺ II)) calcinés à 1000 °C sous N ₂ pendant 2h, 6h et 12h.....	117
Figure 5 :	: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote liquide (N ₂) du PANI-Ni (0.165 M Ni(⁺ II)) calciné à 1000°C sous N ₂ pendant 2h, 6h et 12h.....	118
Figure 6 :	Résultats de l'analyse CHNS : (A) Composition (% en poids) des différents éléments et (B) rapports atomiques C/N, C/H, C/S et N/S de PANI et PANI-Ni (0.165 M Ni(⁺ II)) traités et non traités thermiquement.....	119
Figure 7 :	Spectroscopie Raman : (A) PANI-Ni-TS350-TC1000-TC12h, (B) PANI-Ni-TS350-TC1000-TC6h et (C) PANI-Ni-TS350-TC1000-TC2h.....	120
Figure 8 :	Images MEB : (H) PANI-Ni, (I) PANI-Ni-TS350, (J1, J2) PANI-Ni-TS350-TC1000-TC2h, (K1, K2) PANI-Ni-TS350-TC1000-TC6h et (L1, L2) PANI-Ni-TS350-TC1000-TC12h.....	122
Figure 9 :	Résultats de l'analyse EDX : (A) Compositions (%at) des différents éléments et (B) rapports atomiques C/N, Ni/S et Ni/O de PANI et PANI-Ni (0.165 M Ni(⁺ II)) stabilisé et calciné à 1000 °C pendant 2 et 6 et 12h.....	123
Figure 10 :	Images MEB et cartographie EDX correspondante du PANI-Ni-TS350-TC1000 à différents temps de calcination, (A) 2 h, (B) 6 h et (C) 12 h. Barre d'échelle = 10 µm.....	124
Figure 11 :	(A) CVs enregistrés à 50 mV s ⁻¹ entre 0.92, 1.58 V vs. RHE (B) $\Delta I = f(v)$, $\Delta I = I_a - I_c$ à 0,93 V vs. RHE (C) ECSA en fonction de la température de calcination. (D) Charge électrique d'échange (Q), dans 0,1 M KOH à 25 °C de PANI-Ni (0.165 M Ni(⁺ II)) stabilisé et calciné à 1000 °C pendant 2 et 6 et 12h.....	125
Figure 12 :	Courbes de polarisation. (A) HER et (B) OER non corrigées par l'iR enregistrées à 5 mV s ⁻¹ , du PANI-Ni (0.165 M Ni(⁺ II)) stabilisé et calciné à 1000 °C pendant 2 et 6 et 12h.....	126

Figure 13 :	Diagrammes ATG-DSC de PANI et PANI-Ni (0.156 M Ni ^(+II)) traités et non traités thermiquement à différentes températures de calcination.....	127
Figure 14 :	Diffraction des rayons X du PANI-Ni (0.156 M Ni ^(+II)) stabilisé et calciné à 800, 900 et 1000 °C sous N ₂ pendant 6h.....	128
Figure 15 :	Isothermes d'adsorption-désorption d'azote liquide (N ₂) du PANI-Ni (0.156 M Ni ^(+II)) stabilisé et calciné à 800, 900 et 1000 °C sous N ₂ pendant 6h et de PANI-TS350-TC900-TC6h.....	129
Figure 16 :	Composition (en poids) des éléments C, N, S et H obtenus par l'analyse CHNS pour les différents matériaux synthétisés.....	130
Figure 17 :	Spectroscopie Raman : (A) PANI-Ni-TS350-TC1000, (B) PANI-Ni-TS350-TC900 et (C) PANI-Ni-TS350-TC800.....	131
Figure 18 :	Images MEB de : (H1, I1, J1) PANI-Ni-TS350-TC900, et (H2, I2, J2) PANI-Ni-TS350-TC800.....	132
Figure 19 :	Résultats de l'analyse EDX : (A) Compositions (%at) des différents éléments et (B) rapports atomiques C/N, Ni/S et Ni/O de PANI-Ni (0.165 M Ni ^(+II)) stabilisé et calciné à 800, 900 et 1000°C sous N ₂ pendant 6h.....	133
Figure 20 :	Images MEB et cartographie EDX correspondante du matériau PANI-Ni-TS350-TC6h : (A) 800 °C et (B) 900 °C. Barre d'échelle = 10 µm...	133
Figure 21 :	(A) CVs à 50 mV s ⁻¹ entre 0.92 et 1.58 V vs. RHE dans 1M KOH avant et après l'essai de durabilité accélérée (ADT). (B) Charge électrique d'échange (Q) du processus faradique du pic de réduction NiO(OH) du PANI-Ni-TS350-TC900-TC6h.....	135
Figure 22 :	(A) Chronopotentiométrie à j = -10 mA cm ⁻² pendant 62h : Insérer la chronoampérométrie à E _{appl} = -0,34 V vs. RHE. (B) Courbes de polarisation HER enregistrées à 5 mV s ⁻¹ . (C) Pentas de Tafel déterminée par la densité du courant. (D) Pentas de Tafel déterminé par (R _{ct}) du PANI-Ni-TS350-TC900-TC6h dans 1M KOH.....	136
Figure 23 :	(A) Courbes de polarisation de l'OER enregistrées à 5 mV s ⁻¹ . (B) Chrono-potentiométrie OER à j = +10 mA cm ⁻² pendant l'ADT : Insérer la chronoampérométrie de l'OER à E _{appl} = 1,66 V vs. RHE (sans correction par l'iR). (C) Pentas de Tafel de l'OER du PANI-Ni-TS350-TC900-TC6h dans 1M KOH.....	137
Figure 24 :	Performances du Pt/Vulcan commercial et du Ni ₃ S ₂ à base de PANI synthèse avec 0,165 M Ni(+II). (A) Courbes de polarisation HER sans iR enregistrées à 5 mV s ⁻¹ . (B) Courbes de polarisation OER enregistrées à 5 mV s ⁻¹ . (C) Pente du Tafel du HER (D) Pente du Tafel de l'OER, dans 1M KOH à 25 °C.....	138
Figure 25 :	Spectres XPS à basse résolution de différents matériaux synthétisés...	139
Figure 26 :	Spectres XPS à haute résolution de S2p pour PANI-Ni, PANi-Ni-TS350, PANI- TS350-TC900 et PANI-Ni-TS350-TC900.....	140
Figure 27 :	Spectres XPS à haute résolution de Ni2p de PANI-Ni-TS350-TC800 et PANI-Ni-TS350-TC900.....	141

Figure 28 :	Spectres XPS à haute résolution de N1s pour PANI-Ni, PANI-Ni-TS350, PANI-Ni-TS350-TC800 et PANI-Ni-TS350-TC900.....	142
Figure 29 :	Spectres XPS haute résolution de : (A) C1s et (B) O1s pour différents matériaux étudiés.	143
Figure 30 :	Caractérisation de la surface par XPS. (A) Composition atomique globale de la surface de différents matériaux à base de PANI-Ni (0.156 M (Ni(+II)). (B) Composition atomique de la surface des espèces à base de Ni de PANI-Ni-TS350-TC900 et PANI-Ni-TS350-TC800.....	144
Figure 31 :	Caractérisation et composition de la surface par XPS : (A) Espèces à base de l'azote (N)vet (B) Espèces à base de carbone (C) pour les différents matériaux étudiés.....	145
Figure 32	: CVs à 5 mV s ⁻¹ dans milieu neutre (PBS, ph 7) en absence et présence du glucose (5 mM) de PANI, PANI-TS350-TC900-TC6h et PANI-Ni-TS350-TC900-TC6h.	146
Figure 33	Voltammogrammes cyclique à 5 mV s ⁻¹ dans milieu neutre (PBS, ph 7) PANI-Ni-TS350-TC900-TC6h en fonction de la concentration du glucose (0, 5 et 7.5 mM).	147

Abréviations et symboles

PANi : Polyaniline

PANI-EB : Polyaniline émeraude base

PANI-HCl : Polyaniline dopée par l'acide chlorhydrique

PANI-ES : Forme sel de la polyaniline

APS : Persulfate d'ammonium

ADT : Test de durabilité accélérée

PANI-APS : Polyaniline oxydée par le persulfate d'ammonium

PANI-Ni : Composite polyaniline-nickel

ECSA : Surface électrochimiquement active

VLS : Vapeur-Liquide- Solide

HER : Réaction d'évolution de l'hydrogène

PCI : Polymère conducteur intrinsèque

XPS : Spectrométrie photoélectronique aux rayons X

ΔG_H : énergie libre de Gibbs

ORR : Réaction de réduction de l'oxygène

OER : Réaction d'évolution de l'oxygène

EDLC : Condensateurs électrostatiques à double couche

TS : température de stabilisation

TC : Température de calcination

Figure X.A₁ : Figure en annexe 1

Figure X.A₂ : Figure en annexe 2

Tableaux X. A1 : Tableaux en annexe 1

MEB : Microscopie électronique à balayage

EDX : Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

FWHM : Largeur à mi-hauteur de pic

ATG : Analyses thermogravimétrique

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage

DRX : Diffraction des rayons X

BET : Théorie Brunauer, Emmett et Teller

S_{BET} : Surface spécifique ($m^2 g^{-1}$)

R_{BJH} : Diamètre des pores

GC-RDE : Disque rotatif de carbone vitreux
GDE : Électrode à diffusion gazeuse
CP : Feuilles de carbone (carbon paper)
RHE : Électrode réversible à hydrogène
CV : Voltammétrie cyclique
LSV : Voltampérométrie à balayage linéaire
OCP : Potentiel en circuit ouvert
 C_{dl} : Capacité électrochimique à double couche
 I_c : Courant cathodique
EIS : Spectroscopie d'impédance électrochimique potentiostatique
 K_a : Constante de dissociation acide
RF : Facteur de rugosité
Q : Charge électrique
R : Résistance
 R_{ct} : Résistance au transfert de charge à l'interface électrode/électrolyte
 R_{Ω} : Résistance ohmique
 Q_{CPE} : Élément à phase constante
 iR : Chute ohmique
 A_D/A_G : Degré de graphitisation
 L_a : Taille des cristallites
d : Distance interchaînes
 σ : Conductivité
 λ : Longueur d'onde
b : Pente de Tafel

Introduction générale

Introduction Générale :

Le développement des systèmes de stockage et de conversion d'énergie chimique en énergie électrique dans les batteries, les piles à combustible et les capteurs électrochimiques (Capteur à glucose), repose essentiellement sur l'élaboration de matériaux d'électrode très performants et à bas coût. Le coût élevé des métaux nobles, en particulier la série Pt-Ru-Ir et l'Or suscite un grand intérêt pour les polymères conducteurs qui présentent des conductivités électronique et ionique élevées ainsi que d'excellentes propriétés capacitatives, ce qui en font des matériaux de choix dans l'élaboration des électrodes. Parmi ces polymères, la polyaniline (PANi) suscite beaucoup d'intérêt car elle possède une très grande capacité spécifique, de bonnes propriétés électroniques, une bonne stabilité thermique et un faible coût [1, 2]. La particularité du PANi est le pouvoir de passer d'un état semi-conducteur à un état conducteur par dopage redox ou acide-base, ce qui permet d'optimiser les conditions de sa mise en œuvre et d'améliorer ces propriétés de transport électronique.

Dans les applications électrochimiques, la PANI peut agir directement comme une électrode ou indirectement comme un matériau support. À ce jour, la PANI s'est révélée être une matrice idéale pour l'immobilisation de nanoparticules métalliques, ce qui permet d'obtenir des matériaux d'électrode à haute performance et assure également une bonne dispersion des catalyseurs métalliques empêchant leur agglomération [3-5]. Traditionnellement, la PANI est synthétisée par des méthodes chimiques ou électrochimiques, ce qui produit une poudre ou un film mince ayant de bonnes capacités de transfert d'électrons dans les réactions d'oxydo-réduction en (bio)électrocatalyse [6, 7].

La voie de synthèse chimique oxydative de la polyaniline implique la présence d'un agent de dopage et d'un agent oxydant pour polymériser l'aniline (ANI, $C_6H_5NH_2$). Les agents oxydants, tels que l'APS, $K_2Cr_2O_7$, H_2O_2 , $KMnO_4$, KIO_3 [8, 9] permettent l'élimination d'un proton du monomère d'aniline et l'initiation de la polymérisation par des procédés redox impliquant la répétition d'unités monomériques [10]. L'agent dopant ($HClO_4$, $FeCl_3$, NH_4BF_4 , HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4) [5, 11] permet la protonation des atomes d'azote de l'émeraldine base pour former le sel d'émeraldine.

Les paramètres de synthèse chimique basés sur l'agent oxydant, l'agent de dopage et les contre-anions ont une grande influence sur l'état d'oxydation et le niveau de protonation de la PANI, ce qui résulte en diverses morphologies et propriétés finales. Il existe une littérature abondante concernant l'influence de ces paramètres sur la synthèse du PANI. Cependant, les résultats sont difficiles à être comparés en raison des différentes conditions de préparation, et

les travaux traitant de l'effet de tous les paramètres de synthèse sur les caractéristiques électrochimiques de PANI sont rarement disponibles. Dans ce contexte, ce travail de recherche a été motivé par le désir de déterminer les conditions optimales de la synthèse chimique oxydative de la PANI afin d'aboutir à un matériau hautement conducteur et exceptionnellement poreux. Le matériau optimisé a été exploité comme une matrice support pour l'immobilisation des nanoparticules métalliques à base de nickel générées par la calcination thermique à hautes températures, pour développer de nouvelles électrodes avec comme résultats, des performances analytiques améliorées avec des surfaces électrochimiquement actives (ECSA) plus élevées et d'excellentes propriétés électroniques. Économiquement, le coût des électrodes obtenues est faible par rapport à une utilisation des métaux nobles.

Le manuscrit est divisé en cinq chapitres déclinés comme suit :

Le premier chapitre est une revue bibliographique sur les polymères conducteurs, en particulier la polyaniline, qui présente en première partie les méthodes de synthèse, les mécanismes de conduction d'électricité et le processus de dopage. La seconde partie de ce chapitre s'intéresse aux méthodes utilisées pour améliorer les performances électrochimiques de la polyaniline; soit par calcination à hautes températures et/ou l'introduction d'espèces métalliques. Ensuite une présentation détaillée décrit l'intérêt et l'application d'électrodes modifiées à base de la polyaniline et ces dérivés dans le domaine d'électrochimie, de la production de l'hydrogène, des capteurs à glucose et supercondensateurs, en faisant un état de l'art, pour mieux aborder ce sujet par rapport à ce qui a déjà été réalisé dans des études précédentes.

Le second chapitre a été consacré à la description des différentes procédures utilisées pour la synthèse de la polyaniline et les matériaux nanostructurés issus de la calcination de la polyaniline et de la matière première (polyaniline-Nickel). Par ailleurs, la définition de diverses techniques électrochimiques et physico-chimiques utilisées pour la caractérisation des matériaux synthétisés au cours de ce travail, est présentée.

Le troisième chapitre décrit une investigation systématique visant à établir l'influence des conditions de synthèse de la polyaniline, synthétisée par la polymérisation chimique oxydative (concentration en agent dopant, rapport molaire oxydant/Aniline et la nature de l'agent dopant et l'agent oxydant) sur les propriétés (physiques, structurelles, électriques, électroniques, électrochimiques etc...), pour produire une polyaniline avec des fonctionnalités désirées.

Des électrodes modifiées à base de PANI ont été réalisées pour optimiser et mettre en évidence l'impact de ces conditions sur les propriétés electrocatalytiques vis-à-vis de la réaction de dégagement de l'hydrogène (H_2) en milieu acide (0.5 M H_2SO_4).

Dans les quatrième et cinquième chapitres, une étude complète et approfondie est présentée. Elle concerne le développement d'un nouveau catalyseur rarement étudié, via un processus dit vapeur-liquide-solide (VLS) qui consiste en une calcination thermique à haute température sous atmosphère inerte d'un composite à base de polyaniline, optimisé dans le chapitre précédent (Chapitre III), et de nickel (PANI-Ni). L'effet des conditions du traitement thermique appliqué tel que l'effet de stabilisation à différentes températures avant la calcination, la durée de calcination, la température de calcination ainsi que la concentration en Ni ($+II$) ont été étudiés pour générer des complexes métalliques à base de nickel (Ni) et soufre (S). Ces conditions ont été optimisées par rapport aux propriétés électrochimiques (activité catalytique vis à vis de l'HER, la surface électrochimiquement active (ECSA) et la charge électrique d'échange (Q) en milieu alcalin). Le matériau optimisé a été testé vis-à-vis de l'oxydation du glucose en milieu neutre.

Enfin, le manuscrit se termine par une conclusion générale, en résumant les principaux résultats obtenus au cours de ce travail de recherche, et quelques perspectives sont proposées.

Chapitre I : **Étude bibliographique**

Introduction : Ce chapitre présente une revue bibliographique sur les matériaux d'électrode à base de polyaniline utilisés pour la réaction d'évolution de l'hydrogène, les capteurs à glucose et dans les supercondensateurs.

Dans un premier temps, des généralités sont présentées sur les polymères conducteurs en se focalisant sur la polyaniline avec des descriptions sur sa structure chimique, sa méthode de synthèse, son mécanisme de dopage et les méthodes utilisées pour améliorer ces performances électrochimiques, telles que la calcination et le traitement thermique de la polyaniline et l'introduction d'espèces métalliques dans une matrice polyaniline. Ce chapitre se termine par une présentation détaillée des applications d'actualité (production d'hydrogène, capteurs de glucose et supercondensateurs) pour lesquelles la polyaniline et ses dérivés sont des matériaux de choix.

I.1 Polymères conducteurs

Un polymère est une macromolécule constituée d'une unité répétitive appelée monomère, ces unités peuvent être reliées entre elles de plusieurs façons, et généralement par des liaisons covalentes, créant ainsi différentes microstructures [12]. Il y a 50 ans, les polymères étaient considérés comme de bons isolants électriques, ce qui favorisait leur utilisation dans l'isolation électrique, jusqu'en 1970, lorsque Shirakawa a accidentellement réussi à préparer un polyacétylène conducteur (le premier polymère capable de conduire l'électricité) [13]. Par la suite, Heeger et Macdiarmid ont réalisé un dopage oxydatif sur du polyacétylène, augmentant ainsi sa conductivité électrique de 12 ordres de grandeur [2, 3]. Cette invention a suscité l'attention et la curiosité des polyméristes et des électrochimistes du monde entier, ouvrant la voie au développement de nouveaux polymères conducteurs, qui ont été étudiés intensément, notamment le polypyrrole (PPy), la polyaniline (PANI), polythiophène (PT), poly(3,4 éthylènedioxythiophène) (PEDOT), trans-polyacétylène et poly(p-phénylène-vinylène) (PPV) [13-15]. En l'an 2000, les trois scientifiques ont reçu le prix Nobel pour leurs premiers travaux dans le domaine des polymères conducteurs [16].

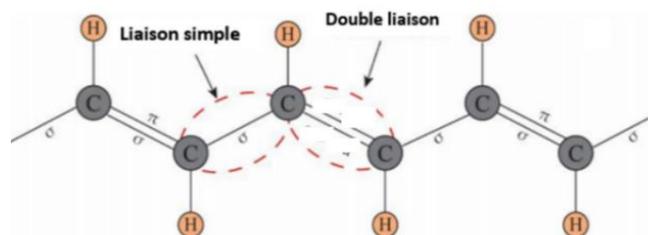


Figure 1 : Structure chimique du polyacétylène.

I.1.2. Types de polymères conducteurs

Le polymère conducteur est une nouvelle génération de matériau qui combine les propriétés mécaniques et la transformabilité d'un polymère avec les propriétés électroniques et optiques des métaux ou des semi-conducteurs [17]. Les polymères conducteurs peuvent être classés en deux catégories principales, les polymères conducteurs électroniques et les polymères conducteurs ioniques. Dans le cadre de notre travail de thèse, nous nous intéressons seulement à la polyaniline, qui fait partie de la famille des polymères intrinsèquement conducteurs.

I.1.2.1 Polymère conducteur électronique

I.1.2.1.1 Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

En général, les polymères conducteurs intrinsèques (PCI) sont des matériaux caractérisés par une chaîne principale conjuguée, constituée de liaisons simples et doubles alternées, fournissant un électron π pour chacun atome de carbone. Ces réseaux π délocalisés sont responsables de la conductivité électronique d'un polymère conducteur [18, 19]. Les polymères les plus connus sont le polypyrrole, le polyacétylène, le polythiophène, la polyaniline et leurs dérivés, etc. La majorité de ces polymères sont caractérisés par une réaction rédox d'oxydo-réduction réversible [20].

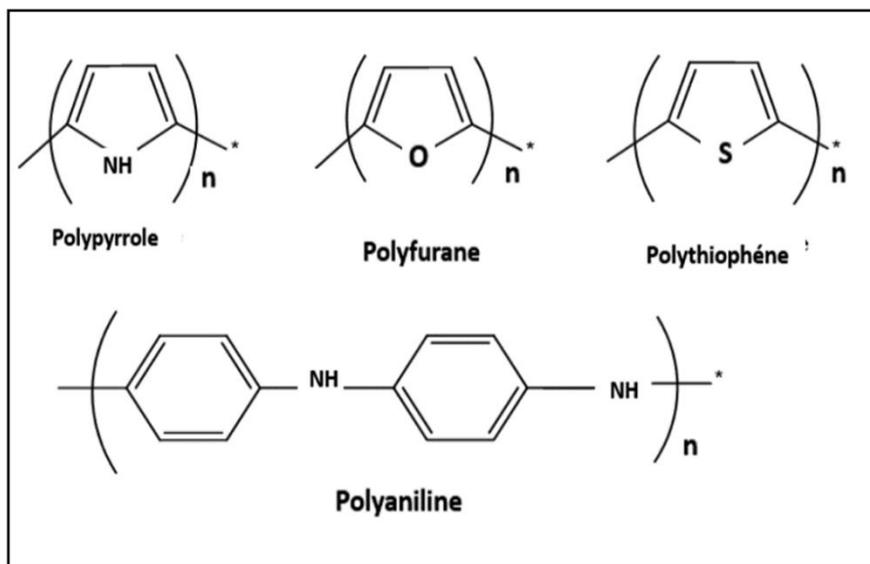


Figure 2 : Exemple des polymères conducteurs intrinsèques (PCI).

La conductivité électrique de ces polymères peut être augmentée par un simple processus de dopage avec des atomes donneurs ou accepteurs d'électrons. Leur conductivité électrique dépend de la nature et la concentration de l'agent dopant, la mobilité des porteurs de charge, la cristallinité et de leur morphologie [21].

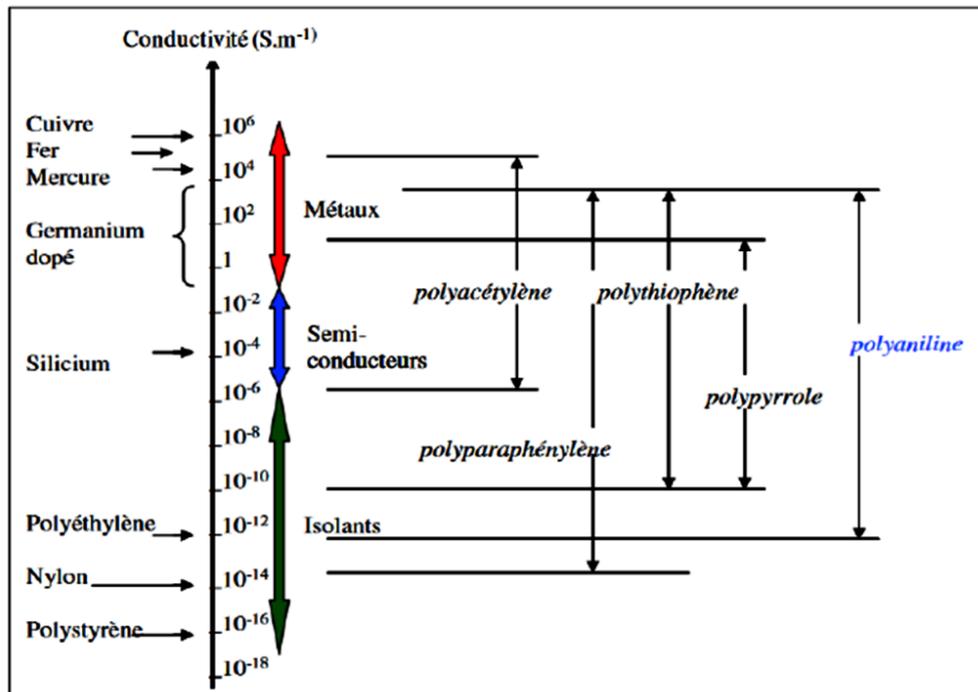


Figure 3 : Conductivité électrique de quelques polymères conducteurs [22].

I.1.2.1.2 Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

Par rapport aux polymères conducteurs intrinsèques (PCI), les polymères conducteurs extrinsèques (PCE) se sont des isolants dans lesquels des charges conductrices telles que le noir de carbone et les charges métalliques sont incorporées. La conductivité est assurée par le phénomène de percolation de nanoparticules conductrices [23].

I.1.2.2. Polymères conducteurs ioniques

Les polymères conducteurs ioniques sont des matériaux leur nom est dérivé de leur propriétés de conduction ionique, ces matériaux sont largement utilisés dans les piles à combustible comme électrolyte solide et membrane [24].

I.1.3 Dopage des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs à l'état brut sont considérés comme des isolants électroniques, ayant généralement une conductivité électrique très faible ($\sigma \leq 10^{-12}$ S / cm). Ces polymères possèdent un état de transition d'un état isolant à un état conducteur ou l'inverse par un simple processus de dopage/dédopage [21].

Le processus de dopage d'un polymère conducteur est réalisé soit par oxydation, soit par réduction avec des accepteurs ou donneurs d'électrons, respectivement. Le dopage de type N consiste en un radical polyanion délocalisé et chargé négativement, en combinaison avec un contre-cation stable, le dopage de type p, quant à lui, est la combinaison d'un contre-anion de l'agent dopant avec un radical polycation chargé positivement, qui rend le matériau électriquement neutre [14]. Le dopage d'un polymère conjugué génère des conductivités électriques très élevées, par la formation des polaron/bipolaron, les porteurs de charge qui se déplacent le long de chaînes polymères [25].

I.1.4 Mécanisme de conduction des polymères conducteurs

Les polymères sont des isolants électriques en raison de la particularité de leur structure qui est constituée uniquement de liaisons covalentes simples C-C. La conjugaison de la chaîne principale est une condition nécessaire pour qu'un polymère puisse conduire l'électricité par le mouvement des porteurs de charge le long de la chaîne principale [26].

Les matériaux sont soit des isolants, des semi-conducteurs ou des conducteurs, leur conductivité électrique étant principalement déterminée par leur structure électronique. Les différents états de matériaux peuvent être efficacement distingués en utilisant la théorie de la bande interdite, cette théorie permettant aussi de déterminer l'effet de la génération de solitons, de polarons et de bipolarons sur la distance de la bande de gap [15, 27].

La bande de valence (BV) est constituée des orbitaux liants π , cette bande est complètement remplie par des électrons. Tandis que la bande de conduction (BC) est formée des orbitales antiliants π^* , cette bande est vide. Par définition la bande interdite, nommée aussi la bande de gap est la différence entre les niveaux d'énergie de l'orbite moléculaire occupée la plus élevée de la BV (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital) et l'orbite moléculaire inoccupée la plus basse de la BC (LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital) [28-30].

Pour les matériaux conducteurs, le cas des métaux, la bande de valence et la bande de conduction se chevauchent, bande de gap 0 eV, donc tous les électrons peuvent passer vers la

bande de conduction. Ces matériaux ont une excellente conductivité électrique, à titre d'exemple le cuivre, l'argent et l'or. La bande interdite (généralement $< 2 \text{ eV}$ pour les matériaux semi-conducteurs) permettant à certains électrons de sauter à la bande de conduction. Pour ces matériaux, la conductivité électrique dépend de certains paramètres comme la température. Quand la bande interdite est trop large ($> 5 \text{ eV}$) et que les électrons ne peuvent pas traverser vers la bande de conduction, ces matériaux sont de bons isolants, comme les polymères et les céramiques [15, 30]. À l'état non dopé, les polymères conducteurs se localisent à la frontière entre les isolants et les semi-conducteurs. La particularité des polymères conducteurs est leur mécanisme de dopage qui permet d'introduire des défauts dans leur structure ; ces porteurs de charges générant une bande plaronique localisée dans la bande de gap minimisant ainsi la distance entre la BV et la BC [31].

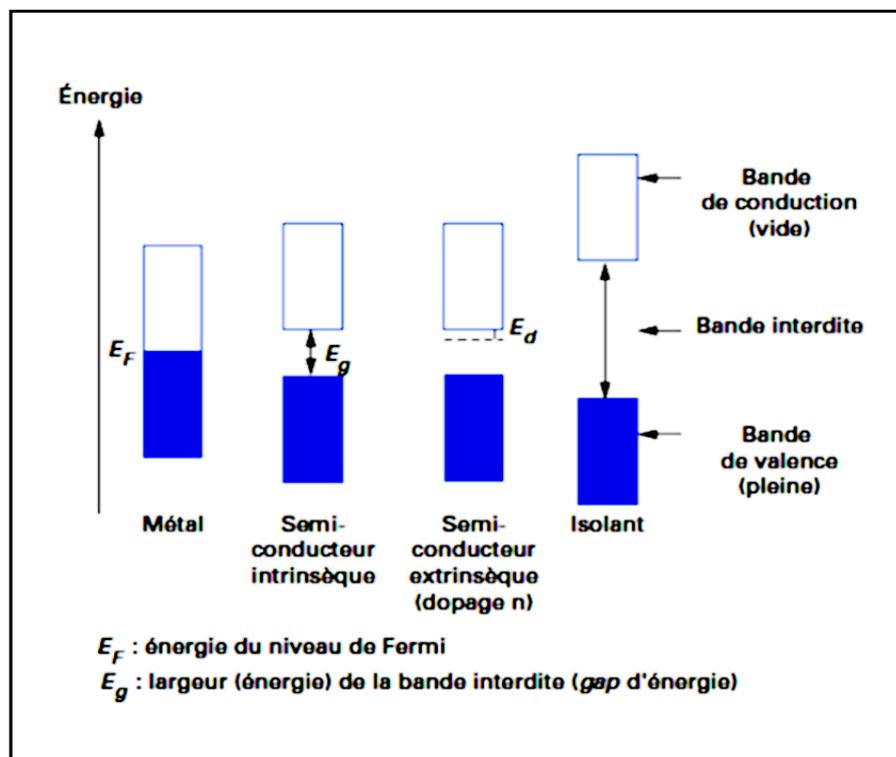


Figure 4 : Représentation du modèle de bande pour les différents types de matériaux [30].

I.2 Polyaniline

I.2.1 Généralités sur la polyaniline

Le polyacétylène est le polymère le plus conducteur de l'électricité, son principal inconvénient est sa stabilité thermique ce qui limite son utilisation, surtout en usage extérieur, nécessitant la recherche sur d'autres polymères conducteurs alternatifs tels que la polyaniline [32]. Au début des années 1980, la polyaniline (PANI) était l'un des polymères conducteurs les plus importants qui a fait l'objet d'une grande attention en raison de sa conductivité électrique facilement contrôlable, de sa stabilité environnementale et des intéressantes propriétés redox associées à sa structure chimique [13, 33, 34]. Le squelette de la polyaniline est composé de carbone et d'hydrogène, ainsi que d'hétéroatomes d'azote (unités amines et imines), sa structure peut être décrite par la formule sur la **Figure 5**.

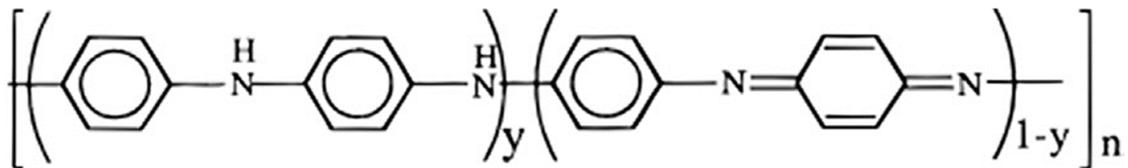


Figure 5 : Structure générale de la polyaniline : n définit le degré de polymérisation [35].

En outre, le processus de dopage dans lequel des porteurs de charge sont ajoutés ou retirés de la chaîne principale, permet à la polyaniline de passer d'un état isolant à un état conducteur (sel d'émeraude ES). La polyaniline est le premier cas où la conductivité dépend de deux variables principaux : l'état d'oxydation et le degré de protonation des atomes d'azote dans le squelette du polymère, qui la différencie par rapport aux autres polymères conducteurs [36].

En vertu de ces propriétés intrinsèques, la PANI est le matériau de choix pour diverses applications, notamment dans les capteurs électrochimiques, les supercondensateurs, les dispositifs électrochromiques, le stockage de l'énergie et les piles à combustible, etc. [34].

Les polyanilines se présentent sous diverses formes, avec des propriétés chimiques et physiques sensiblement différentes, en fonction du degré d'oxydation des atomes d'azote. Il existe également trois classifications de la polyaniline bien identifiées par la voltampérométrie cyclique (figure 6) : l'état complètement réduite (leucoéméraldine base, LB), l'état semi-oxydé (éméraldine, EB) et l'état complètement oxydé (pernigraniline base, PB) [11, 37-39]. L'EB et le PB peuvent exister sous forme de base ou sous forme protonée (sel) produite par le traitement

avec un acide. Cependant, seul l'EB peut achever la conversion d'un isolant en métal et de tous ces états d'oxydation, PANI-ES est le plus stable [40, 41].

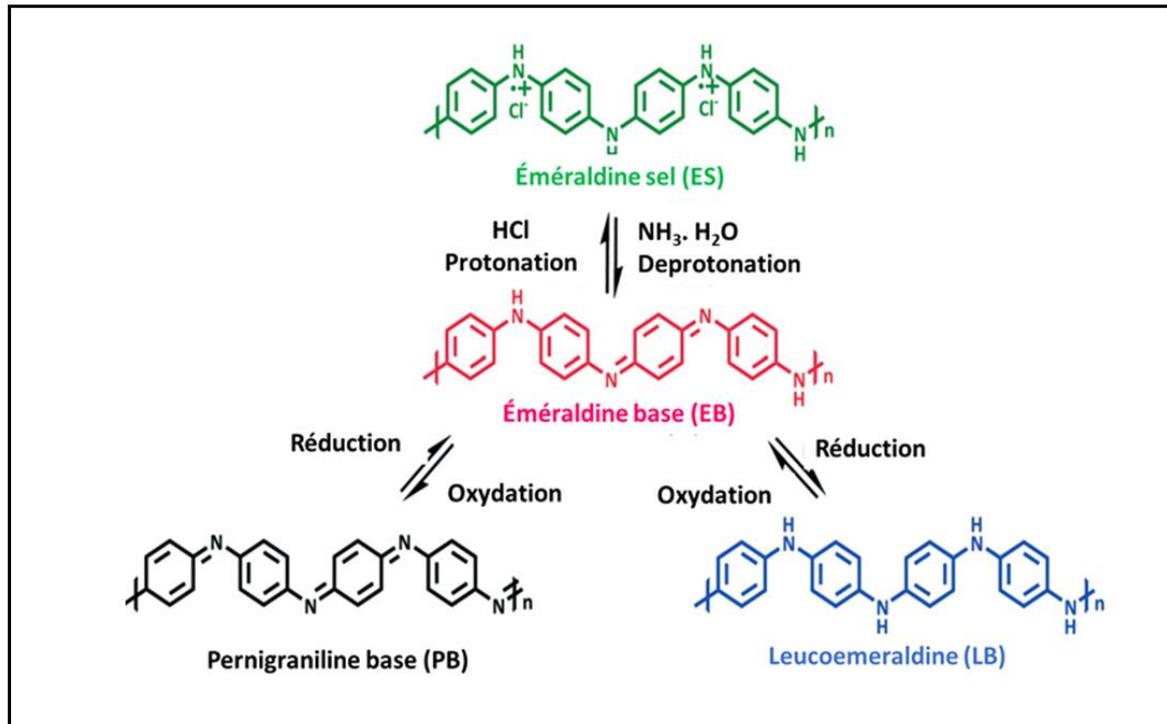


Figure 6 : Structure chimique des trois types de polyaniline. a) leucoéméraldine (LE) (b) éméraldine base (EB) et (c) pernigraniline (PG) : n = degré de polymérisation [41].

I.2.2 Synthèse de la polyaniline

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour la mise en œuvre de la polyaniline, dans la littérature, la polymérisation chimique oxydative et l'électropolymérisation sont les deux méthodes les plus fréquemment utilisées, produisant respectivement la polyaniline sous forme de poudre/gel ou film déposé sur un substrat. Néanmoins, chaque méthode présente des avantages et des inconvénients [42].

I.2.2.1 Synthèse chimique

La synthèse chimique a l'avantage d'être un procédé simple capable de produire la polyaniline en masse, jusqu'à présent c'est la méthode commerciale pour la production de polyaniline à grande échelle [42, 43].

La synthèse de la polyaniline chimiquement consiste à polymériser l'aniline dans un milieu organique ou acide très concentré ($\text{pH} < 2.5$) en présence d'un agent oxydant. Divers agents oxydants ont été utilisés comme le persulfate d'ammonium (APS), dichromate de potassium

($K_2Cr_2O_7$) [42, 44], iodate de potassium KIO_3 [45], L'aniline peut être aussi oxydée par des sel métalliques tels que Chlorure de cuivre (II) ($CuCl_2$) [46], chlorure de fer(III) ($FeCl_3$) [47], et nitrate d'argent ($AgNO_3$), etc., ceux-ci jouent un rôle d'oxydant et source d'espèces métalliques.

La polymérisation chimique oxydative conduit à la production de polyaniline sous sa forme conductrice (éméraldine sel), le traitement de ce dernier avec une base (exemple : l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH)) produit la forme émeraldine base avec une faible conductivité électrique de 10^{-8} à 10^{-10} $S\ cm^{-1}$ [48]. Un processus de reprotonation avec une grande variété d'agents dopants (acides) est possible. Selon le type de dopant utilisé, différentes morphologies peuvent être générées telles que les nanofibres, nanosphères, nanotubes et nanorodes, etc. Ces morphologies sont aussi fortement liées aux conditions de synthèse et des espèces réactives, qui affectent à leur tour la conductivité électrique [49-51]. En outre, le type du dopant utilisé, d'autres paramètres peuvent être ajustés tels que le pH de milieu, la température et temps de polymérisation, la concentration du monomère, et principalement le rapport molaire monomère/oxydant pour améliorer les propriétés physico-chimiques et électrochimiques de la polyaniline en fonction de l'application visée [52-54].

La polymérisation chimique oxydative est un processus hautement exothermique, et il est parfois difficile de contrôler la température du milieu réactionnel [19]. L'augmentation de la température peut potentiellement influencer la structure et les propriétés du PANI formée. Palash et al. [55], ont étudié l'effet de la température et du temps de polymérisation de l'aniline sur le rendement et les propriétés électroniques de la polyaniline. Leurs principaux résultats montrent que la conductivité électrique augmente de 0,5 à 11 $S\ cm^{-1}$ avec l'augmentation du temps de polymérisation à 24h et la diminution de la température de polymérisation à $-18\ ^\circ C$ [55]. Ivana et al. [56]., ont synthétisé la polyaniline par l'oxydation de chlorhydrate d'aniline à l'états solide avec des oxydants ayant différents potentiels d'oxydation, notamment le nitrate d'argent, le peroxydisulfate d'ammonium et le chlorure de fer (III), les potentiels de couple redox (Ag^+/Ag), ($S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$), (Fe^{3+}/Fe^{2+}), étant respectivement 0,80 V, 2,0 V et 0.77 V vs RHE. Il s'avère que le potentiel d'oxydation a un effet significatif sur la structure et la conductivité du produit obtenu. De plus, l'oxydation au nitrate d'argent produit un matériau composite de nanoparticules d'argent incorporées au sein de la matrice PANI Une autre étude comparative similaire sur l'oxydation de l'aniline avec des oxydants inorganiques forts et faibles (en solution aqueuse d'acide méthanesulfonique (MSA)), a été menée par Blha et al [57]. La

polyaniline produite a présenté des propriétés variées, reflétant l'effet de l'agent oxydant sur la synthèse de la polyaniline.

La polymérisation de monomère d'aniline progresse par le processus d'oxydoréduction en joignant les unités monomères répétitives du couplage tête-à-queue à la position para, cette configuration représente 95 % de structure de la polyaniline, générant ainsi la polyaniline sous sa forme semi-oxydée (sel d'émeraldine). La protonation s'effectue simultanément avec la polymérisation [48, 57].

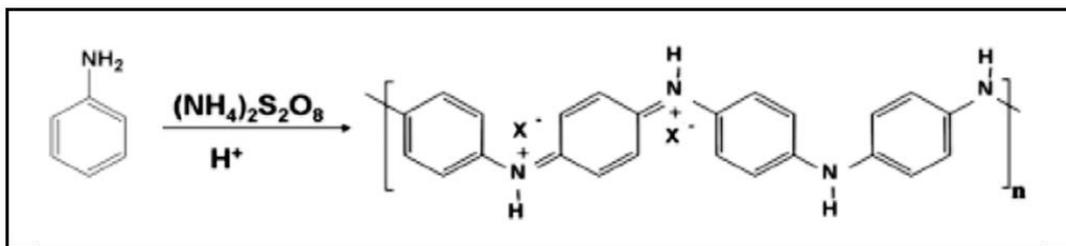


Figure 7 : Synthèse chimique oxydative de la polyaniline.

I.2.2.2 Synthèse électrochimique

Les polymères conducteurs sont également synthétisés par des méthodes électrochimiques (galvanostatique, potentiostatique et potentiodynamique). La première synthèse électrochimique du PANI a été proposée par Letheby en 1962, avec l'électrodéposition de l'aniline sur une plaque de platine, la réaction a eu lieu dans une solution d'acide sulfurique [26].

La synthèse électrochimique de la polyaniline est basée sur l'oxydation de monomère d'aniline dans des solutions électrolytiques par application d'un potentiel électrique. Le PANI peut être déposé sur divers substrats conducteurs sous forme de films minces, en particulier pour une utilisation dans les dispositifs électroniques. Cette méthode permet de contrôler le degré de dopage et d'oxydation du polymère ainsi que l'épaisseur des films déposés [58]. L'électro-polymérisation de l'aniline s'effectue généralement à l'aide d'une cellule à trois électrodes, une électrode auxiliaire, une électrode de référence et un support conducteur comme électrode de travail. La polymérisation se déroule en milieu aqueux à température ambiante. Une variété d'électrodes supports peut être utilisées, notamment des plaques de platine ou d'or, du carbone vitreux, du verre trempé à l'oxyde d'indium-étain (ITO), des électrodes en dioxyde d'étain et de cuivre, etc.[59, 60].

I.2.3 Mécanisme de polymérisation de l'aniline

Malgré les nombreuses études menées sur la polymérisation de l'aniline, le mécanisme reste controversé et fait toujours l'objet de discussions, en raison des difficultés expérimentales à identifier les étapes intermédiaires de réactions associées à la polymérisation de l'aniline [61]. L'oxydation chimique se produit par la formation de liaisons covalentes entre les molécules de monomères avec la perte de deux protons à l'aide d'un agent oxydant. La polymérisation en milieu acide se déroule en trois étapes principales : initiation, propagation et terminaison. La première étape consiste à oxyder le monomère d'aniline, générant un radical cation qui réagit avec une autre molécule d'aniline ou avec un autre radical cation (propagation), pour former un dimère, dans la suite, deux macro-radicaux se recombinent pour donner naissance à une chaîne de polymère [57, 62].

L'aniline (ANi) s'oxyde facilement en raison de sa capacité prononcée de donneur d'électrons. Selon le pH du milieu réactionnel, il est possible d'obtenir la PANi avec différents états d'oxydations [63], par exemple dans un milieu acide, le dopage de la polyaniline est effectué au cours de polymérisation, et la polyaniline résultant se trouve à l'état semi-oxydé (sel d'émeraldine) de couleur verte [57].

i) Initiation

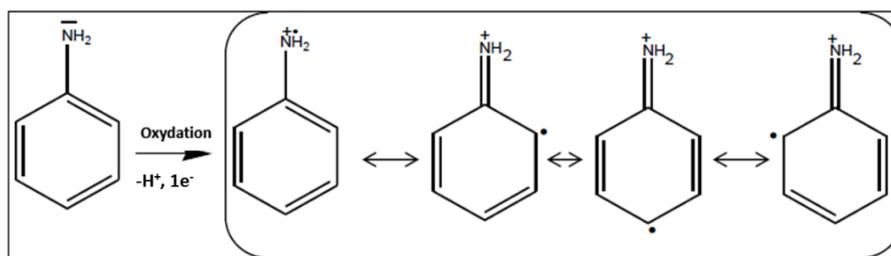


Figure 8 : Formation du cation radical de l'aniline

ii) Propagation

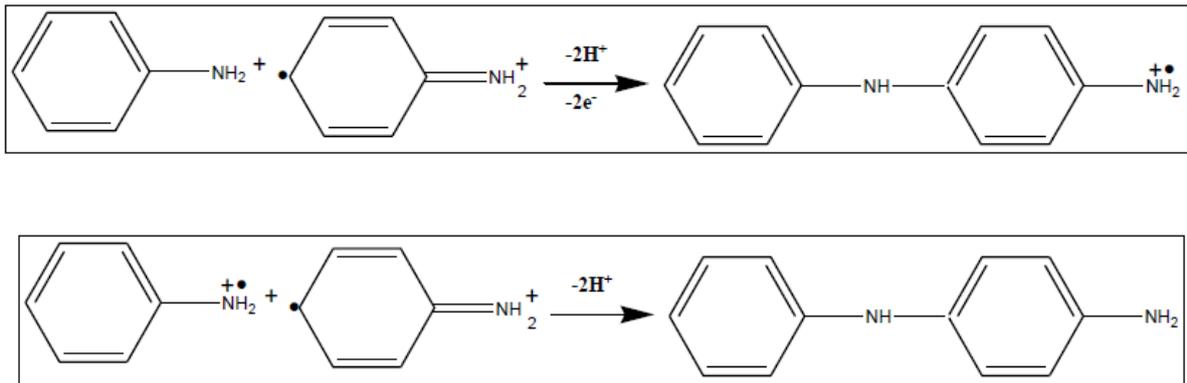


Figure 9 : Propagation de la chaîne polymère par couplage cation radical/aniline ou deux cation radical.

iii) Terminaison

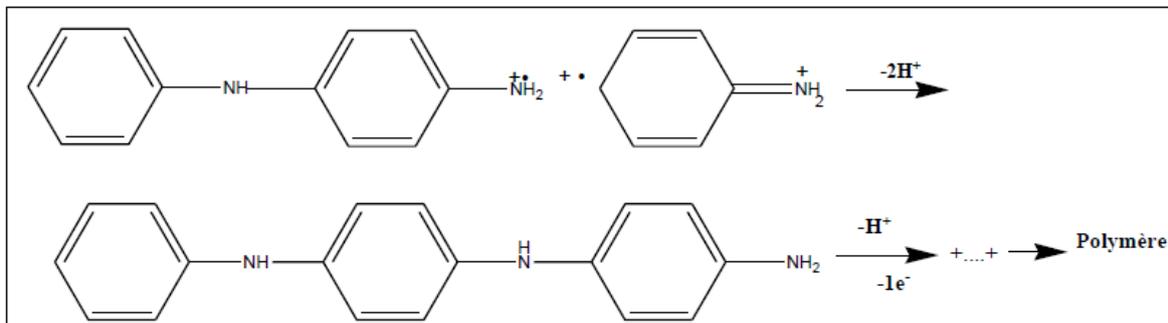


Figure 10 : Terminaison de la chaîne polymère.

I.2.4 Dopage de la polyaniline

À l'état non dopé, les polymères conjugués ont une bande interdite plus large. Pour qu'un polymère présente un comportement métallique ($\sigma \leq 10^{-12} \text{ S. cm}^{-1}$) et deviennent hautement conducteur d'électricité, le processus de dopage est une condition nécessaire. La protonation peut être définie comme l'insertion ou l'éjection d'électrons, qui entraîne des changements radicaux dans les propriétés électroniques, électriques, magnétiques, optiques et structurales [21, 25, 64]. Dans la structure sel d'émeraldine (ES), les espèces d'un agent dopant sont liées aux groupes $-\text{NH}$ présents dans la chaîne polymère ;

ces types de liaisons sont très faibles et peuvent être éliminées très facilement en modifiant le pH du milieu [65].

La protonation des polymères conducteurs est un processus réversible (dopage-dédopage) qui peut être réalisé par plusieurs techniques telles que le dopage gazeux, dopage en solution, et dopage électrochimique [26].

Pour tous les polymères conducteurs, les porteurs de charge se forment sous l'action d'un agent oxydant ou agent réducteur. L'ajout des ions H^+ aux groupements quinonoides et benzenoides respectivement, entraîne une modification au niveau de la structure macromoléculaire, ces distorsions jouant un rôle clé dans le mécanisme de conduction électronique de polyaniline [66]. La protonation de l'éméraldine base par un agent dopant (ex : HCl) (**Figure 5**), impliquant un changement structurel avec un spin non apparié par unité de répétition, sans changement du nombre d'électrons, conduisant initialement à la formation d'une structure bipolaire. Cette structure est moins stable, entraînant alors un réarrangement interne pour générer une structure polaronique plus stable [67]. Une amélioration drastique de la conductivité électrique de $\sim 10^{-10}$ S cm^{-1} pour l'EB à $10^1 - 10^2$ S cm^{-1} a lieu après dopage avec un acide protonique en milieu aqueux à $pH \sim 0$. Les acides forts sont considérés comme de meilleurs agents dopants [36, 48, 68].

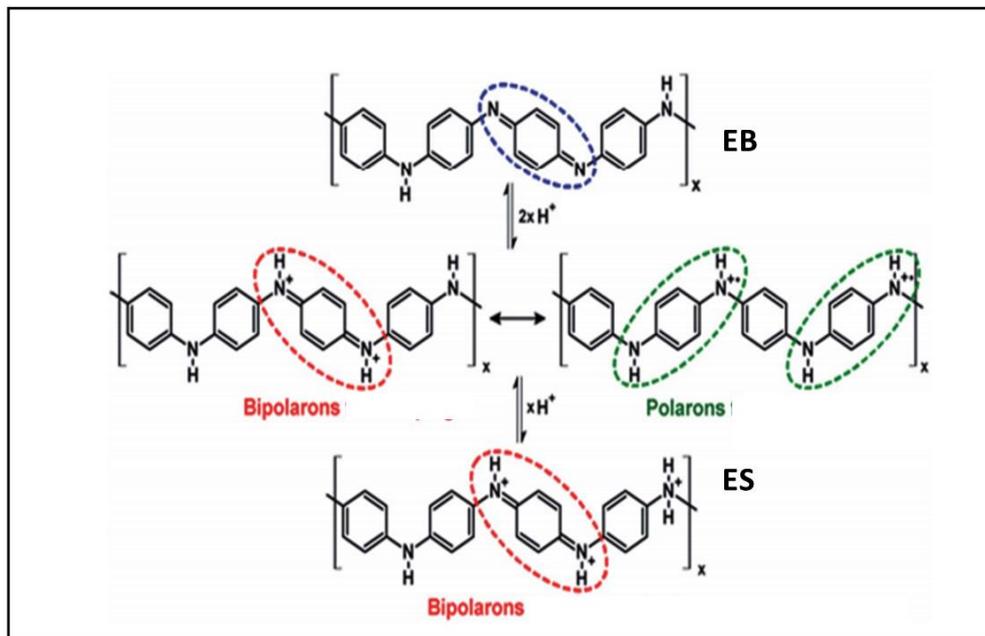


Figure 11 : Mécanisme de protonation de polyaniline par un acide fort [69].

La concentration très élevée en agent dopant peut entraîner une diminution de la quantité de polarons, de fait que ces polarons sont convertit en bipolarons, étant donné que le mécanisme

de conduction est associé aux polarons, le surdopage des chaînes moléculaires ont un impact négatif sur la conductivité électrique de la polyaniline [69].

I.2.5 Matériaux d'électrode à base de polyaniline : Intérêts et applications

Les matériaux d'électrodes jouent un rôle important dans les dispositifs de stockage et de conversion de l'énergie (supercondenseurs, piles à combustibles...), et pour les analyses de détection électrochimique (capteurs et biocapteurs). Les matériaux carbonés, les composés métalliques et les polymères conducteurs sont les trois principaux types de matériaux utilisés comme électrode [3]. La forme conductrice de la polyaniline (sel d'émeraldine ES) est largement exploitée comme matériau d'électrode. Pour pouvoir utiliser les polymères conducteurs surtout dans les dispositifs microélectroniques, ils doivent toujours être sous forme de couches minces. La couche mince active est le cœur des applications des polymères conducteurs, de ce fait, diverses techniques ont été développées pour la réalisation d'électrodes modifiées à base de polyaniline [70]

I.2.5.1 Dépôt électrochimique

L'électrodéposition est la méthode la plus pratique pour déposer des couches minces de polyaniline sur la surface d'un substrat conducteur. L'épaisseur du film peut être contrôlée en optimisant la durée et le potentiel appliqué sur l'électrode pendant le processus de croissance du film [71].

I.2.5.2 Dépôt par drop-coating

Le drop-coating consiste à former un film mince en déposant manuellement une solution colloïdale à la surface de l'électrode, suivi de l'évaporation de solvant. L'encre catalytique est préparée en dissolvant la polyaniline sous forme de poudre dans un solvant adéquat par ultrasons. Une autre stratégie a été envisagée, ou quelques gouttes d'aniline et d'oxydant se déposent et réagissent directement sur la surface d'un substrat. Cette méthode est très simple, en revanche, il n'est pas facile d'obtenir un revêtement uniforme et une épaisseur bien contrôlée, elle peut donc être appliquée dans les cas où la précision de l'épaisseur n'est pas très élevée [70, 72].

I.2.5.3 Dépôt par *spin-coating*

Pour ce procédé, la solution colloïdale d'un polymère conducteur est étalée sur un substrat en rotation, un film fin est formé après l'évaporation du solvant. Il est possible de redéposer de nouvelles couches au-dessus, ce qui permet de contrôler l'épaisseur du film. La qualité du film produit dépend de plusieurs paramètres : la concentration de la solution, la durée et la vitesse de rotation. Cette méthode permet de former les polymères conducteurs sur différents substrats soit conducteurs ou isolants [70].

I.2.5.4 Dépôt *in-situ*

Cette méthode est une alternative intéressante pour développer des électrodes modifiées à base des polymères conducteurs, avec un bon état de surface et une épaisseur contrôlée. Cette méthode consiste à polymériser le monomère en présence de substrats rigides ou souples dans la solution de polymérisation [73].

I.2.6 Calcination de la polyaniline

Malgré les propriétés intrinsèques de la polyaniline, son utilisation seule dans certains domaines électrochimiques qui nécessitent des performances électrochimiques plus élevées reste très limitée. La polyaniline peut être combinée avec d'autres matériaux carbonés (graphène, nanotube de carbone, etc.) ou en introduisant des espèces métalliques au sein de la matrice PANI. Afin de développer des matériaux hybrides à base de polyaniline, l'approche hybride consiste à fusionner les meilleures propriétés de deux ou plusieurs composants, pour aboutir à un nouveau matériau qui offre d'excellentes performances grâce à l'effet de synergie, que les composants individuels ne peuvent pas atteindre. La PANI a montré également une grande amélioration des performances électrochimiques grâce à la conception de composites qui combine des polymères électroactifs (grande flexibilité, conductivité élevée, morphologies contrôlables et grande capacité de dispersion) avec des espèces inorganiques électroactives, ce qui permet d'apporter de nouvelles fonctionnalités et des avantages supplémentaires [3, 74].

Les matériaux à base de carbone dopé à l'azote (en anglais : Nitrogen doped carbon (NDC)) ont suscité un intérêt croissant en raison de leur simplicité de préparation, de leur durabilité, de leurs excellentes performances électrochimiques et de leur surface spécifique plus élevée [75]. Ces dernières années, plusieurs approches ont été suivies pour la préparation de ces matériaux tels que la pyrolyse de molécules organiques contenant de l'azote (acétonitrile) et de macromolécules (polyvinylpyrrolidone, polyacrylonitrile) sur une matrice dure nanoporeuse

(alumine), le dépôt chimique et thermique en phase vapeur de composés organiques azotés sur divers nanoparticules de catalyseurs métalliques (cobalt, fer, nickel), ainsi que la carbonisation des polymères conducteurs contenant de l'azote, tels que le polypyrrole, la polyaniline (PANI) et les polyanilines-N-alkyl-substituées [76-79]. Ces réseaux carbonés dopés à l'azote sont largement obtenus par le traitement thermique des polymères conducteurs aromatiques à hautes températures d'au moins 800 °C sous atmosphère inerte (N₂) [80]. La matrice en carbone issue de la carbonisation de la polyaniline atténue efficacement le frittage et l'agglomération des nanoparticules métalliques [81].

La décomposition thermique d'un polymère décrit le mécanisme de changements structurels irréversibles sous l'effet de la chaleur. La structure de la polyaniline riche en azote est l'un des avantages de la polyaniline à être utilisée pour la génération de ces matériaux, le produit de la carbonisation de PANI étant composé de 15 % en poids d'azote (N) et de 79 % en poids de carbone (C) [75], ce qui contribue à la formation de nouveaux groupes fonctionnels : azote pyrrolique, N-pyridinique et N-graphitiques, etc. Une étude menée par Kuhn Kong et al. [82] confirme la présence de ces groupes fonctionnels dans la structure du carbone dopé à l'azote issue de la carbonisation du polypyrrole, le taux de dopage à l'azote étant de 3 à 4 (% at), dont 56 (% at) azote pyrrolique, 36,1 (% at) N-pyridinique et 8 (% at) N-graphitiques ; ces valeurs ont été démontrées par des analyses XPS (**Figure 12**).

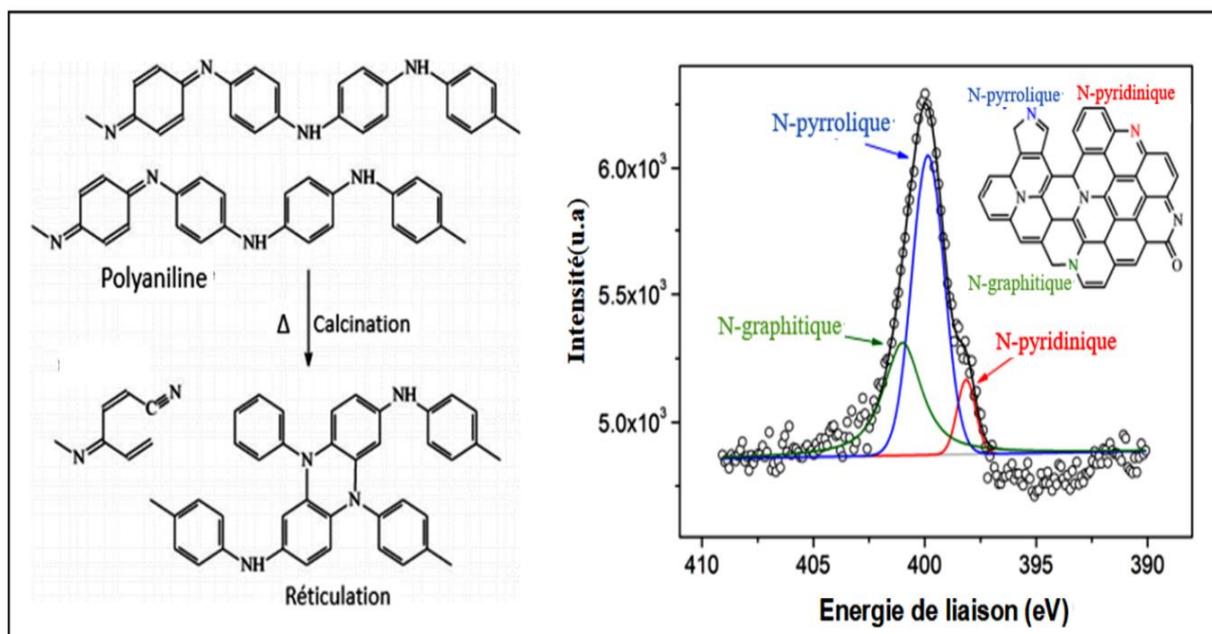


Figure 12 : Réticulation de la PANI sous l'effet de la chaleur en atmosphère inerte [82, 83].

I.2.7 Applications de la polyaniline

Les propriétés chimiques et électrochimiques remarquables de la polyaniline permettent de l'exploiter dans plusieurs domaines d'applications.

I.2.7.1 Application en électrocalalyse : production de l'hydrogène

L'énergie est devenue une composante essentielle pour toutes les activités industrielles et joue un rôle majeur pour le développement économique de tous les pays. La demande d'énergie dans toutes les activités quotidiennes, secteurs résidentiel et commercial (chauffage des bâtiments), secteur des transports et des applications industrielles ne cesse d'augmenter jour après jour, en raison de l'accroissement de la population, de l'évolution du mode de vie et des progrès technologiques [84].

Les hydrocarbures sont des ressources énergétiques non renouvelables les plus importantes du monde, leur exploitation excessive contribue à leur épuisement rapide. Actuellement, la combustion du pétrole et du gaz naturel libère environ 62% des émissions de dioxyde de carbone, l'azote, le soufre, etc. qui sont des causes principales de la pollution de l'environnement et du réchauffement climatique [85-87]. Afin d'éviter une crise énergétique mondiale, l'innovation et l'exploitation des ressources d'énergies naturelles est une exigence. L'importance de l'hydrogène est connue en tant qu'un vecteur énergétique alternatif propre pour surmonter l'épuisement des combustibles fossiles, dû à la forte consommation [88].

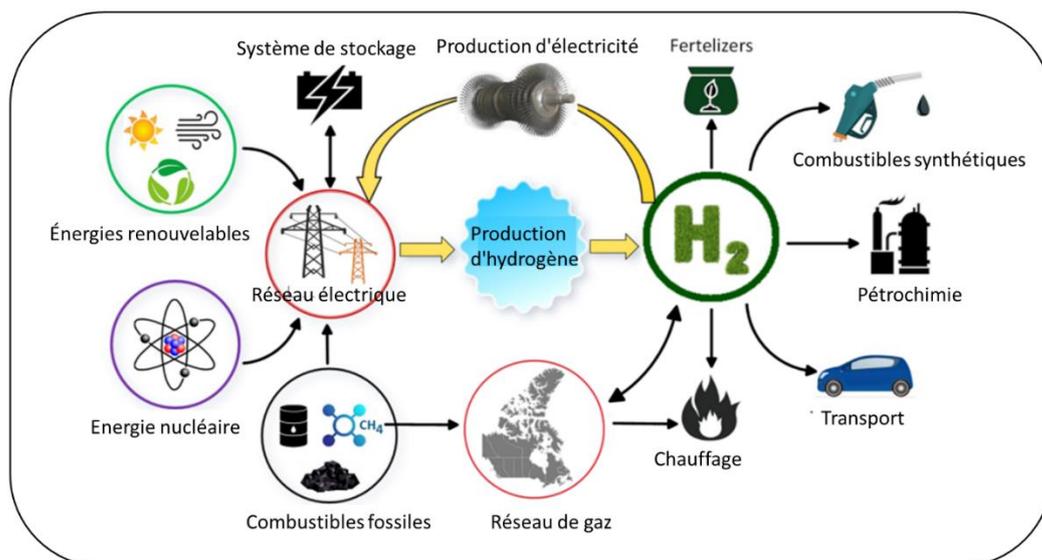


Figure 13 : Importance de l'hydrogène dans différents secteurs énergétiques [89].

L'hydrogène est l'élément le plus abondant dans l'univers, le plus léger dans le tableau périodique des éléments; son nombre ordinal est 1, il est disponible dans la nature uniquement sous forme de composés ; il peut être trouvé dans de nombreuses substances (eau douce et eau de mer, biomasse, sulfure d'hydrogène, et combustibles fossiles). Pour extraire l'H₂ de toutes ces ressources d'une manière propre et non polluante, une énergie durable est nécessaire [90-92]. Les principales sources d'énergie qui peuvent être considérées comme durables sont : éolienne, solaire, hydraulique, nucléaire et la biomasse [93]. La production d'H₂ à partir de sources écologiques et respectueuses de l'environnement attire beaucoup d'attention actuellement. L'hydrogène produit ne couvre que 2 % de besoin énergétique mondiale. L'énergie produite par la combustion de l'hydrogène (120 MJ/kg) est trois fois supérieure par rapport à la combustion d'une quantité équivalente en essence, sa combustion ne produisant que de la vapeur d'eau [88, 94].

Tableau 1 : Teneur énergétique des différents combustibles [88]

Carburant	Teneur énergétique (MJ/kg)
Hydrogène	120
Gaz naturel liquéfié	54.4
Propane	49.6
Essence d'aviation	46.8
Essence automobile	46.4
Diesel automobile	45.6
Éthanol	29.6
Méthanol	19.7
Coke	27
Bois (sec)	16.2

Les problèmes actuels de la pollution de l'environnement sont causés par la combustion de carburant fossiles, de ce fait, la réduction des émissions de CO₂ est l'une des questions qui doit être abordée [95]. L'utilisation de systèmes de conversion de l'énergie impliquant l'hydrogène (H₂) offre un potentiel considérable pour répondre aux besoins accrus d'une énergie durable, permettant aussi de réduire la dépendance aux combustibles fossiles et de minimiser les émissions nocives pour l'environnement [91, 96]. L'Agence internationale de l'énergie prévoit que les énergies renouvelables apporteront la deuxième plus grande contribution à la

réduction du dioxyde de carbone (CO₂) avec 32 %, et une amélioration de l'efficacité avec 38 % [84].

Pour la plupart des applications gourmandes en énergie telles que la production d'électricité et le transport, l'hydrogène devrait être le vecteur d'énergie le plus largement utilisé à l'avenir. De nombreux avantages sont garantis : rendements de conversion d'énergie élevés, possibilité de stockage sous différentes formes (gazeux, liquide), possibilité de l'utiliser dans le transport, stockage à long terme, faible impact environnemental, et facilité de conversion en autres formes d'énergie avec des émissions finales quasi nulles ou nulles [88, 91].

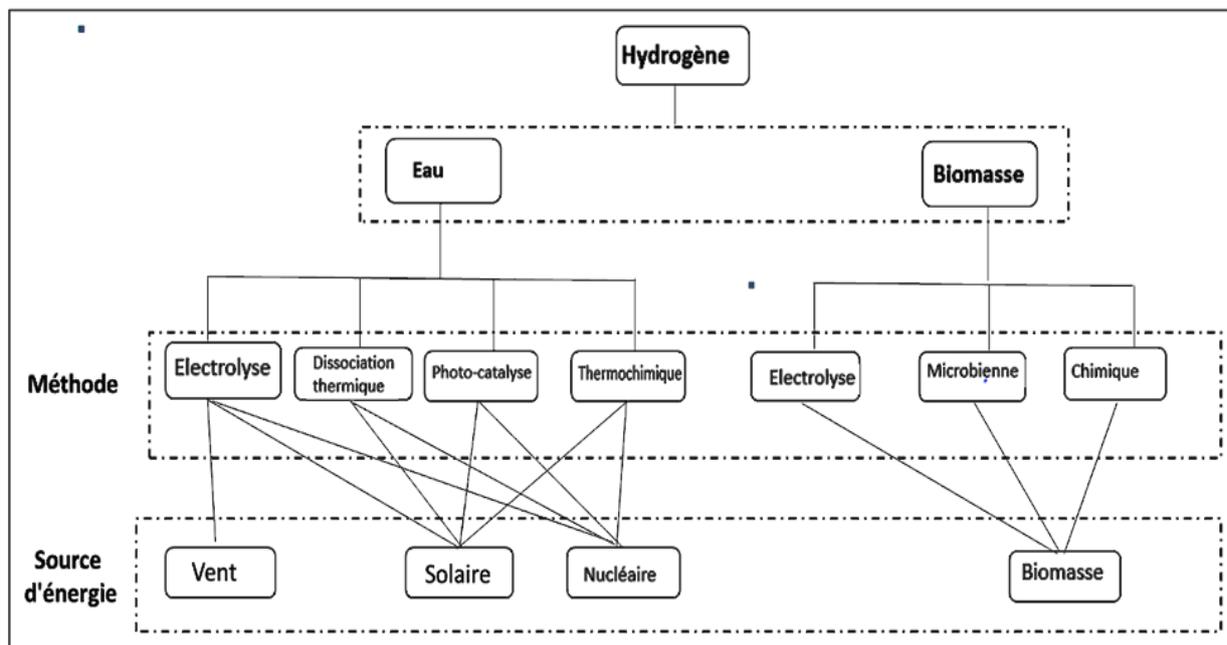
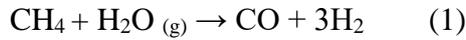


Figure 14 : Méthodes de production d'hydrogène à partir de ressources naturelles [96].

L'hydrogène peut être produit à partir des combustibles fossiles par le reformage à la vapeur, cette méthode étant actuellement l'une des méthodes les plus répandues et en même temps la moins chère, plus de 90% de l'hydrogène utilisé est produit par ce procédé. Cette technologie permet une utilisation flexible et une conception de l'installation optimisée avec de faibles coûts d'exploitation et un rendement élevé en production d'hydrogène. Le reformage à la vapeur du gaz naturel se déroule en trois étapes principales, le méthane est d'abord purifié de ses impuretés, puis mélangé avec de la vapeur et passé dans un réacteur rempli d'un catalyseur à base d'oxyde de nickel Ni + MgO (ou Pt, Rh), chauffé extérieurement à hautes températures (500–900 °C, 0.3–2.5 MPa), où l'hydrogène (H₂) et monoxyde de carbone (CO) sont libérés.

En même temps, une réaction de conversion eau-gaz est produite, le monoxyde de carbone et l'eau sont convertis en hydrogène et dioxyde de carbone (CO₂), permettant une production supplémentaire d'hydrogène (**réaction 1 et 2**) [97, 98].



L'hydrogène résultant n'est pas pur car ils génèrent également du CO₂, et doit être purifié des impuretés carbonées avant d'être utilisé, ce qui ajoute des frais supplémentaires. Ces stratégies ne sont pas favorables pour répondre aux exigences du développement de H₂ avec une haute pureté [92, 99-101]. Par conséquent, l'électrolyse de l'eau (2H₂O → 2H₂ + O₂) est l'une des voies alternatives les plus efficaces pour produire H₂ avec une haute pureté, une technologie dans laquelle l'énergie électrique requise peut provenir de nombreuses ressources renouvelables [89, 95, 102].

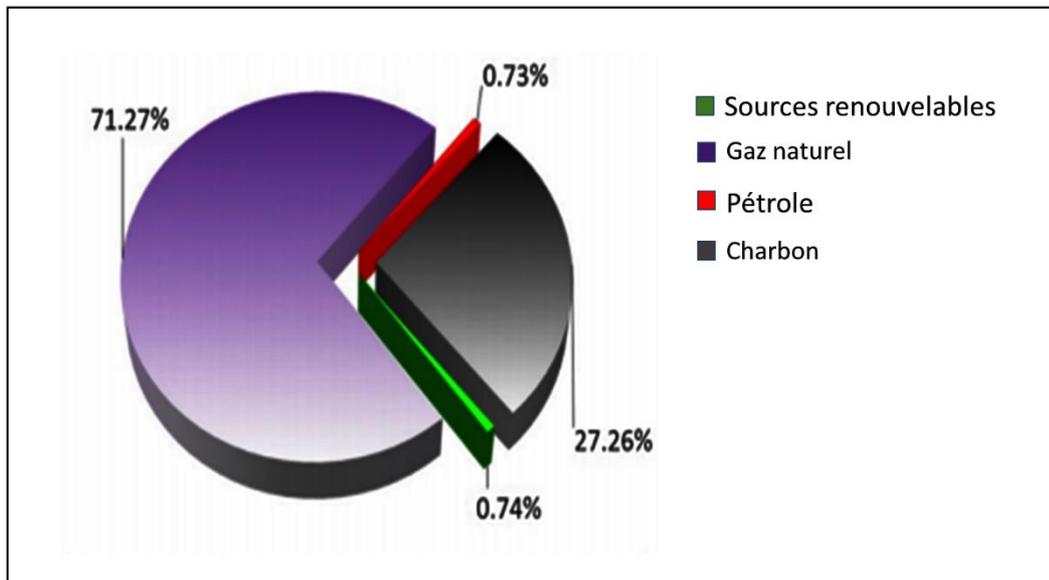
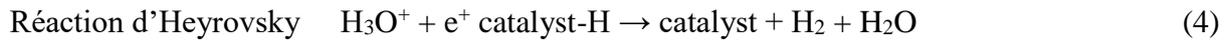
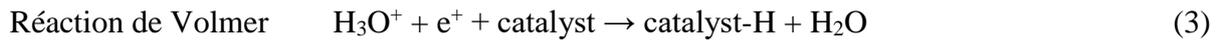
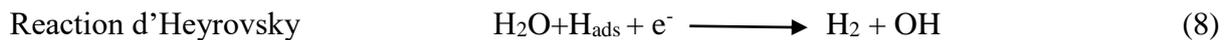
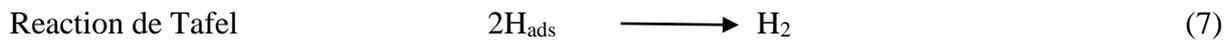


Figure 15 : Situation actuelle de la production mondiale d'hydrogène par source [89].

Le mécanisme d'évolution de H₂ à l'interface électrode-électrolyte en milieu acide, commence tout d'abord par l'adsorption d'atomes d'hydrogène (H) à la surface d'un catalyseur (réaction de Volmer), la seconde étape consiste soit la combinaison de deux atomes H adsorbés qui a donné lieu à la réaction de Tafel, ou la réaction d'un atome H adsorbé avec un proton H⁺ provenant de la solution, qui a donné lieu à la réaction de Heyrovsky équation (3) à (5) [31, 103-105].



La réaction de l'évolution d'hydrogène (HER) peut également être réalisée également dans des électrolytes alcalins (KOH, NaOH et NaCl), les mécanismes Volmer-Heyrovsky et Volmer-Tafel sont les deux mécanismes les plus acceptés. En milieu alcalin, sous l'effet de catalyseur la molécule d' H_2O se décompose en ion hydroxyle (OH^-) et un atome d'hydrogène adsorbé (H_{ads} , étape de Volmer), puis l'hydrogène se libère soit par l'interaction de l'atome H avec la molécule d' H_2O (étape d'Heyrovsky), soit par la combinaison de deux atomes H (étape de Tafel), (**réactions 6-8**) [106].



La pente de Tafel est le paramètre clé indiquant le mécanisme du processus HER mise en jeu à l'interface électrode-électrolyte, il peut être calculé à partir des courbes de polarisation, l'équation simplifiée pour mesurer la pente de Tafel étant [107]:

$$\eta = a + b \ln(j_0) \quad (9)$$

Où b est la pente de Tafel et à partir de "a", la possibilité de déduire la densité du courant d'échange (j_0).

La réduction des valeurs de pente de Tafel indique l'amélioration de l'activité électrocatalytique des catalyseurs.

- ✓ Lorsque la réaction de Volmer est rapide et que la désorption chimique est l'étape limitant la vitesse, la formule de la pente de Tafel est donnée par :

$$b = \frac{2.3RT}{2F} = 0.029 \text{ V dec}^{-1} \quad \text{à } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

- ✓ Dans le cas où, la réaction de Volmer est rapide et la désorption électrochimique (réaction de Heyrovsky) est l'étape limitant de la vitesse, la pente de Tafel est donnée par :

$$b = \frac{4.6 RT}{3F} = 0.038 \text{ V dec}^{-1} \quad \text{à } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

- ✓ Lorsque la réaction de décharge (réaction de Volmer) est l'étape la plus lente, alors la pente de Tafel est donnée par :

$$b = \frac{4.6 RT}{F} = 0.116 \text{ V dec}^{-1} \quad \text{à } 25 \text{ °C}$$

Le rendement de l'électrocatalyse dépend de l'activité catalytique des électrocatalyseurs utilisés comme électrodes. Les métaux nobles, en particulier les matériaux nanostructurés à base de platine (Pt), Iridium (Ir) et Ruthénium (Ru), ont été considérés comme des électrocatalyseurs idéaux pour l'électrolyse de l'eau en réduisant la surtension pendant la réaction électrocatalytique de dégagement de H₂ à la cathode en milieu basique (HER, 2H₂O + 2e⁻ → H₂ + 2HO⁻) et la réaction de dégagement d'oxygène sur l'anode (OER, 4HO⁻ → O₂ + 2H₂O + 4e⁻). Le coût élevé et la faible abondance sur la terre de ces matériaux ont limité leur utilisation dans les technologies de production de H₂ à grande échelle [108-110].

L'activité catalytique d'électrocatalyseurs métalliques vis-à-vis de l'HER dans un milieu acide ou basique, peut être classée en considérant l'énergie de chimisorption ; l'énergie de liaison Métal- Hydrogène (M-H) et leur densité de courant d'échange (j₀) qui sont des paramètres importants, en corrélation directe avec les réactions d'évolution de l'hydrogène.

Le diagramme volcanique pour les différents métaux les plus connus est présenté sur la **Figure 16**, classé selon leur activité électrochimique vis-à-vis de la production d'hydrogène en milieu acide et basique. Les métaux ayant une valeur d'énergie libre de Gibbs (ΔG_H) proche de zéro et ayant une densité du courant d'échange plus élevée (j₀), sont les plus actifs pour les réactions d'évolution de l'hydrogène [107]. Le Pt situé au sommet de pyramide avec une densité de courant d'échange la plus élevée et un ΔG_H proche de zéro, soit en milieu acide ou alcalin, présente la plus forte activité pour l'HER. Les métaux, W, Fe, Ni, Co et Pd sont situés sur la partie gauche de la courbe du volcan parce qu'ils se lient trop fortement à l'hydrogène alors que l'inverse est vrai pour Cu, Ag et Au. Lorsque l'énergie de liaison d'hydrogène sur les métaux augmente ou diminue par rapport à celle du Pt, l'activité HER diminue d'un ordre de grandeur [111].

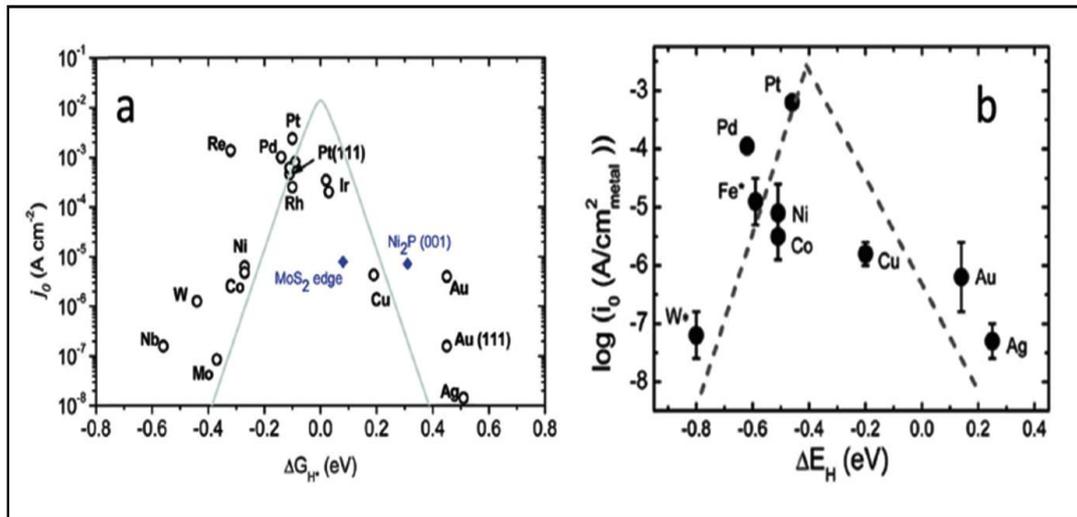


Figure 16 : Diagramme volcanique de différents métaux (a) en milieu acide et (b) en milieu alcalin [107].

Le procédé d'électroformage organique a été proposé comme alternative à l'OER, ce qui permet d'économiser près de 50% de l'énergie [112, 113]. De plus, pour la réaction cathodique, la seule solution est l'innovation des matériaux rentables à partir des produits de départ moins chers et disponibles tels que les matériaux à base de carbone (ex : nanotubes de carbone, graphène) et les métaux de transitions (Cobalt (Co), Fer (Fe), Magnésium (Mn), Nickel (Ni), Molybdène (Mo) et Cuivre (Cu), avec l'utilisation des procédés de préparation simples et moins coûteux pour remplacer les métaux précieux. Dans cette perspective, deux approches différentes ont été envisagées : la première consiste à combiner les polymères conducteurs avec une faible charge d'espèces métalliques (nanoparticules), les électrocatalyseurs élaborés ayant des hautes performances électrochimiques en raison de leurs propriétés structurales et physiques intéressantes [3, 4, 114-116]. Un polymère conducteur, en particulier la polyaniline, est le matériau le plus prometteur pour être utilisé comme matrice support pour l'immobilisation de nanoparticules métalliques. La seconde méthode, plus innovante, consiste à développer des catalyseurs à base de matériaux en carbone dopés par des hétéroatomes (soufre, oxygène et azote) et/ou d'espèces métalliques [117]. Les réseaux carbonés dopés à l'azote ont été généralement obtenus par le traitement thermique à hautes températures (800 °C ou plus) des polymères conducteurs aromatiques avec une structure riche en azote et soufre comme le polypyrole (PPy) et la polyaniline (PANi) [80, 118]. Il a été présenté dans la littérature que les matériaux carbonés dopés avec différents hétéroatomes, en particulier avec de l'azote, possèdent une excellente activité catalytique vis-à-vis de l'ORR par rapport au Pt/C [119]. Jian Zhang et al. [120] ont préparé une cathode poreuse fer-azote-carbone (Fe-N-C) par calcination dans un

four tubulaire à 800 °C sous atmosphère inerte (N₂) de la polyaniline préparée par polymérisation chimique oxydative en présence de FeCl₃, qui joue en même temps le rôle d'oxydant et sources de fer. Les catalyseurs obtenus ont été testés pour la réaction de réduction de l'oxygène (ORR), les résultats ont montré une meilleure stabilité et activité catalytique en milieu acide par rapport au platine commercial (Pt/C). Javier Quílez-Bermejo et al. [117] ont étudié l'effet des conditions du traitement thermique sur les propriétés de carbone dopé à l'azote dérivés de la polyaniline. La polyaniline a été carbonisée à différentes températures allant de 600-800 °C sous atmosphère inerte (N₂) et sous atmosphère mixte (N₂+O₂) pendant 1 heure, avec une vitesse de chauffage 5 °C/min. Leurs résultats montrent un changement radical au niveau de la structure et la formation des nouveaux groupements tels que l'azote-pyridinique et azote-pyrrolytique. La calcination à 800 °C sous atmosphère contenant de l'oxygène favorise la formation de ces groupements actifs, présentant une bonne activité et stabilité catalytique vis-à-vis l'ORR.

Torres et al. [121] ont montré que lors de l'introduction de nanoparticules de nickel (Ni) dans une électrode à base de PANI, la densité de courant d'échange (j_0) augmente de 0,35 à 3,47 $\mu\text{A cm}^{-2}$, ce qui indique que la capacité de transfert d'électrons est supérieure d'environ une magnitude. Une amélioration similaire de l'activité électrocatalytique vis-à-vis de l'HER a été récemment signalée suite à l'introduction de précurseurs métalliques de Fe, Co, Mn et Ni [122]. Parmi ces métaux les plus couramment utilisés, la tendance des performances est classée comme suit : Co > Ni > Fe, Mn. Les critères d'abondance et de coût excluent le Co, qui est largement utilisé dans les batteries. Par conséquent, étant donné les performances électrocatalytiques, le nickel peut être considéré comme un bon candidat. Il convient également de noter que le nickel est traditionnellement le matériau de base le plus largement utilisé dans les technologies d'électrolyte alcalin liquide, justifiant l'intérêt croissant de ce matériau dans le cadre du développement de matériaux électrocatalytiques nanostructurés pour leur utilisation dans les systèmes de conversion d'énergie.

Une étude comparative menée à partir de calculs théoriques et des mesures électrochimiques de l'électroactivité des chalcogénures de nickel, en particulier NiS, Ni₃S₂ et NiS₂, vis-à-vis de l'HER en milieu alcalin, a montré que leur activité intrinsèque vis-à-vis de l'HER est classées dans l'ordre suivant : Ni₃S₂ (métallique) > NiS₂ (bande interdite des semi-conducteurs ~0,4 eV) > NiS (bande interdite des semi-conducteurs ~1,1 eV) [123]. Les performances électrochimiques supérieures du Ni₃S₂ résultent de la combinaison de la grande surface électrochimiquement active (ECSA) et des effets de haute conductivité électrique

(conducteur métallique et/ou semi-conducteur). Cependant, la synthèse de particules de Ni_3S_2 incorporées dans des nanostructures de carbone dopées à l'azote est rarement rapportée [123-126].

I.2.7.2 Capteurs à glucose

Un biocapteur est un dispositif analytique qui convertit la concentration de l'analyte en un signal (signal électrique), en intégrant un élément de détection biologique dans un transducteur. En général, un biocapteur est composé de deux éléments principaux : l'élément de reconnaissance moléculaire est le catalyseur qui interagit spécifiquement avec la molécule à détecter, et le transducteur qui converti la reconnaissance moléculaire en un signal qui peut être facilement mesuré et analysé [127]. La **Figure 17** montre le principe de fonctionnement d'un capteur électrochimique.

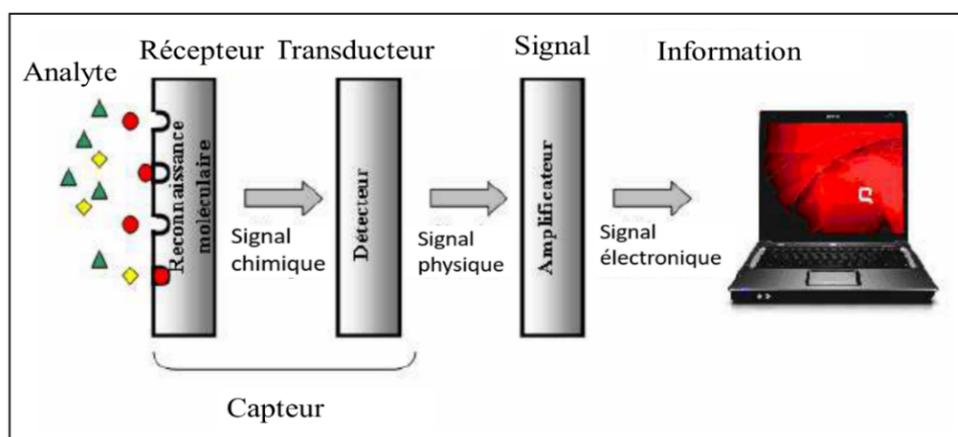
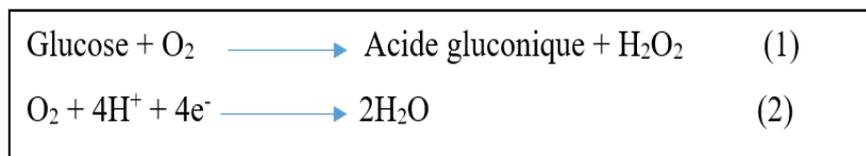


Figure 17 : Principe de fonctionnement d'un biocapteur [128].

Le glucose, une molécule de poids moléculaire de 180.16 g et d'une formule générale $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, se trouve dans le sang, les fruits, les sucres, etc. Le glucose est une source importante d'énergie pour les organismes vivants. La consommation de fruits entraîne une augmentation de la glycémie chez les patients diabétiques, ce qui provoque diverses complications. La glycémie chez une personne normale varie entre 70 et 80 mg dL^{-1} [129, 130]. Dans ce contexte, l'évaluation quantitative du glucose joue un rôle important pour les diagnostics médicaux, les analyses biochimiques et biologiques, l'industrie alimentaire (la transformation des aliments et la fermentation) et l'industrie des boissons [131].

Le premier biocapteur enzymatique a été fabriqué en 1962 par **Clark et.al**, pour la mesure du glucose dans le sang. Ces biocapteurs sont basés sur l'enzyme glucose oxydase (GOD) qui catalyse électrochimiquement le glucose en acide gluconique et en peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) [129], selon les réactions 1 et 2. De nombreuses approches de détection du glucose ont été développées [132-135].



Environ 150 millions de personnes dans le monde développent le diabète, la maladie résulte soit d'une perturbation de la production d'insuline (type I), soit d'une altération de l'absorption d'insuline (type II) [136], une maladie chronique qui provoque la cécité, l'érosion nerveuse et l'insuffisance rénale. Pour diagnostiquer et traiter les patients diabétiques, il faut une surveillance attentive du taux de glucose dans l'organisme [137, 138].

Pour qu'un biocapteur à glucose soit efficace et acceptable à l'usage, il doit répondre à certaines exigences, dont des bonnes sensibilités et sélectivité, un faible coût et un temps de réponse rapide. En raison de leur grande sensibilité et de leur sélectivité, les capteurs enzymatiques à glucose ont largement dominé l'industrie des capteurs à glucose pendant plus de vingt ans. Néanmoins, le manque de stabilité chimique et thermique diminue l'activité enzymatique de la GOD avec le temps, ce qui entraîne une réduction de la durée de vie du biocapteur limitant l'utilisation des capteurs enzymatiques dans les applications de surveillance continue. Ces inconvénients suscitent un grand intérêt pour les capteurs à glucose non enzymatique [138-140].

Selon la méthode de transfert direct d'électrons entre l'enzyme et l'électrode, depuis l'évolution des biocapteurs de glucose (1962), ils peuvent être divisés en trois générations principales : les capteurs de première génération s'appuient sur l'utilisation de l'oxygène comme médiateur entre l'électrode et l'enzyme, ou il est réduit en produisant du peroxyde (H₂O₂) en présence de l'enzyme GOD et de glucose. La première génération de capteurs de glucose souffre de la dépendance à l'oxygène ou d'interférences d'espèces redox actives. Pour surmonter ces limites, des capteurs de glucose deuxième génération ont été développés, principalement basés sur l'utilisation de médiateurs synthétiques à haut rendement, facilitant le transfert rapide d'un électron entre le centre actif de l'enzyme et l'électrode [139]. Les médiateurs efficaces les plus utilisés sont : les dérivés du ferrocène, les sels organiques conducteurs (en particulier le

tétrathiafulvalène-tétracyanoquinodiméthane (TTF-TCNQ), le ferricyanure, les composés de quinone, les complexes de métaux de transition et la phénothiazine et enfin les composés de phénoxazine [141]).

Les biocapteurs de troisième génération sont les plus intéressants, ils reposent essentiellement sur le contact direct entre l'électrode et le centre actif de la GOD, sans besoin d'un médiateur électronique pour le transfert direct d'électrons. C'est le modèle idéal de détection avec un faible potentiel de fonctionnement, proche de celui du potentiel redox de l'enzyme elle-même [141, 142].

La quatrième génération de l'oxydation analytique du glucose est potentiellement prometteuse grâce à l'utilisation d'électrodes non enzymatiques comme capteurs de glucose. Ces électrodes s'efforcent d'oxyder directement le glucose dans l'échantillon, assurant une plus longue durée d'utilisation des capteurs [143]. De ce fait la nature et l'activité d'électrodes sont des paramètres clés pour une bonne efficacité et le précis des mesures, qui permet d'obtenir des résultats optimaux.

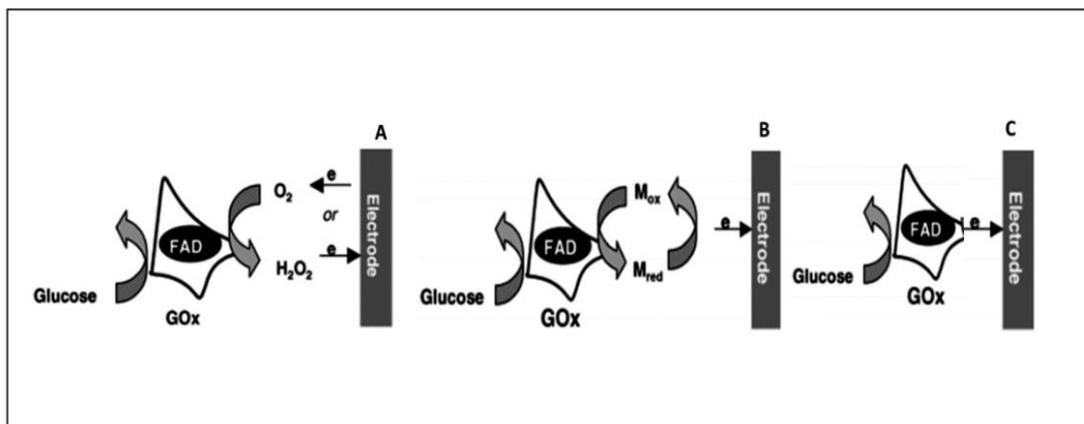


Figure 18 : Principe des capteurs de glucose enzymatiques appartenant à : (A) première génération, (B) deuxième génération et (C) Troisième génération.

Plusieurs techniques ont été impliquées pour la mise en œuvre des capteurs, la méthode électrochimique (capteurs potentiométriques, conductimétries et ampérométriques) s'est avérée prometteuse en termes de coût, d'efficacité, de sensibilité, de fiabilité, de précision de mesure et de stabilité. Pour les applications dans les capteurs électrochimiques, un électrocatalyseur doit posséder de nombreuses propriétés nécessaires telles qu'une bonne capacité de transfert d'électrons, un accès facile à l'analyte et une grande surface spécifique [133].

Malheureusement, toutes ces propriétés importantes ne peuvent pas être présentes dans un seul matériau. C'est pourquoi il est nécessaire de rechercher une solution alternative, comme le développement de matériaux hybrides afin d'obtenir une sensibilité et une stabilité suffisantes pour les capteurs électrochimiques [131].

Les polymères, en particulier la Polyaniline, offrent une structure poreuse appropriée pour l'immobilisation de nanoparticules métalliques, de ligands, d'enzymes et d'anticorps, et c'est pourquoi la polyaniline est un matériau de choix pour le développement de capteurs chimiques et biologiques [130].

I.2.7.3 Supercondensateurs

Le supercondensateur est une classe prometteuse de dispositifs électrochimiques permettant de stocker et libérer de l'énergie rapidement de manière réversible, ce qui a suscité un grand intérêt en tant que système intermédiaire entre les condensateurs diélectriques et les batteries [144]. Les supercondensateurs peuvent être divisés en trois grands groupes : (I) les condensateurs électrostatiques à double couche (EDLC), dans lesquels le stockage d'énergie est effectué par adsorption d'ions, ce qui entraîne la formation d'une double couche électrochimique à la surface de l'électrode positive et de l'électrode négative. Les matériaux d'électrode typiques d'EDLC sont des matériaux poreux à base de carbone fabriqués à partir de graphène, d'aérogels de carbone et de nanofibres de carbone ; (II) les pseudo-condensateurs électrochimiques sont basés sur des électrodes en oxyde métallique ou en polymère conducteur, dont le stockage de charge est principalement effectué par une réaction faradique rapide à la surface de l'électrode. Les pseudo-condensateurs hybrides combinent les deux types de stockage précédents [145, 146]. La double couche électrochimique classique (EDLC) a le pouvoir de fournir une densité de puissance élevée de l'ordre de kW kg^{-1} , une capacité typiquement de 60-120 s, avec une excellente réversibilité de 90-95%, et une très longue durée de vie (plus de 10^5 cycles). Cependant, la densité énergétique stockée est faible, généralement de 3 à 5 Wh kg^{-1} [147]. Il a été déduit que les capacités spécifiques des supercondensateurs sont déterminées par les propriétés chimiques et la nature physique des matériaux d'électrode [118].

Les polymères se développent généralement dans des structures tridimensionnelles qui apportent une porosité et une rugosité élevées, ce qui génère une grande surface favorable pour les réactions électrochimiques. La PANI attire beaucoup d'attention pour être utilisée dans les supercondensateurs. De plus, la porosité et la surface du polymère/électrolyte dépendent

fortement de l'état redox du polymère, cette caractéristique pouvant être exploitée pour produire de l'énergie [148]. Les polymères conducteurs sont susceptibles d'accumuler de l'énergie grâce à leurs propriétés redox et pseudo-capacitives. La capacité des polymères conducteurs à stocker des charges provient de leur processus réversible de dopage/dédopage, et de la réaction rapide d'oxydoréduction des chaînes conjuguées de la matrice polymère [147].

Les matériaux en carbone sont très populaires dans cette application grâce à leur excellente conductivité électrique, leur grande surface et leur stabilité cyclique élevée. Pour obtenir une capacité spécifique plus élevée et une durée de vie plus longue, divers hétéroatomes, tels que l'azote, l'oxygène, le soufre, le bore et le phosphore, ont été introduits dans une matrice de carbone [76]. Zhou et al. [149] ont synthétisés des nanorods de polyaniline par la méthode chimique oxydative en utilisant respectivement le persulfate d'ammonium et l'acide sulfurique comme agent dopant et oxydant. Les électrodes modifiées à base de PANI-SA présentaient une capacité spécifique de $449,1 \text{ F g}^{-1}$ à 1 A g^{-1} et une bonne stabilité électrochimique avec une rétention de capacité de 75,15 % après 1000 cycles à 1 A g^{-1} . Les excellentes performances électrochimiques des nanorods (PANI-SA) ouvrent la voie à la production de matériaux à base de polyaniline à faible coût pour l'application à grande échelle dans les supercondensateurs. [150] ont réalisé des électrodes hybrides PANI/CC/FeCl₃, PANI/CC/H₂O₂, PANI/CC/MnO₂ à partir de feuilles en carbone flexibles modifiées à base de la polyaniline obtenue en utilisant FeCl₃, H₂O₂, MnO₂ comme agent oxydants. Le dépôt de polyaniline est effectué in-situ, la polymérisation se produit sur la surface d'électrodes. Les résultats ont démontré que la morphologie des PANI joue un rôle important sur leurs propriétés électrochimiques. L'aiguille poreuse et ordonnée pour le composite PANI/CC/MnO₂ présente une capacité spécifique plus élevée ($560,5 \text{ F g}^{-1}$ à 1 A g^{-1}) et une densité d'énergie plus élevée.

Conclusion

La polyaniline est l'un des polymères intrinsèquement conducteur qui sont largement favorisés pour leur utilisation dans les applications électrochimiques, dans la majorité des cas, la polyaniline est utilisée en combinaison avec d'autres espèces plus actives et stables, pour compenser les inconvénients de la polyaniline. Pour la plupart des cas, la préparation des composites conducteurs à base de la polyaniline passe par plusieurs étapes compliquées et chères. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés dans le cadre de cette de préparer un matériau plus poreux et actif électrochimiquement en jouant sur les conditions de sa mise en œuvre, ce matériau sera exploiter comme matrice support pour l'immobilisation des nano-

particules métalliques à base de nickel générées par la calcination thermique a des hautes températures de l'ordre de 1000 °C.

Chapitre II :

Méthodes et techniques de caractérisation

Introduction : Ce chapitre est consacré à la description des processus de synthèse de la polyaniline et de la matière première (polyaniline-(Ni(NO₃)₂)). Le principe de différentes méthodes de caractérisation physico-chimiques et électrochimiques utilisées pour optimiser les conditions de synthèse et pour évaluer les différentes propriétés de nos matériaux synthétisés sont ensuite abordés.

II.1. Produits chimiques

Le monomère d'Aniline (ANI, 100%, Alfa Aesar), l'acide sulfurique (H₂SO₄, 98%, Sigma Aldrich), l'acide nitrique (HNO₃, Cheminova, 60%) et l'acide phosphorique (H₃PO₄, 50%, Panreac) ont été utilisés comme agents dopants. Le persulfate d'ammonium ((NH₄)₂S₂O₈, 98%, Biochem), le permanganate de potassium (KMnO₄, 99%, Fisher) et le dichromate de potassium (K₂Cr₂O₇, 99%, Prolabo) ont été utilisés comme agents oxydants pour la polymérisation chimique oxydative de l'aniline. Le nitrate de Nickel (II) hexahydraté [Ni(NO₃)₂·6H₂O, 99%, Acros Organics] joue le rôle d'un dopant et source de nickel en même temps.

L'isopropanol (99,5 %, Sigma Aldrich) et la suspension de Nafion® (5 % en poids, sigma Aldrich) ont été utilisés pour la préparation des encres catalytiques. Tous les produits chimiques ont été utilisés tels que reçus sans aucune purification au laboratoire, les solutions électrolytiques utilisées soit pour la synthèse de la polyaniline ou pour les caractérisations électrochimiques (hydroxyde de potassium [KOH, 99,98% (base de traces métaux) Acros Organiques]), ont été préparées fraîchement dans l'eau ultra-pure (MQ) qui a été fournie par la source Milli-Q Millipore (18,2 mΩ cm à 20°C). L'azote (N₂) et l'oxygène (O₂) ultra-purs (Air Liquide, France) ont été utilisés pour la saturation de la cellule avant la caractérisation électrochimique ; saturation en N₂ avant caractérisation par voltammétrie cyclique et la réaction de dégagement d'hydrogène (HER), tandis que, la saturation avec l'O₂ est exploitée pour la réaction de dégagement d'oxygène (OER).

II.2 Synthèse de la polyaniline

La PANI est synthétisée par la polymérisation chimique oxydative comme suit : une quantité définie d'aniline (ANI) est dissoute dans 100 ml d'un agent dopant (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ ou HNO₃) avec une agitation à température ambiante. Une solution constituée de 0,2 M d'agent oxydant ((NH₄)₂S₂O₈, KMnO₄ ou K₂Cr₂O₇) dissous dans 100 ml de l'acide (**Tableau ci-dessus**) est ajoutée goutte à goutte à la solution d'aniline sous agitation vigoureuse pendant 2 h à 5 °C. Après 3 minutes, la couleur de la solution passe d'incolore à vert foncé, indiquant le début de

la polymérisation de l'aniline. Le produit de polymérisation est filtré et lavé avec de l'eau ultra-pure jusqu'à ce que le filtrat soit incolore, puis séché dans un four à 40 °C pendant une journée. Le **Tableau 1** résume le protocole expérimental de l'optimisation de diverses conditions de synthèse suivi durant la 1^{ère} partie de ce travail.

Tableau 1 : Conditions de synthèse de la polyaniline (PANI).

Échantillons	Agent dopant	Agent oxydant	Aniline (ANI)
Effet de la concentration en agent dopant			
PANI_HCl0.30_APS_R2	HCl 0.3 M	APS 0.2 M	0.1 M
PANI_HCl0.50_APS_R2	HCl 0.5 M		
PANI_HCl0.75_APS_R2	HCl 0.75 M		
PANI_HCl1.00_APS_R2	HCl 1 M		
Effet du rapport molaire Oxydant/ANI			
PANI_HCl0.50_APS_R0.40	HCl 0.5 M	APS 0.2 M	0.5 M
PANI_HCl0.50_APS_R0.50			0.4 M
PANI_HCl0.50_APS_R0.67			0.3 M
PANI_HCl0.50_APS_R1			0.2 M
PANI_HCl0.50_APS_R2			0.1 M
Effet de la nature de l'agent dopant			
PANI_R0.50_APS_HCl	HCl 0.5 M	APS 0.2 M	0.4 M
PANI_R0.50_APS_HNO ₃	HNO ₃ 0.5 M		
PANI_R0.50_APS_H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ 0.5 M		
PANI_R0.50_APS_H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄ 0.5 M		
Effet de la nature de l'agent oxydant			
PANI_HCl_R0.50_APS	HCl 0.5 M	APS 0.2 M	0.4 M
PANI_HCl_R0.50_K ₂ Cr ₂ O ₇		K ₂ Cr ₂ O ₇ 0.2 M	
PANI_HCl_R0.50_KMnO ₄		KMnO ₄ 0.2 M	

II.3 Synthèse matériaux ou nano-composites PANI- Ni

Le PANI-Ni a été synthétisé par polymérisation chimique oxydative in situ de l'aniline en présence d'un sel métallique ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), avec les conditions de synthèse de la polyaniline optimisées dans la 1^{ère} partie ($[\text{HCl}] = 0.5 \text{ M}$, $[\text{APS}] = 0.2 \text{ M}$ et $\text{OX}/\text{ANI} = 0.5$), le protocole de synthèse se déroule comme suit :

Une solution de 100 mL d'HCl (0,5 M) et ANI (0,4 M) est préparée à température ambiante par agitation, et ensuite transférée dans une cellule à double enveloppe de 250 ml à 5 °C. Une autre solution de 100 mL composée de HCl (0,5 M), APS (0,2 M), et le nitrate de nickel (II) (0, 0,023 ou 0,165 M) est préparée de la même manière. Cette solution est ajoutée à la solution précédente sous agitation vigoureuse, à travers une seringue avec deux pompes à perfusion (KD Scientific) avec un débit de 5 mL min^{-1} . Après 13 h de réaction, le solvant est éliminé par un évaporateur rotatif (Rotavap) pour récupérer la matière solide qui est séchée dans un four à 80 °C pendant 24 h. Une 2^{ème} synthèse de contrôle est effectuée où la matière est récupérée par filtration (Buchner, 0.1-0.2 μm membrane, Whatman) et lavée avec de l'eau jusqu'à ce que le filtrat soit incolore (**Figure 1**).

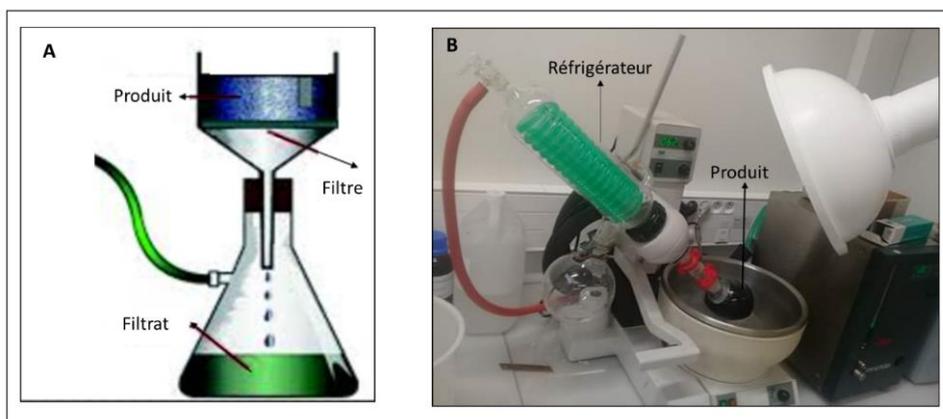


Figure 1 : Méthodes de récupération de la matière solide ; (A) par filtration et (B) par évaporateur rotatif (Rotavap).

II.4 Traitements thermiques des matériaux à base de polyaniline

La stabilisation thermique et/ou la réticulation du polymère a été réalisée sous air (250, 290 ou 350 °C) pendant 2 h, avec une vitesse de chauffage 2 °C min^{-1} dans un four à cendres, les matériaux obtenus sont appelés PANI-Ni-TS250, PANI-Ni-TS290, et PANI-Ni-TS350, respectivement. Ensuite, ces matériaux sont calcinés à des températures élevées de l'ordre de 1000 °C, la calcination est effectuée sous N_2 dans un four tubulaire avec une vitesse de

chauffage de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ jusqu'à $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. On maintient cette température constante pendant 1 heure, puis la vitesse de chauffage ralentie à $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ vers la température ciblée (1000 , 900 ou $800\text{ }^{\circ}\text{C}$). Les matériaux ont été exposés à ces températures pendant une période de 2 , 6 ou 12 h . Les matériaux obtenus après la calcination à $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ sont appelés PANI-Ni-TS290-TC1000 s'il avait été préalablement stabilisés à $290\text{ }^{\circ}\text{C}$ et PANI-Ni-TC1000 s'ils sont calcinés directement sans passer par l'étape de stabilisation. La stratégie utilisée pour la génération des nanoparticules métalliques par la calcination est schématisée sur la **Figure 2**.

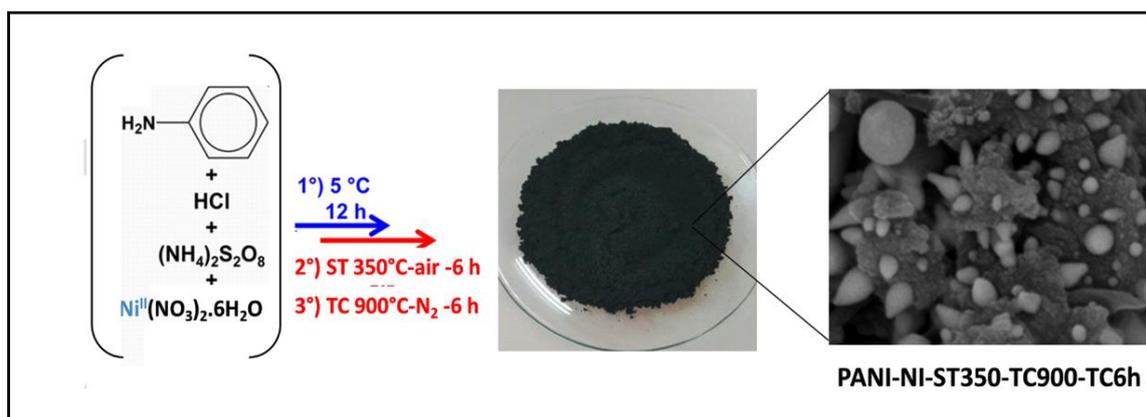


Figure 2 : Esquisse de la stratégie utilisée pour la synthèse de nanoparticules de Ni et Ni₃S₂ autoportantes sur une matrice de C, N, S, Ni.

Les températures utilisées pour la stabilisation des matériaux ont été sélectionnées à partir de diagramme ATG de polyaniline (**Figure 2**), et l'ensemble des conditions du traitement thermique est résumé dans le **Tableau 2**.

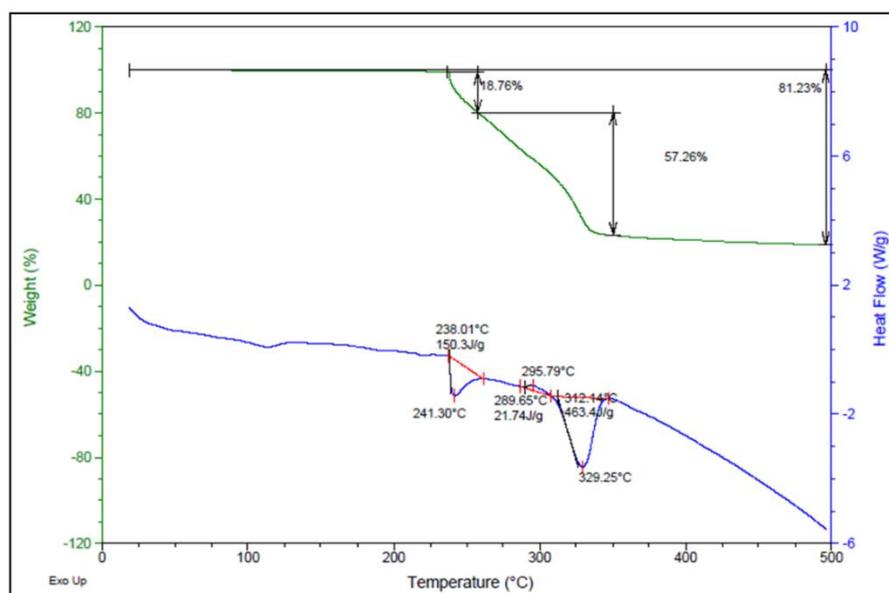


Figure 3 : Diagramme ATG-DSC de la PANI

Tableau 2 : Conditions de traitement thermique de différents matériaux à base de polyaniline (PANI).

Échantillons	Température de stabilisation (TS)	Température de calcination (TC)	Durée de calcination
Effet de la température de stabilisation			
PANI_Ni-TS250-TC1000-TC2h	250 °C	1000°C	2h
PANI_Ni-TS290-TC1000-TC2h	290 °C		
PANI_Ni-TS350-TC1000-TC2h	350 °C		
PANI_Ni -TC1000-TC2h	Sans TS		
PANI-TS350-TC1000-TC2h	350°C		
Effet de la durée de calcination			
PANI_Ni-TS350-TC1000-TC2h	350 °C	1000 °C	2h
PANI_Ni-TS350-TC1000-TC6h			6h
PANI_Ni-TS350-TC1000-TC12h			12h
Effet de la température de calcination			
PANI_Ni-TS350-TC800-TC6h	350 °C	800 °C	6h
PANI_Ni-TS350-TC900-TC6h		900 °C	
PANI_Ni-TS350-TC1000-TC6h		1000 °C	
PANI-TS350-TC900-TC6h		900 °C	

II.5 Techniques de caractérisation

II.5.1 Techniques de caractérisation physico-physiques

Différentes méthodes physico-chimiques ont été utilisées pour étudier l'influence des conditions de synthèse et du traitement thermique de la polyaniline et du PANI-Ni sur : la stabilité thermique (analyse thermogravimétrique et ATG-DSC), les propriétés structurales (diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)), la morphologie (microscopie électronique à balayage (MEB)), les propriétés textuelles (BET), la composition élémentaire de la surface (spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) et la spectroscopie photoélectronique des rayons X (XPS)).

II.5.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse de diffraction des rayons X (DRX) sur des échantillons en poudre est l'une des techniques les plus puissantes pour l'analyse qualitative et quantitative des composés cristallins. Cette technique fournit plusieurs informations sur le type et la nature des phases cristallines présentes, la composition structurale des phases, le degré de cristallinité et la taille et l'orientation des cristallites.

Le principe de cette technique consiste à irradier l'échantillon solide avec un faisceau de rayons X parallèle monochromatique. Le réseau atomique de l'échantillon agit comme un réseau de diffraction tridimensionnel, provoquant la diffraction du faisceau de rayons X à des angles spécifiques. Il est possible d'enregistrer la position (les angles) et les intensités du faisceau diffracté correspondant.

La taille des cristaux et la distance interchaînes (d) peuvent être estimées en utilisant les formules de Scherrer et Bragg (**eq1**) et (**eq2**), respectivement [151, 152].

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad \text{Eq. (1)}$$

$$L = \frac{0.9\lambda}{\beta\cos\theta} \quad \text{Eq. (2)}$$

Où λ est la longueur d'onde des rayons X utilisés, d est la distance inter-chaine, L est la taille des cristallites, β est la largeur à mi-hauteur (FWHM) et θ l'angle de diffraction.

Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) des matériaux synthétisés ont été enregistrés par un diffractomètre DR-X-PRO-MPD-Philips avec rayonnement CuK α à la longueur d'onde de 1,5406 Å, la tension et le courant du tube étant respectivement de 40 kV et 40 mA. Les spectres sont collectés dans une plage d'angles 2θ entre 5 et 80 °C à température ambiante.

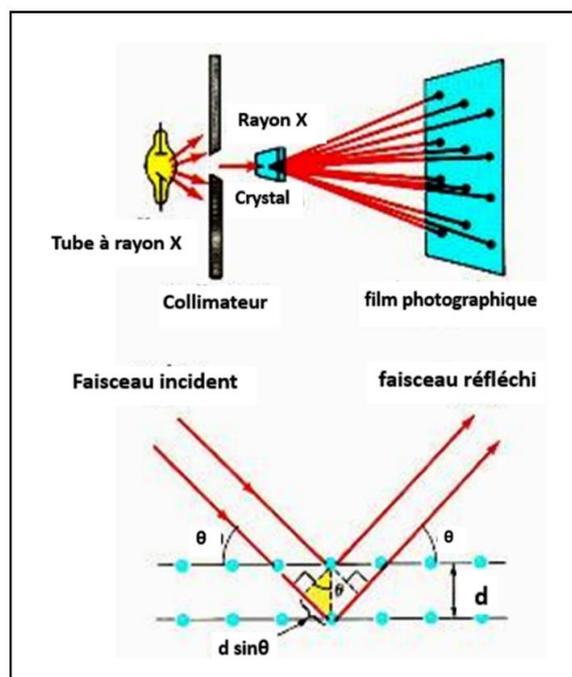


Figure 4 : Principe de diffraction des rayons X

II.5.1.2 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est basée sur les vibrations des liaisons chimiques et des groupements fonctionnels, facilitant l'identification de la structure chimique des matériaux étudiés. Les spectres FTIR ont été enregistrés sur un spectromètre FTIR Nicolet iS50 dans la plage de longueur d'onde entre 4000 et 400 cm^{-1} , en accumulant 32 scans et une résolution de 4 cm^{-1} . Les mesures sont effectuées à température ambiante sur des échantillons de polyaniline, préparés à partir de 1 mg de PANI mélangé avec 200 mg de bromure de potassium (KBr) en poudre, le mélange est compacté en fines pastilles à l'aide d'une presse hydraulique (5 tonnes) dans un moule en acier inoxydable de 10 mm de diamètre.

II.5.1.3 Analyses thermogravimétrique (ATG) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'analyse thermique a été utilisée dans notre étude pour avoir une idée sur les changements physiques ou chimiques qui se produisent dans les matériaux synthétisés au cours du chauffage. Des mesures par analyse thermogravimétrique (ATG) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été réalisées.

Le principe d'analyse thermogravimétrique consiste à suivre l'évolution de la masse d'un échantillon étudié en fonction de la température sous air ou sous atmosphère inerte (N₂).

Dans notre étude, il a été utilisé un appareil « TGA Q600 de TA Instruments » contrôlé par un ordinateur, équipé d'un logiciel spécifique d'acquisition « TA Instruments Universal Analysis 2000 » pour le traitement de données. Les mesures sont effectuées sur des échantillons d'environ 6 mg de matière, placés dans des creusets en alumine sous un flux d'air avec un débit de 100 mL min⁻¹, dans une plage de température entre 25 - 500 °C avec une vitesse de chauffage de 10 °C min⁻¹. La masse initiale de l'échantillon introduite varie soit par décomposition soit par vaporisation des composants volatils (CO, CO₂, H₂O).

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) quant à lui, mesure la chaleur différentielle entre une référence inerte et l'échantillon lors du chauffage ou du refroidissement. Pour le DSC, un pic positif attribue à une réaction exothermique alors qu'un pic négatif pour une réaction endothermique.

II.5.1.4 Méthode de quatre pointes

Le principe général de cette méthode consiste à placer quatre pointes alignées et équidistantes en contact avec le matériau à caractériser. Un courant électrique est imposé dans la paire extérieure de pointes et une différence de potentiel est mesurée entre les pointes de la paire intérieure (Figure 4) [153].

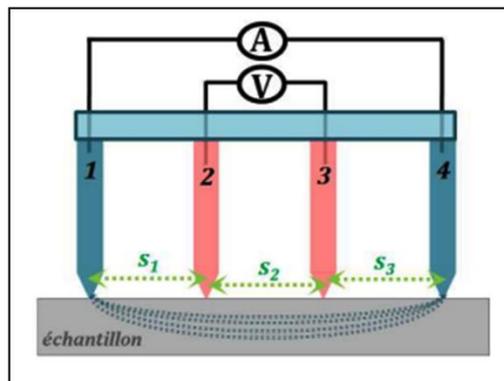


Figure 5 : Représentation schématique de la sonde avec 4 pointes alignées

La conductivité électrique a été mesurée par la méthode de quatre pointes à température ambiante sur des pastilles de PANI (~1 mm d'épaisseur et 13 mm de diamètre) à l'aide d'un Keithley Electromètres 2400 (Modèle LUCAS LABS, Pro 4-8400).

La conductivité peut être calculée à l'aide de la relation, $\delta = 1/\rho$, où δ est la conductivité, et ρ la résistivité électrique de l'échantillon.



Figure 6 : Dispositif expérimental utilisé pour mesurer la conductivité électrique par la méthode de quatre pointes.

II.5.1.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est une technique d'observation morphologique des surfaces, elle donne des informations sur la structure d'un échantillon, mais aussi sur la taille et la forme des grains élémentaires ou le taux d'agglomérats.

Le principe de MEB consiste à détecter des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un faisceau très fin d'électrons primaires monocinétique qui balaye la surface d'un échantillon où se produisent des interactions électrons-matière dans une zone appelée poire d'interaction détectées par un capteur, qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons [154].

Les poudres de différents matériaux sont déposées sur un adhésif en carbone puis métallisées avec l'or, l'appareil utilisé est un microscope Hitachi S-4800 FEG.

II.5.1.6 Spectroscopie à dispersion d'énergie à rayons X (EDX)

La microanalyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDX), généralement couplée à la microscopie électronique à balayage (MEB), permet d'effectuer des analyses quantitatives sur des échantillons de quelques centimètres carrés, et de définir les différents éléments atomiques qui composent un échantillon. Il est fortement recommandé d'effectuer une cartographie 2D pour établir l'état de dispersion des différents éléments chimiques. Cette technique est basée sur les réactions d'ionisation des atomes de l'échantillon lorsqu'il est soumis à un bombardement d'électrons. Dans le cadre de ce travail de thèse, l'EDX a été utilisé pour confirmer la formation de nanoparticules métalliques (Ni, NiS et Ni₃S₂) et déterminer la quantité et la qualité de

différents éléments chimiques composant le matériau. Les mêmes échantillons préparés pour l'analyse MEB ont été caractérisés par EDX sur un microscope ZEISS EVOHD 15.

II.5.1.7 Spectrométrie photoélectronique aux rayons X (XPS)

La Spectrométrie photoélectronique des rayons X (XPS) (X-ray Photoelectron Spectroscopy) est une technique de caractérisation très efficace qui permet d'avoir des informations bien précises sur l'état d'oxydation de la surface et des interactions électroniques entre les différents éléments, elle fournit aussi des estimations sur leur concentration. Elle est souvent utilisée pour étudier des catalyseurs hétérogènes. Cette technique se focalise sur la mesure d'énergie de liaison (bonding energy (BE)) au niveau du noyau, des photoélectrons éjectés des atomes au niveau ou à la proximité de la surface d'un échantillon du catalyseur [155].

La caractérisation des échantillons en poudre de polyaniline par XPS a été réalisée sur un spectromètre « Thermo Electron ESCALAB 250 » équipé d'une source de rayonnement monochromatique Al Mono (Alka = 1486,6 eV) fonctionnant à 15 kV et 6 mA (enquête à un pas de 1 eV pour une énergie de transition de 150 eV et une haute résolution à 0,1 eV pour une énergie de transition de 20 eV). Les énergies de liaison ont été corrigées sur la base de l'énergie du C1s, des liaisons C-C, C-H à 284,4 eV, en utilisant un Logiciel AVANTAGE pour correction avec un facteur de sensibilité.

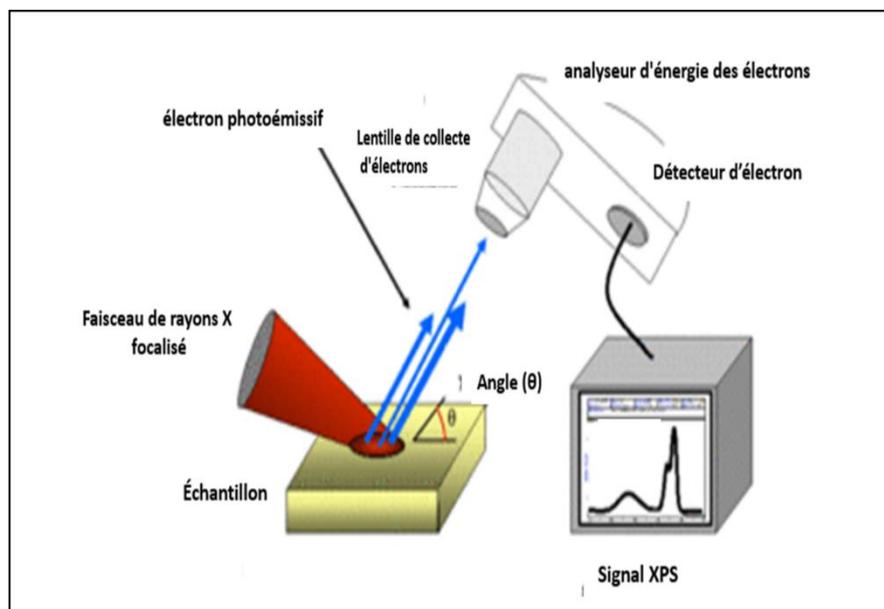


Figure 6 : Schéma simplifiant le principe d'analyse XPS

II.5.1.8 Théorie Brunauer, Emmett et Teller (BET)

Les matériaux étudiés dans notre projet de recherche sont des poudres de polyaniline et des nanoparticules à base de nickel finement dispersées dans de la polyaniline carbonisée. La méthode isotherme d'adsorption-désorption de l'azote liquide ($N_{2(l)}$, 77,3 K) a été utilisée pour évaluer les propriétés textuelles des matériaux synthétisés. Pour l'analyse, environ 50 mg des échantillons sont d'abord dégazés puis chauffés à 90 °C pendant 1 h et à 200 °C pendant au moins 4 h sous vide poussé sur un appareil Micrometrics ASAP 2020.

La surface spécifique (S_{BET}) est évaluée selon la méthode, dont le modèle décrit par les trois chercheurs Brunauer, Emmett et Teller (BET). En outre, la technique "Barrett, Joyner et Halenda (BJH)" de l'isotherme d'adsorption est utilisée pour déterminer la distribution de la taille et le volume de pores.

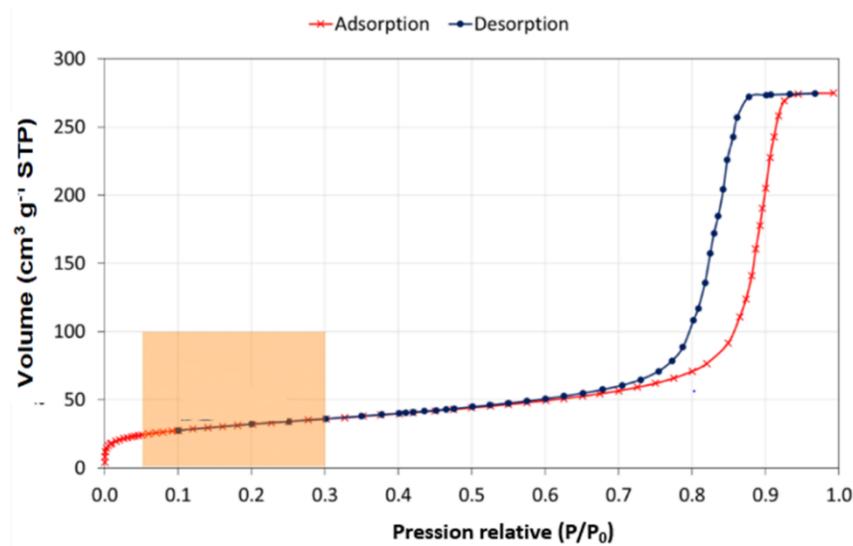


Figure 8 : Exemple typique d'un isotherme d'adsorption/désorption de l'azote liquide (N_2) par BET.

II.5.1.9 Spectroscopie Raman

L'intérêt principal de la spectroscopie Raman dans nos études est la possibilité de quantifier les défauts structuraux après la calcination thermique à des hautes températures. La bande G (Graphitique) et la bande D (désordre) situées à 1350 et 1580 cm^{-1} en déplacement Raman, permettent d'estimer le degré de graphitisation des matériaux calcinés à partir du taux de graphitisation (A_D/A_G). On peut déduire la taille des cristallites dans le plan (L_a) pour les différents matériaux, en utilisant la formule suivant [156, 157] :

$$L_a (nm) = (2.4 \times 10^{-10}) \lambda^4 \left(\frac{A_D}{A_G} \right)^{-1} \quad \text{Eq. (3)}$$

Où λ est la longueur d'onde du laser en nm, A_D et sont les surfaces intégrées des bandes D et G, respectivement.

L'analyse spectroscopique Raman a été effectuée sur des échantillons de poudre déposés sur une plaque de verre à l'aide d'un spectromètre Raman HORIBA Jobin Yvon LabRam HR800UV ($\lambda = 659,55$ nm) à température ambiante. Les données sont analysées à l'aide d'une fonction pseudo-Voigt par un logiciel LabSpec 5.

II.5. 2 Caractérisation électrochimique

II.5. 2.1 Nettoyage des verreries

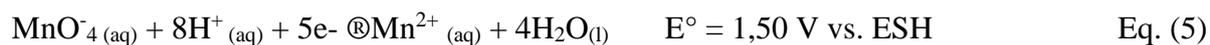
Avant d'utiliser la cellule électrochimiques ou d'autre verrerie (fioles, béchers,...etc.), un nettoyage spécial à plusieurs étapes est nécessaire.

1^{ère} étape : Lavage avec une solution oxydante qui est une solution acide légèrement acidifiée de permanganate de potassium.

- i) Préparation d'une solution oxydante de permanganate de potassium : 6 g de KMnO_4 dissoute dans 1,5 L d'eau MQ, sous agitation vigoureuse pendant 10 à 15 min.
- ii) Préparation d'une solution d' H_2SO_4 (500 mL) très concentrée ($\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{SO}_4$ à 50:50 rapport volumique) : on met 250 mL d'eau MQ dans un bécher de 1 L, la réaction est exothermique, un système de refroidissement est exigé, ensuite on ajoute très lentement 250 mL d' H_2SO_4 .
- iii) Après le refroidissement de la solution d'acide sulfurique, on l'ajoute très lentement à la solution oxydante. Cette opération permet l'oxydation des composés organiques et conduit à la formation de MnO_2 qui brunit le mélange. $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ est plus efficace en milieu acide
$$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad E^\circ = 1,68 \text{ V vs. ESH} \quad \text{Eq. (4)}$$
- iv) Après 10-15 min de réaction, on émerge la verrerie pendant 12h.

2^{ème} étape : Réduction de MnO_2 formé et MnO^- restant avec une solution acidifiée de peroxyde d'hydrogène : ($1/3 \text{ H}_2\text{O}+ 1/3 \text{ H}_2\text{SO}_4+ 1/3 \text{ H}_2\text{O}_2$).

Tout d'abord, on prépare une solution d'acide sulfurique $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{SO}_4$ avec un rapport volumique 50/50, ensuite on ajoute 100 mL de H_2O_2 . On obtient au total 300 mL à stocker (réutilisable). On remplira une pissette pour le rinçage de la verrerie dans un bécher jusqu'à l'élimination de toutes traces de manganèse.



3^{ème} étape : La dernière étape consiste à rincer la verrerie à l'eau MQ dans l'ordre : froide → bouillante → froide.

Ces étapes ont été utilisées lorsque la cellule est nouvelle ou dans le cas de changement de milieu de caractérisation (ex : de milieu acide en milieu alcalin), tandis que le lavage à l'eau MQ (froide → bouillante → froide) avant et après la caractérisation électrochimique est nécessaire. Toutes les verreries sont remplies de l'eau MQ et bien fermées par parafilm pour éviter la contamination à nouveau.

Dans le cas de la présence de nanoparticules métalliques, un autre procédé de nettoyage a été envisagé :

Les verreries sont immergées pendant 2h dans une solution dite « eau régale » ; c'est un mélange d'acides très forts composé de 2/3 en volume d'HCl concentré (VWR ; 37 % vol.) et 1/3 de HNO₃ concentré (VWR ; 68 % vol.), ensuite la verrerie est rincée plusieurs fois à l'eau MQ (froide → bouillante → froide) jusqu'à l'élimination toutes traces d'acides.

II.5. 2. 2 Préparation des encres catalytiques

Pour la réalisation d'électrodes modifiées à base de matériaux synthétisés, l'encre catalytique est préparée en mélangeant 2 mg de poudre catalytique finement broyée, 180 µl d'isopropanol et 20 µl de suspension de Nafion®, le tout est homogénéisé aux ultrasons pendant 20 min. Un volume de 4 µl d'encre est déposé sur toute la surface d'un disque de carbone vitreux bien poli (GC-RDE 5 mm de diamètre, charge de 0,2 mg cm⁻²), puis séché à température ambiante sous un flux d'azote pendant 5 min. Il est par ailleurs important de mentionner que, l'obtention d'une encre homogène est essentielle pour la qualité des films, qui affecte la réponse électrochimique d'électrodes. La GC-RDE est d'abord polie avec de l'alumine à 3 µm, 1 µm et 0,05 µm, puis lavée à l'eau ultra-pure et soumise à une sonication dans l'eau pure pendant 5 minutes afin d'éliminer toute traces d'alumine.

Pour la caractérisation électrochimique de matériaux obtenus par le traitement thermique de PANI-Ni et PANi, les électrodes de travail sont des électrodes à diffusion gazeuse (GDE, AvCarb MGL190, 190µm épaisseur, Pile à combustible Earth LL, USA) (tissu en carbone). Ils sont lavés 3 fois avec de l'isopropanol sous une secousse moyenne, puis découpés en forme de

L de dimension 0,5 cm de largeur et 1 cm de haut, menant à une surface totale de 1 cm² (sans tenir en compte la structure 3D de la GDE), avec suffisamment d'espace sur le dessus pour le câblage électrique avec un fil d'or. Ensuite, 80 µL d'encre catalytique est déposé sur chaque face et laissé à sécher à température ambiante (50 et 100 µL ont été utilisés dans les étapes préliminaires).

Les potentiels ont été calibrés par rapport à une électrode réversible à hydrogène (RHE) en utilisant l'équation suivante :

$E \text{ (V vs RHE)} = E \text{ (V vs MOE)} + x \text{ V}$, où $x = 0,920$ pour 0,1 M KOH et $x = 0,965$ pour 1,0 M KOH.

La valeur x est déterminée par la moyenne des deux potentiels pour lesquels le courant a franchi le zéro sur les voltammogrammes cycliques (CVs) enregistrés dans un électrolyte aqueux de KOH saturé en H₂ à 1 mV s⁻¹ dans une température ambiante (25 °C). L'électrode de travail est une plaque de Pt, une maille de Pt est utilisée comme contre-électrode, et l'électrode de référence est Hg|HgO|KOH (0,1 M ou 1,0 M), cette valeur est considérée comme la tension thermodynamique pour les réactions de l'électrode d'hydrogène (**Figure 9**).

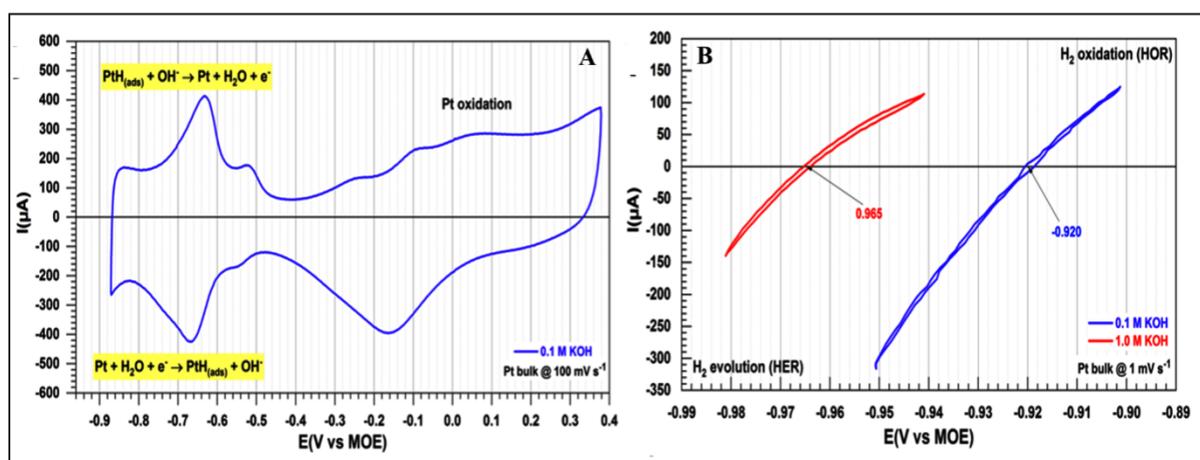


Figure 9 : (A) CV à l'état stable enregistré dans 0,1 M KOH saturé en N₂ à 100 mV s⁻¹ et 25 °C et (B) CVs enregistrées dans un électrolyte aqueux de KOH (0,1 ou 1 M) saturé en H₂ à 1 mV s⁻¹ à 25 °C.

II.5. 2. 3 Chronoampérométrie (CA) et Chronopotentiométrie (CP)

Le processus fondamental des réactions électrochimiques repose sur le transfert d'électrons à la surface de l'électrode et les molécules dans la région interfaciale, soit en solution ou immobilisées à la surface de l'électrode. Le potentiel (E) et le courant (I) sont les deux grandeurs fondamentales en électrochimie.

La chronoampérométrie est une technique de caractérisation électrochimique qui consiste à maintenir le potentiel constant et à mesurer la variation du courant en fonction du temps : $I = f(t)$. Tandis que, la chronopotentiométrie repose sur la fixation du courant et le suivi de l'évolution de potentiel au cours du temps : $E = f(t)$. Ces deux techniques sont largement utilisées pour l'électrodéposition des métaux ou de couches minces en polymères conducteurs, ainsi que pour étudier la stabilité électrochimique (durabilité) avec le temps des systèmes électrochimiques.

Le profil général d'une réponse chronopotentiométrique est une équation exponentielle, présenté sur la **Figure 10**.

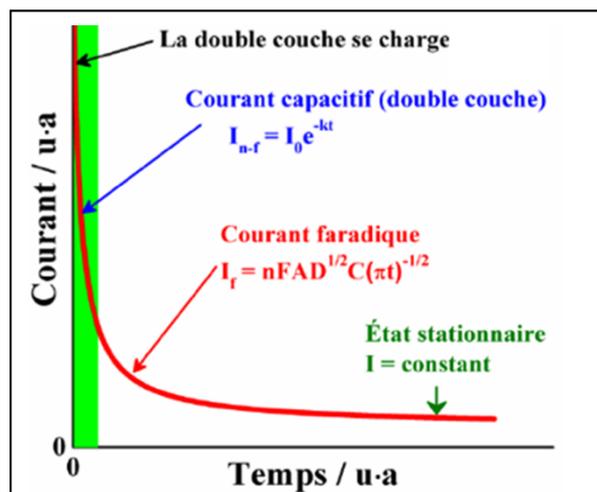


Figure 10 : Profil typique d'une réponse du courant en fonction du temps [158].

II.5. 2. 4 Voltampérométrie cyclique (CV)

La voltampérométrie cyclique (CV) est devenue une technique électroanalytique importante et largement exploitée dans nombreux domaines en électrochimie, elle est généralement utilisée pour l'étude des processus d'oxydoréduction, des réactions électrochimiques mise en jeu à l'interface entre les ions et les atomes de la surface d'électrodes étudiées, et aussi pour comprendre le mécanisme de réactions intermédiaires afin d'obtenir des produits plus stable électrochimiquement [159].

La caractérisation par CV est réalisée généralement dans une cellule à trois électrodes ; une contre électrode, une électrode de travail à caractériser, et une électrode de référence. Cette technique est basée sur la variation du potentiel cyclique appliqué à l'électrode de travail, à une vitesse de balayage dans une fenêtre de potentiel en mesurant le courant qui circule entre l'électrode de travail et le contre électrode.

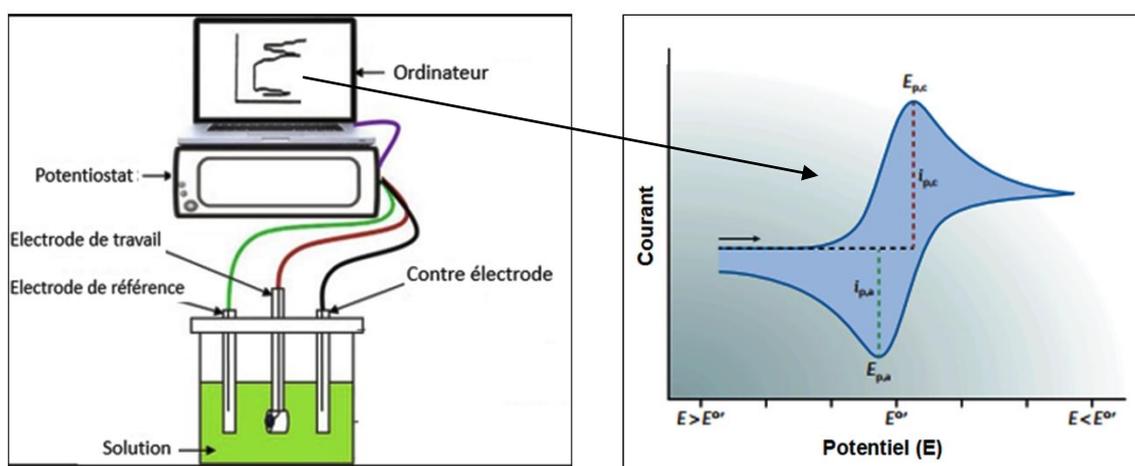


Figure 11 : Illustration d'une cellule à trois électrodes et un exemple d'un voltammogramme cyclique [160].

II.5. 2. 5 Voltampérométrie à balayage linéaire (LSV)

La voltampérométrie à balayage linéaire (LSV) est la méthode la plus courante de chimie électroanalytique pour laquelle le potentiel de l'électrode de travail varie linéairement dans le temps entre deux valeurs, c'est-à-dire entre un potentiel initial (E_i) et un potentiel final (E_f).

Dans la première partie de notre travail, la caractérisation électrochimique a été réalisée dans une cellule conventionnelle à trois électrodes (50 ml), 25 °C en utilisant un potentiostat "SP150, Biologic Science Instruments". Une électrode Ag/AgCl/KCl (3 M) est utilisée comme électrode de référence, séparée de la solution par une pointe capillaire (Haber-Luggin). Une plaque de carbone vitreux d'une surface d'environ 12 cm² est utilisée comme contre-électrode. Les électrodes de travail sont constituées d'une GC-RDE (électrode à disque rotatif en carbone vitreux) modifiée avec des catalyseurs à base de PANI, qui sont caractérisés en milieu acide (0,5 M H₂SO₄, pH = 0,3) en utilisant la voltampérométrie cyclique (CV) entre 0,06 et 1,26 V vs. RHE à 100 mV s⁻¹. La solution électrolytique est purgée avec du N₂ pendant 20 minutes avant chaque mesure. Tous les voltampérogrammes sont tracés sans iR, c'est-à-dire corrigés par la "chute ohmique" entre l'électrode de travail et l'électrode de référence selon la relation $E_{\text{real}} = E_{\text{appliqué}} - R \times I$, où R est la résistance de la solution déduite par la spectroscopie d'impédance

électrochimique (EIS). Les potentiels ont été calibrés par rapport à l'électrode réversible à hydrogène (RHE) selon la relation $E \text{ (V vs RHE)} = E \text{ (Ag/AgCl)} + (0,208 + 0,059 \times \text{pH})$.

Le comportement électrocatalytique des électrodes modifiées vis-à-vis de l'HER a été évalué au préalable par voltampérométrie à balayage linéaire (LSV). Chaque électrode est d'abord cyclée pendant 30 cycles par CV entre 0,06 et 1,26 V vs. RHE dans 0,5 M H₂SO₄ saturé en N₂, puis une LSV est conduite du potentiel de circuit ouvert (OCP) vers -1,024 V vs. RHE à une vitesse de balayage de 5 mV s⁻¹ et 900 tr/min pendant 7 cycles. La pente de Tafel a été déterminée à partir de la courbe de potentiel en fonction du logarithme de la densité de courant $E(t) = f(\log j(t))$.

Les tests de durabilité d'électrodes modifiées ont été effectués par LSV entre OCP et -1,024 V vs. RHE à une vitesse de balayage de 5 mV s⁻¹ et 900 tr/min pendant 500 cycles.

L'activité cinétique des électrodes telles que préparées pour l'HER a également estimée par la spectroscopie d'impédance (EIS) en balayant les fréquences de 200 kHz à 100 mHz (amplitude de 10 mV), à $E_{\text{appl}} = -0,6 \text{ V vs. RHE}$.

Dans la deuxième partie de notre projet (**Chapitre VI**), tous les tests électrochimiques ont été réalisés dans la même cellule, avec une électrode d'oxyde de mercure [Hg|HgO|KOH (0,1 ou 1 M), MOE, Orignalys] comme électrode de référence. Les électrodes de travail sont des tissus en carbone (1 cm²) modifiés avec différents catalyseurs à base de PANi et PANi-Ni. L'électrolyte est dégazé avec N₂ avant chaque mesure. La procédure électrochimique suivi avant la caractérisation d'électrodes consiste en une polarisation cathodique à $E = -0,38 \text{ V vs. RHE}$ pendant 5 min et ensuite à $E = +0,12 \text{ V vs. RHE}$ pendant 10 min [161].

La surface électrochimiquement active (ECSA) est calculée en exploitant la capacité électrochimique à double couche (C_{dl}), déterminée à partir de la voltammétrie cyclique enregistrée à différentes vitesses de balayage (20, 30, 40, 50 et 60 mV s⁻¹) dans la région non faradique entre 0.82 et 1.04 V vs. RHE. en utilisant la formule suivante : $ECSA = C_{\text{dl}}/C_s$ où $C_s = 40 \mu\text{F cm}^{-2}$ [162, 163].

La C_{dl} est la tangente des courbes du courant anodique (I_a) et cathodique (I_c) mesuré à 0.93 V vs. RHE en fonction de la vitesse de balayage ($I_a = f(v)$ et $I_c = f(v)$) (**Figure 11**).

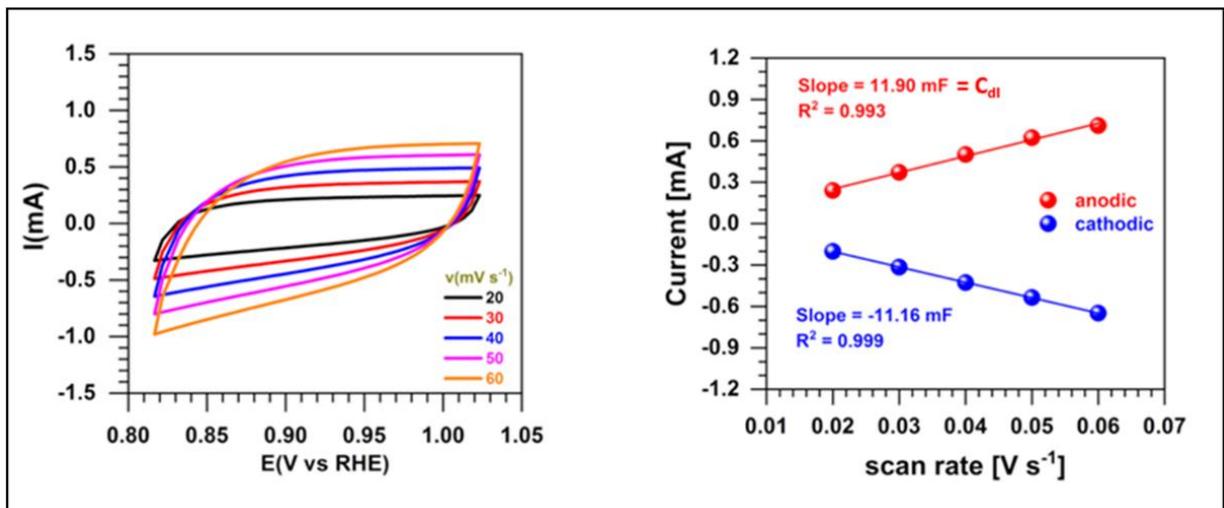


Figure 12 : Exemple typique de calcul de la surface électrochimique active (ECSA) à partir de la capacité à double couche.

L'efficacité électrocatalytique a été évaluée par la voltampérométrie à balayage linéaire (LSV) à 5 mV s^{-1} , et la spectroscopie d'impédance électrochimique potentiostatique (EIS) à différents potentiels d'électrode. Des tests de vieillissement accélérés ont été effectués par chronoampérométrie et chronopotentiométrie.

Chapitre III :
Optimisation des conditions de synthèse de
la polyaniline

Introduction : Il est reconnu que les propriétés intrinsèques de la polyaniline dépendent essentiellement des paramètres expérimentaux de la mise en œuvre et des réactions impliquées lors de la formation des chaînes moléculaire de polyaniline.

Dans ce chapitre, nous rapportons un criblage physico-chimique et électrochimique approfondi et systématique sur les propriétés de la PANI synthétisée chimiquement comme un matériau d'électrode. Dans ce contexte, la polyaniline a été synthétisée par la méthode chimique oxydative conventionnelle dans un milieu acide à 5°C, en variant les conditions de synthèse, telles que la concentration de l'agent dopant, la nature des contre anions de l'agent dopant, le rapport molaire oxydant/aniline ainsi que la nature de l'agent oxydant.

L'objectif principal est de fournir une compréhension précise de l'effet des conditions de synthèse sur les performances électrochimiques de la polyaniline.

Différentes méthodes physico-chimiques et électrochimiques ((ATG-DSC, DRX, MEB, EDX, FTIR, BET, CHNS, XPS, CV, LSV et EIS) ont été utilisées pour caractériser les matériaux obtenus (matière première), et évaluer leur efficacité électrocatalytique vis-à-vis la production de H₂, après dépôt à la surface d'un support en carbone vitreux. Cela nous permet de prévoir leur comportement électrochimique dans le cas d'usage réel. À partir de ces performances électro-catalytiques et des mesures de conductivité électrique, les conditions de synthèse de la polyaniline seront optimisées.

III.1 Effet de la concentration en agent dopant

III.1.1 Caractérisations physico-chimiques

Le dopage acide/base des segments de la forme émeraude base entraîne la protonation des atomes d'azote des unités imines de la chaîne principale, engendre la forme dopée (sel d'émeraude) avec des charges positives (protons) et négatives (anions), qui s'appellent les polarons/bipolarons. Nous avons tout d'abord émis l'hypothèse que la concentration en agent dopant devrait affecter la conductivité électrique du polymère conducteur.

Comme point de départ pour l'étude de l'influence des conditions de synthèse de la polyaniline, nous avons étudié les matériaux produits par polymérisation de l'aniline en présence d'HCl comme agent dopant avec différentes concentrations, variant de 0,30 à 1,00 M. Les matériaux obtenus ont été nommés respectivement PANI-HCl0.30, PANI-HCl0.5, PANI-HCl0.75 et PANI-HCl1.00.

III.1.1.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR)

La **Figure 1** présente les spectres FTIR de poudres de polyaniline synthétisée avec différentes concentrations en HCl. L'analyse des spectres FTIR permet de mettre en évidence les pics caractéristiques de la polyaniline (sel d'emeraldine). La bande autour de 3444 cm^{-1} correspond à la vibration de la liaison N-H de l'amine secondaire [164]. Les deux bandes situées à 2925 et 2854 cm^{-1} sont attribuées à l'allongement symétrique et asymétrique des liaisons C-H aliphatiques. Les deux bandes à 1579 et 1497 cm^{-1} correspondent respectivement à l'élongation du cycle quinoïde (N=Q-N) et du cycle benzénique (N-B-N) [44, 165]. La vibration d'élongation de la liaison C-N est observée à 1292 cm^{-1} , la vibration de la structure polaronique délocalisée C-N⁺ à 1238 cm^{-1} , et une intense bande à 1142 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration des amines protonées (=NH⁺-), ces bandes sont la signature de la polyaniline à l'état conducteur. La bande située à 826 cm^{-1} est due à la déformation hors plan des liaisons C-H des cycles aromatiques [166].

Les spectres FTIR montrent que l'augmentation de la concentration en HCl conduit à des spectres avec des bandes d'intensité plus faibles dans la région $2000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ et des bandes plus larges dans la région $3000\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$. L'explication vient probablement de l'augmentation du degré de protonation qui provoque un gêne stérique, influençant la vibration des cycles benzénoïdes et quinoïdes.

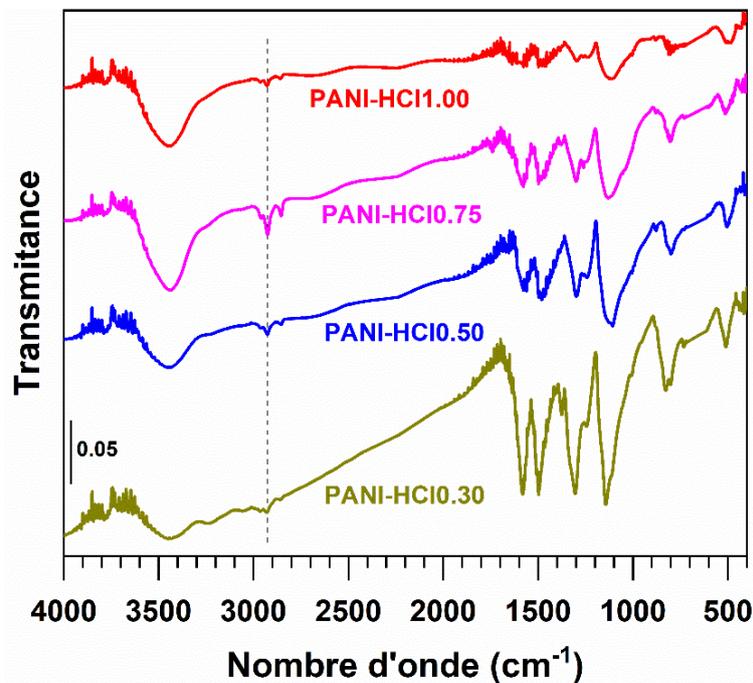


Figure 1 : Spectres FTIR de la PANI synthétisée à différentes concentrations en HCl (0,3 à 1,00 M) avec APS comme agent oxydant ($R = [\text{APS}]/[\text{ANI}] = 2$).

III-1.1.2 Analyse par diffraction des rayons X

Pour évaluer l'influence de la concentration en HCl sur la structure de la polyaniline, une caractérisation par DRX a été effectuée. La **Figure 2** montre que les matériaux PANI-HCl synthétisés présentent 4 pics situés à des valeurs 2θ de 8,88, 15,27, 20,80 et 25,54°, correspondant respectivement aux plans cristallins (001), (011), (100) et (110), confirmant ainsi la synthèse réussie d'une forme cristalline de PANI en accord avec la littérature [167, 168].

En conséquence, le premier pic à 8,88 ° est attribué à l'espacement entre les atomes N des chaînes principales adjacentes et l'agent dopant, les pics à 15,27 ° et 20,80 ° sont attribués à la périodicité parallèle aux chaînes, tandis que le pic le plus intense à 25,50 ° est attribué à la présence des chaînes de PANI avec une périodicité perpendiculaire [169-171].

La polyaniline à l'état base (PANI-EB) est de nature amorphe, la cristallinité de la PANI augmente avec l'augmentation de la concentration en HCl en raison de l'incorporation des contre-ions (Cl^-) et leurs forces hydrostatiques avec le proton (H^+) favorisant l'ordre des chaînes [172]. On constate que la polyaniline dopée avec HCl 0,30 M présente de larges pics qui suggèrent la présence de régions amorphes supérieures à ceux des domaines cristallins, ce résultat peut être expliqué par le faible degré de protonation dû à la faible quantité de l'agent dopant, ce qui a été confirmé par la plus faible conductivité électrique ($3,5 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) relevée sur ces échantillons.

La régularité des chaînes est un facteur important pour la mobilité des porteurs de charge (polaron / bipolaron) le long des chaînes principales de la polyaniline, la faible distance inter chaînes facilitant le saut électronique entre deux chaînes voisines, ce qui améliore la conductivité électrique du polymère conjugué [173].

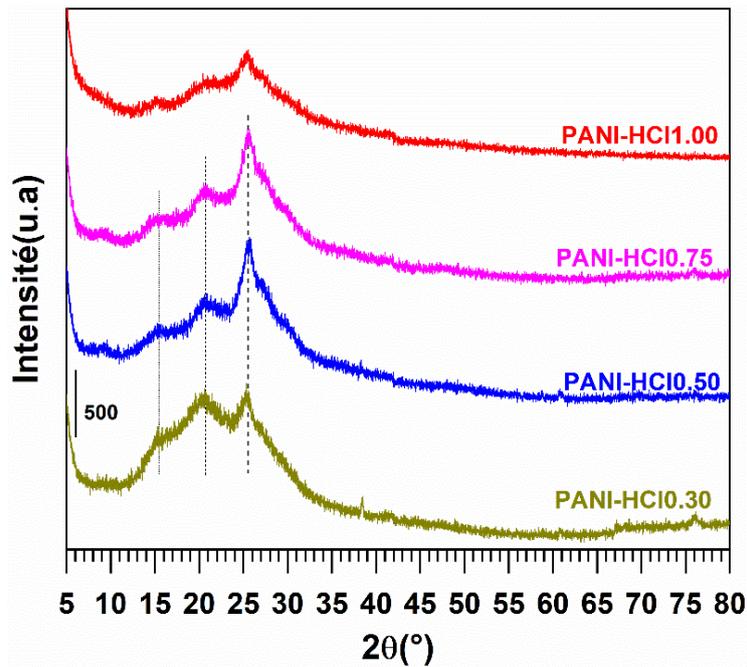


Figure 2 : Diagrammes DRX de la PANI synthétisée à différentes concentrations en HCl (0,3 à 1,00 M) avec APS comme agent oxydant ($R = [APS]/[ANI] = 2$).

III.1.1.3 Analyse thermique ATG-DSC

La stabilité thermique des matériaux a été examinée par analyse thermogravimétrique (ATG) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les thermogrammes ATG-DSC de la PANI-HCl à différentes concentrations en HCl sont présentés sur la **Figure 3**, les données collectées sont rapportées dans le **Tableau 2. A1**.

Les tests ont été effectués sur des échantillons de polyaniline en poudre (6 mg) dans un domaine de température entre 25 et 500 °C avec une vitesse de chauffe 5 °C/min.

Les thermogrammes ATG révèlent une caractéristique commune pour tous les échantillons avec une perte de masse en trois étapes principales. La première perte de poids à environ 120 °C est associée à l'évaporation des molécules d'eau qui sont adsorbées et piégées entre les chaînes polymères hygroscopiques qui nécessitent une température beaucoup plus élevée pour éliminer tous traces d'humidité [40, 174]. La position des pics est 142, 143, 143 et 147 °C respectivement pour PANI-HCl0.30, PANI-HCl0.50, PANI-HCl0.75 et PANI-HCl1.0. On constate également que le premier phénomène se produit à des températures plus élevées dans le cas de PANi-HCl1.0, ce qui est probablement dû à la morphologie granulaire agglomérée (voir image MEB). La deuxième perte de poids, comprise entre 200 et 350 °C, est attribuée à l'élimination des contre anions (Cl^-) de l'agent dopant insérés dans la structure de polyaniline,

et à la décomposition des plus petits fragments [175], tandis que la troisième perte au-dessus de 330 °C est attribuée à la dégradation de la chaîne principale de PANI [176].

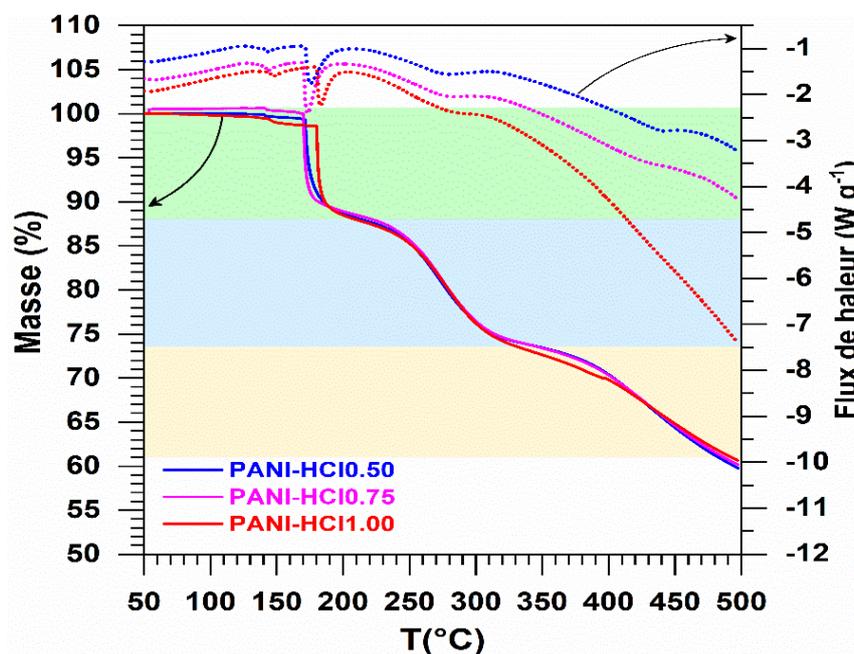


Figure 3 : Thermogrammes ATG-DSC de la PANI synthétisée à différentes concentrations en HCl (0,3 à 1,00 M) avec APS comme agent oxydant ($R = [APS]/[ANI] = 2$).

À partir des courbes DSC présentées sur la **Figure 3**, on a pu aussi observer la similarité de l'évolution thermique des échantillons PANI-HCl, montrant quatre pics correspondant au processus endothermique qui a besoin d'énergie à chaque étape de décomposition.

Les deux pics endothermiques entre 130-150 °C et 160-200 °C correspondent au réarrangement structural et à la désorption d'humidité. Le troisième pic endothermique plus large entre 230 °C et 320 °C peut être associé à deux phénomènes différents, soit le processus de dé-dopage c'est-à-dire l'exclusion des contre-anions de l'agent dopant (Cl^-) incorporés dans la chaîne de polyaniline, soit à la réticulation entre deux chaînes voisines avec des ponts hydrogène, tandis que le changement à 422 °C est attribué à la dégradation du squelette principal de la polyaniline [177]. Fondamentalement, la réticulation du polymère est un processus exothermique, cependant, comme dans le cas présent, de nombreux phénomènes se produisent simultanément et dissimulent le phénomène de réticulation, En effet, la prévalence de l'ensemble des parties endothermiques cache le phénomène de réticulation du polymère.

III.1.1.4 Analyse texturale par BET

L'adsorption-désorption d'azote liquide N_2 par BET permet d'évaluer les propriétés texturales des matériaux poreux et de mesurer la surface spécifique ainsi que la taille et la distribution des pores. La **Figure 4** illustre les isothermes d'adsorption-désorption de N_2 des échantillons PANI-HCl obtenus avec $[HCl] = 0,50, 0,75$ et $1,00$ M.

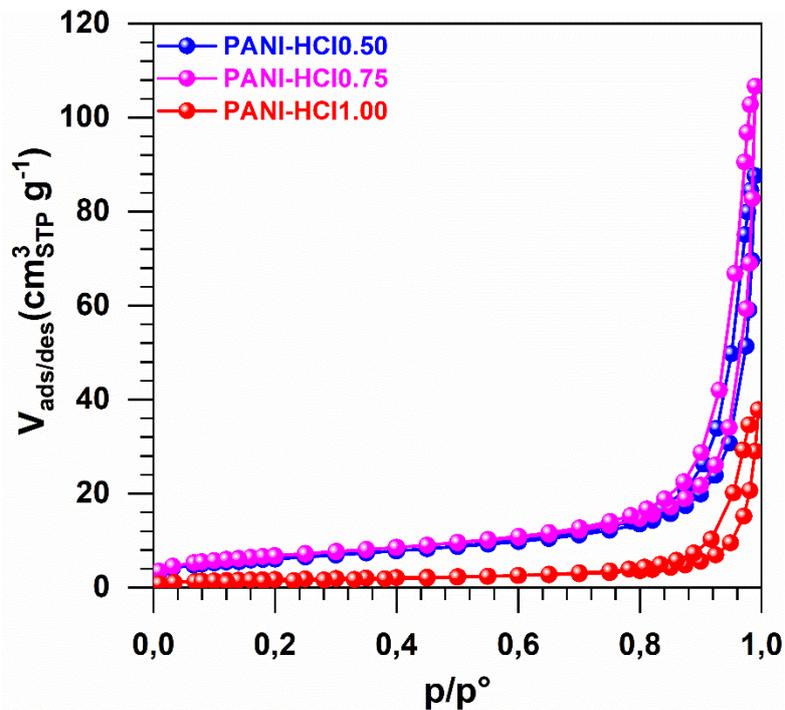


Figure 4 : Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 de la PANI synthétisée à différentes concentrations en HCl (0,3 à 1,00 M) avec APS comme agent oxydant ($R = [APS]/[ANI]=2$)

Toutes les isothermes sont de type IV caractérisé par une boucle d'hystérésis à une pression relative plus élevée, indiquant la présence de méso-pores. La surface spécifique BET est respectivement de 23, 25 et $6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour PANI-HCl0.50, PANI-HCl-0.75 et PANI-HCl1.00. D'après la distribution de la taille des pores mesurés par la méthode BJH, tous les matériaux obtenus présentent une structure mésoporeuse [178, 179]. Le volume des pores est de 0,13, 0,16 et $0,06 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ respectivement pour PANI-HCl0.50, PANI-HCl-0.75 et PANI-HCl1.00. Les valeurs de surface spécifique et du volume des pores les plus faibles sont ceux de la PANI-HCl1.00, renforçant l'hypothèse relative aux résultats de l'analyse ATG précédente, ce qui suggère la possible présence des particules agglomérées réduisant la surface exposée et la porosité du matériau.

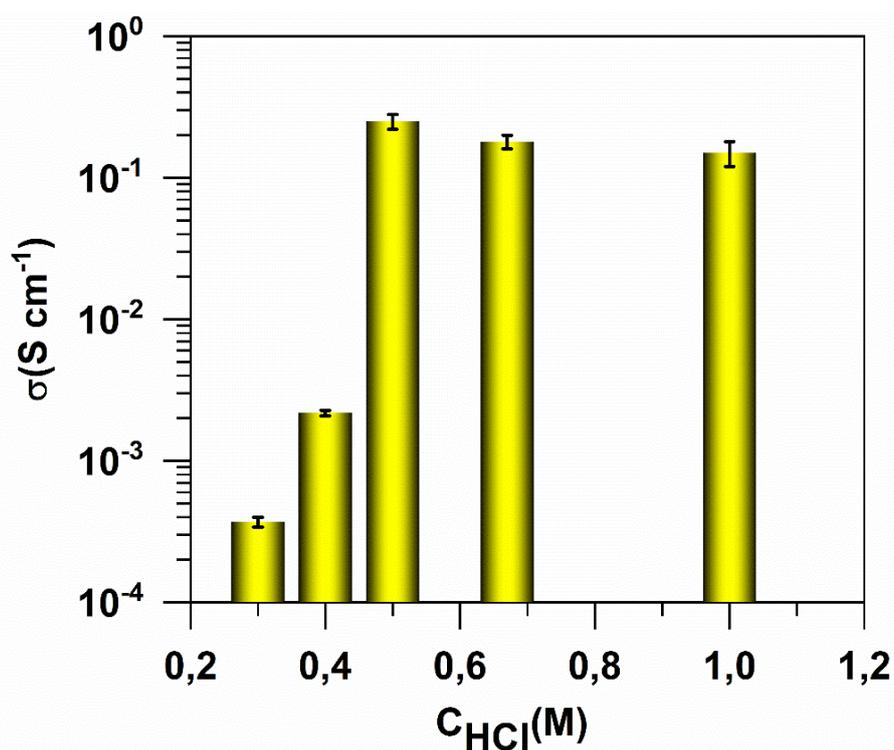
III-1.1 5 Mesure de la conductivité électrique par la méthode de quatre points

La **Figure 5** présente les valeurs de la conductivité électrique mesurées par la méthode des quatre points sur des échantillons de PANi-HCl sous forme de pastilles de 1 mm d'épaisseur et 13 mm de diamètre. On note une augmentation de la conductivité électrique de $3.5 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ dans le cas de PANi-HCl0.30 jusqu'à 0.25 S.cm^{-1} pour PANi-HCl0.50, ceci peut s'expliquer par l'augmentation de la teneur en H^+ ionisé dans la solution de l'acide chlorhydrique. Ces protons H^+ peuvent se lier avec les atomes d'azote (N) des unités imines, favorisant la formation des polarons/ bipolarons, les porteurs de charges responsables de la conductivité électrique de la polyaniline [180, 181]. De plus, les polymères conducteurs conjugués à l'état isolant ont des bandes de gap élevées, le procédé de dopage permet d'introduire des défauts de charge (polaron / bipolaron) qui génèrent des niveaux d'énergie intermédiaires, réduisant la distance entre la bande de valence et la bande de conduction, ce qui facilite le mouvement des électrons entre les deux bandes.

Pour les concentrations supérieures à 0,5 M HCl, une légère diminution de σ peut être expliquée par une possible agglomération des particules, induite par l'excès des protons, ce qui retarde le mouvement des porteurs de charge.

À partir de ces résultats, on peut dire que le processus de dopage permet à la polyaniline de passer d'un état isolant à un état semi-conducteur ou conducteur.

En conclusion, sur la base des résultats présentés ci-dessus, le meilleur compromis devrait être l'utilisation de HCl comme agent dopant avec une concentration de 0,5 M, $[\text{ANI}] = 0,1 \text{ M}$ et $[\text{APS}]/[\text{ANI}] = 2$.



(b)

Figure 5 : Evolution de la conductivité électrique de la PANI synthétisée à différentes concentrations en [HCl] (0,3 à 1,00 M) avec APS comme oxydant agent $R = [APS]/[ANI] = 2$

III.1.2 Caractérisations électrochimiques

Les études ci-dessus ne montrent que les conditions optimales lorsque ces matériaux à base de PANI sont destinés à être utilisés comme «matière première». Nous avons également étudié l'impact des conditions de synthèse sur les performances électrochimiques par voltammétrie cyclique (CV), sur l'activité électrocatalytique vis-à-vis de la production de H_2 (HER) par LSV ainsi que sur la cinétique de transfert de charge par EIS, dans une cellule à trois électrodes en milieu acide 0.5 M H_2SO_4 saturé par N_2 . Les électrodes de travail utilisées sont des électrodes modifiées à base de la polyaniline déposée sur une surface en carbone vitreux (GC-RDE) (0.196 cm^2).

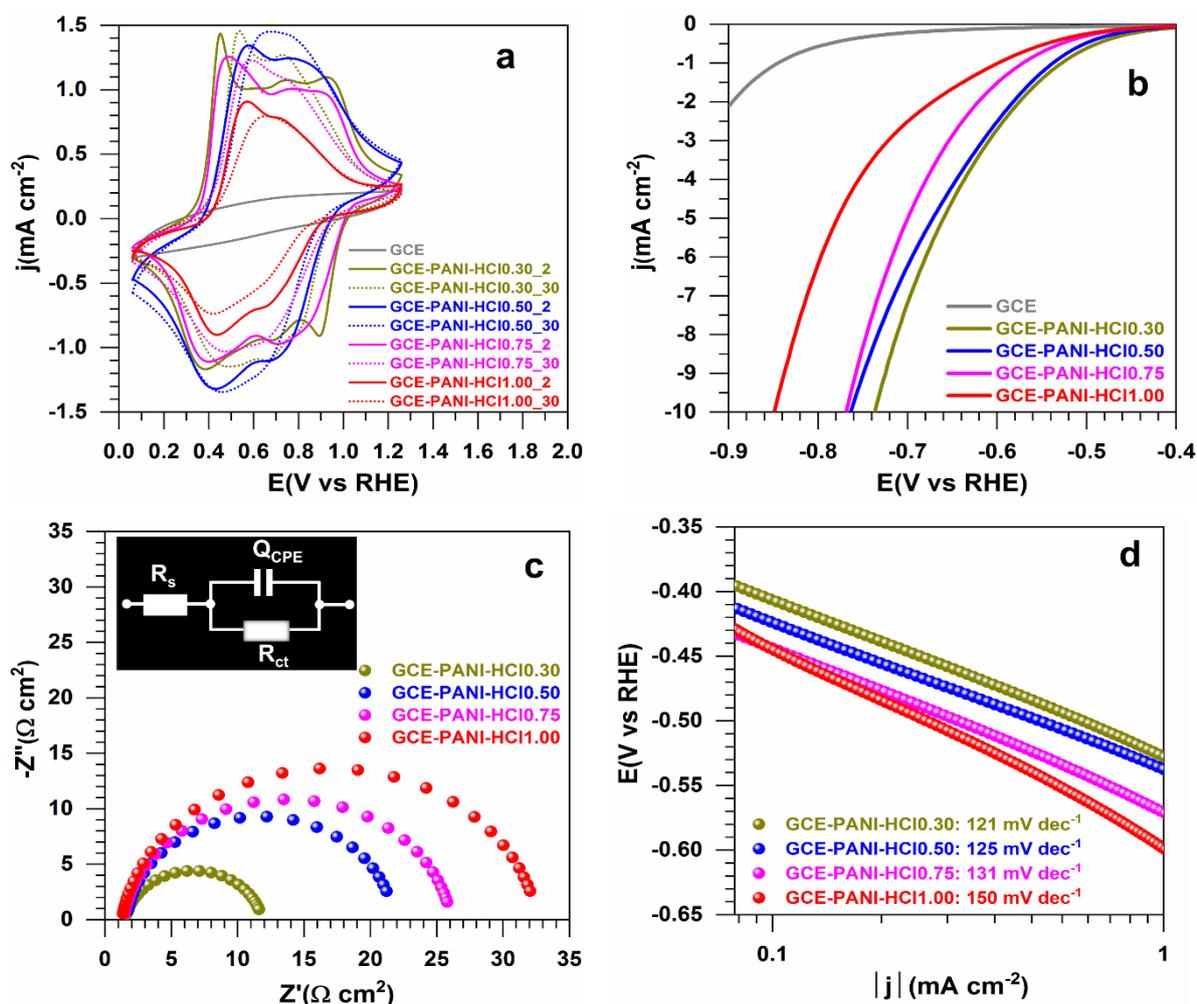


Figure 6 : Performances électrochimiques des électrodes modifiées à base de PANI synthétisée à différentes concentrations en [HCl] (0,3 à 1,00 M) avec APS comme agent oxydant ($R = [\text{APS}]/[\text{ANI}] = 2$) dans 0,5M H_2SO_4 saturée en N_2 à 25 °C. (a) CVs à 100 mV s^{-1} , (f) 7^{ème} LSV sans iR à 5 mV s^{-1} , (g) Diagrammes de Nyquist dans le plan complexe à $E_{\text{appl}} = -0,6 \text{ V vs. RHE}$, (h) pente de Tafel.

La **Figure 6a** montre les VC sans correction de la chute ohmique (iR) (2^{ème} et 30^{ème} cycles) enregistrées sur le domaine du potentiel de -0,06 à 1,26 V vs. RHE. Par rapport à l'électrode en carbone vitreux nu, les profils VC des matériaux à base de PANI présentent deux processus redox caractéristiques, qui correspondent aux états d'oxydation-réduction de PANI décrits dans la littérature [176, 179, 182]. Le premier couple redox situé à 0,56 / 0,37 V vs. RHE est attribué à la transition électrochimique entre la forme entièrement réduite de PANI (leucoéméraldine) à l'état partiellement oxydé (sel d'éméraldine). Le deuxième couple redox situé à 0,94 / 0,77 V vs. RHE est attribué à la transition entre le sel d'éméraldine et la forme entièrement oxydée de PANI (pernigraniline) [182]. La PANI-HCl1.00 présente des densités du courant les plus faibles, ce qui pourrait être en corrélation avec les mesures BET ci-dessus.

Après 30 cycles, les profils VCs présentent une réponse en régime permanent avec un seul système redox où les pics d'oxydation / réduction sont situés respectivement à environ 0,67 et 0,52 V vs RHE. On estime que ce comportement correspond à une transformation irréversible du polymère associée à la réorganisation des chaînes polymères et à la mobilité des anions entre les cycles [11, 183].

La performance électrocatalytique des électrodes préparées vis-à-vis de la production de H₂ a été examinée par LSV avec une vitesse de variation des potentiels de 5 mV s⁻¹ à 0.5 M H₂SO₄. La **Figure 6b** montre que le GCE nu présente une activité catalytique très limitée, tandis que le PANI-HCl0.30 présente une activité catalytique proche du PANI-HCl0.50, malgré sa faible conductivité électrique. Ce comportement est probablement dû à la protonation des atomes d'azote des unités amines de polyaniline en milieu acide fort (0.5M H₂SO₄).

La surtension requise pour aboutir à une densité de courant cathodique de -10 mA cm⁻² est de 0,74, 0,77, 0,77 et 0,85 V respectivement pour PANI-HCl0.30, PANI-HCl0.50, PANI-HCl0.75 et PANI-HCl1.0. La PANi-HCl1.00 présente une faible activité avec une surtension de 0.85 V. Ces résultats sont également en accord avec les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) obtenues par les diagrammes Nyquist présentés à la **Figure 6c**, et les pentes du Tafel à la **Figure 6d**. La pente de Tafel peut être déduire à partir de données expérimentales de LSV en traçant le logarithme de densité du courant en fonction de surtension ou bien à partir des données d'EIS. La valeur de la pente de Tafel donne des informations importantes pour la détermination de la vitesse d'une réaction électrochimique.

La modélisation des données EIS par un circuit électrique équivalent (EEC) R_Ω + Q_{CPE} // R_{ct} présentée sur la **Figure 6c** permet la détermination de R_{ct} et Q_{CPE} (élément à phase constante) [184, 185]. R_{ct} est la capacité de la réaction d'électrode de transfert d'électrons à conduire une grande densité de courant avec une force motrice plus faible (surtension) [186]. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le **Tableau 4. A1**, les valeurs de la résistance au transfert de charge R_{ct} sont 10, 20, 26 et 31 Ω cm² respectivement pour PAN-HCl0.30, PAN-HCl0.50 PAN-HCl0.75 et PAN-HCl1.00. Bien que l'échantillon PAN-HCl0.30 brut a montré une faible conductivité électrique d'environ deux ordres de grandeur plus bas, l'utilisation d'une solution aqueuse acide fort (0,5M H₂SO₄) comme électrolyte permet d'améliorer la cinétique de transfert de charge d'électrodes.

De plus, la valeur de la pente Tafel est b = 120-150 mV dec⁻¹ pour les matériaux étudiés. Cela signifié que le rds est limité par l'adsorption des protons (réaction de Volmer) [187]. En

se basant sur les valeurs de la résistance au transfert de charge R_{ct} , la pente de tafel et la surtension à -10 mA cm^{-2} , la PANI-HCl1.0 possède les performances électrochimiques les plus faibles pour la production d' H_2 , soutenu par les résultats précédents obtenus (ATG-DSC et BET).

III.1.3. Caractérisation morphologique par MEB

Les résultats obtenus par les différentes méthodes de caractérisation physico-chimiques et électrochimiques ci-dessus suggèrent qu'il pourrait y avoir une drastique différence dans la morphologie entre les matériaux PANI synthétisés avec $[\text{HCl}] \leq 0,50 \text{ M}$ et $[\text{HCl}] \geq 1,00 \text{ M}$. Par conséquent, pour mieux comprendre l'évolution de la morphologie on fonction de la concentration de l'agent dopant, une analyse par MEB a été réalisée sur des échantillons représentatifs synthétisés avec $[\text{HCl}] = 0,30, 0,50$ et $1,00$. Les images MEB sont représentées sur la **Figure 7**.

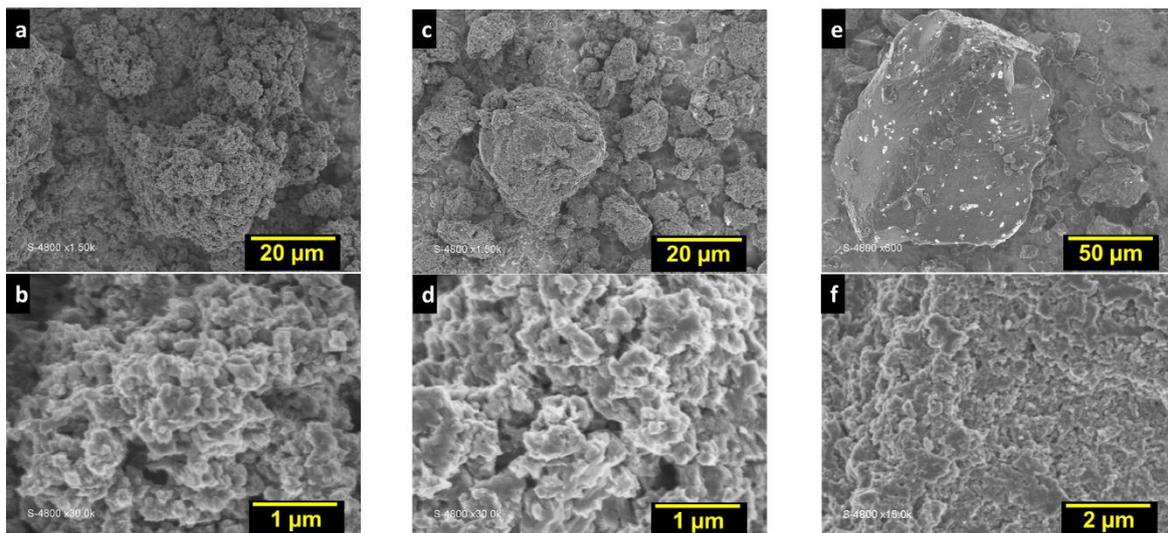


Figure7 : Images MEB du PANI synthétisé à différentes concentrations en $[\text{HCl}]$: (a, b) 0,3 M, (c, d) 0,50 M et (e, f) 1,00 M. Agent oxydant = APS, $R = [\text{APS}]/[\text{ANI}] = 2$ et $[\text{ANI}] = 0,1 \text{ M}$.

La **Figure 7** montre que les poudres de PANI présentent une morphologie granulaire d'une distribution irrégulière formant une structure de type choux-fleur, moins bien définie pour le PANI-HCl1,00. L'augmentation de la concentration de HCl à 1,00 M lors de la polymérisation chimique entraîne une augmentation de la taille des particules, conduisant à une agglomération des chaînes moléculaires, qui se traduit par une surface spécifique BET plus basse et de faible porosité, ce qui affecte négativement l'activité électrochimique du matériau. Le monomère ANI

étant fixé à 0,1 M, les concentrations ci-dessus correspondent à un rapport molaire $[HCl]/[ANI] = 3, 5$ et 10 .

Sur la base de toutes les analyses physico-chimiques et électrochimiques, on a pu conclure que la présence de HCl est nécessaire pour déclencher le processus de polymérisation chimique et le dopage de la polyaniline, alors qu'un milieu acide trop concentré a un effet négatif sur les propriétés du matériau résultant. La concentration optimale de l'agent dopant $[HCl] = 0,5$ M a donc été choisie comme le meilleur compromis pour optimiser la synthèse de la polyaniline.

III.2 Effet du rapport molaire Oxydant/ANI

Nous avons démontré l'effet de la concentration en agent dopant (HCl) sur le processus de polymérisation de l'aniline et la croissance des particules PANI. En deuxième étape nous nous sommes intéressés à étudier plus attentivement l'impact du rapport molaire agent oxydant (APS)/monomère d'aniline sur le rendement de polymérisation de l'aniline, le degré d'oxydation et évaluer l'efficacité catalytique des matériaux synthétisés.

Différents matériaux à base de PANI ont été synthétisés en utilisant HCl 0,5 M comme agent dopant et APS 0,2 M comme agent oxydant avec des quantités variables d'ANI selon le rapport $R = [APS]/[ANI] = 0,4-2,0$, et nommés PANI-R0.40, PANI-R0.5, PANI-R0.67, PANI-R1.00 et PANI-R2.00.

III.2.1 Caractérisation physico-chimiques

III.2.1.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR)

Sur la **Figure 8**, les spectres FTIR de chaque échantillon montrent les pics caractéristiques de PANI-ES situés à 1565, 1474, 1292, 1238 et 800 cm^{-1} attribués respectivement aux vibrations d'étirement des cycles quinonoïdes et benzenoïdes, liaisons C-N, amines protonés – NH^+ = et C-H dans le plan. Ces spectres ne montrent aucun changement significatif au niveau de structure avec la variation du rapport molaire oxydant/ANI, contrairement à ce qui a été observé par plusieurs auteurs [8, 11]. On remarque un décalage des positions de bande pour les cycles quinoïdes et benzénoïdes vers des valeurs plus basses avec la diminution du rapport molaire OX / ANI de 2 à 0,4 (**Tableau 1 A1**) : les pics sont localisés à 1568 et 1481 cm^{-1} pour PANI-HCl0.50_APS_R2 et 1560 et 1465 cm^{-1} pour PANI-HCl0.50_APS_R0.50, indiquant une meilleure protonation en accord avec les valeurs de la conductivité électrique.

Dans notre cas, l'évaluation du degré d'oxydation de PANI en fonction du rapport molaire oxydant/ANI n'a pas pu être mise en évidence à partir des calculs du rapport (I_Q/I_B), des pics

quinoides et benzénoïdes. Nous avons donc effectué une analyse plus approfondie par Spectrométrie photoelectronique X (XPS) pour mieux examiner l'effet du rapport OX/ANI sur le degré d'oxydation de la polyaniline et qui sera présentée dans les prochaines sections.

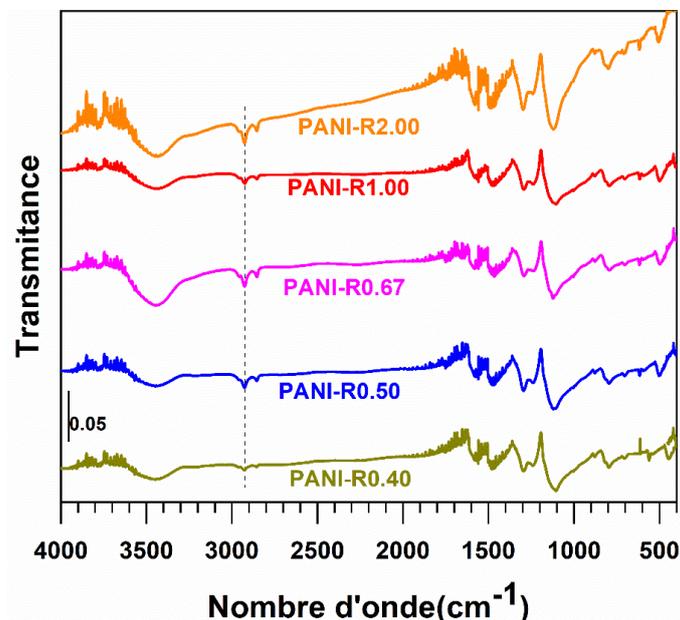


Figure 8 : Spectres FTIR de PANI synthétisées avec HCl à 0,5 M, [APS] = 0,2 M pour différents rapports $R = [APS]/[ANI]$.

III.2.1.2 Analyse par diffraction des rayons X

Les différents diffractogrammes (**Figure 9**) exhibent des profils similaires, et montrent des pics de faible intensité à $2\theta = 15,50^\circ$, $2\theta = 20,82^\circ$ et un pic plus intense à $2\theta = 25,50^\circ$, caractéristiques de la polyaniline semi-cristalline [188]. D'après les valeurs de la largeur à mi-hauteur (β) (**Tableau 2. A1**), on peut déduire que le matériau PANI-R0.5 est plus cristallin. Ces résultats peuvent être confirmés par la conductivité élevée de ce matériau, de fait que, la structure plus cristalline favorise le mouvement des porteurs de charge le long de la chaîne principale et la courte distance inter-chaînes permet le saut des électrons entre deux chaînes voisines [189].

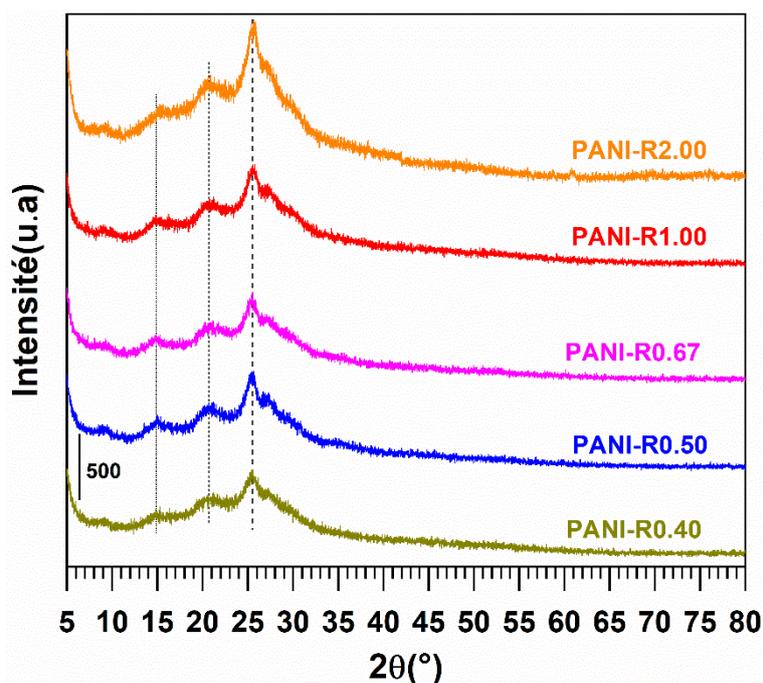


Figure 10 : Diagrammes DRX de PANI synthétisés avec HCl à 0,5 M, [APS] = 0,2 M pour différents rapports $R = [\text{APS}]/[\text{ANI}]$.

III.2.1.3 Analyse thermique ATG-DSC

D'après les thermogrammes ATG (**Figure 10**) la perte de poids de tous les échantillons se déroule en trois étapes principales correspondant aux différents phénomènes au niveau de la structure de polyaniline (comme discuté précédemment). Les données ATG-DSC (**Tableau 3. A1**), montrent que la PANI-HCl-R0.5 a une 1^{ère} perte de poids la plus élevée de 51,6%, probablement due à la présence d'une quantité importante d'humidité adsorbée (17%), et une 2^{ème} perte de poids d'environ 18% correspondant à l'élimination de l'agent dopant et à la décomposition des chaînes courtes.

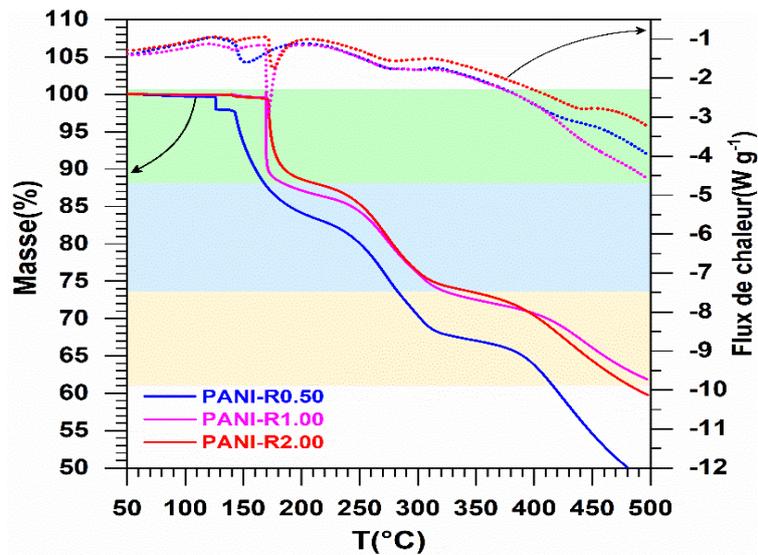


Figure 10 : Thermogrammes ATG-DSC des PANI synthétisées avec HCl 0,5 M, [APS] = 0,2 M pour différents rapports $R = [APS]/[ANI]$.

III.2.1.4 Analyse texturale par BET

Les isothermes d'adsorption-désorption de N_2 par l'analyse BET sont présentés **Figure 11**. Les surfaces spécifiques S_{BET} enregistrées sont 21, 26 et 23 $m^2 g^{-1}$ respectivement pour PANI-R0.50, PANI-R1.00 et PANI-R2.00, et le volume de pores est d'environ de 0,13 $cm^3 g^{-1}$ pour les trois échantillons, ce qui signifie une structure mesoporeuse pour tous les échantillons.

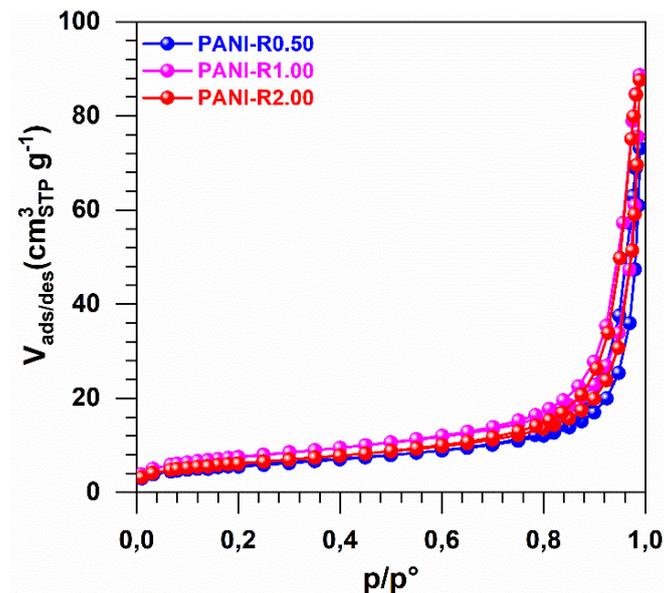


Figure 11 : Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 de PANI synthétisé avec HCl à 0,5 M, [APS] = 0,2 M pour différents rapports $R = [APS]/[ANI]$.

III.2.1 5 Mesure de la conductivité électrique par la méthode de quatre points

La **Figure 12** représente l'évolution de la conductivité électrique en fonction du rapport molaire OX/ANI. Les mesures de conductivité électrique montrent que le matériau obtenu avec un rapport molaire $[APS]/[ANI] = 0,4$ a une conductivité électrique de $0,71 \text{ S cm}^{-1}$. La conductivité optimale de $1,39 \text{ S cm}^{-1}$ est atteinte pour un rapport optimal $[APS]/[ANI] = 0,5$. Cependant, une diminution de la conductivité électrique à $0,25 \text{ S cm}^{-1}$ est observée pour un rapport $[APS]/[ANI] = 2$, ce qui correspond à l'augmentation de la concentration d'APS dans le milieu de polymérisation. L'utilisation de l'agent oxydant en excès affecte négativement la structure électronique de la polyaniline.

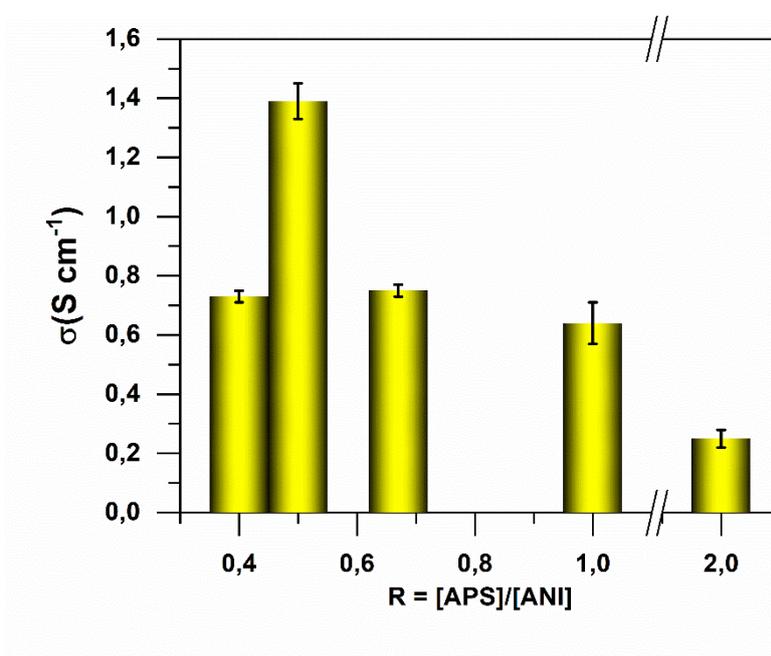


Figure 12 : Evolution de la conductivité électrique de PANI synthétisées avec HCl 0,5 M, [APS] 0,2 M pour différents rapports $R = [APS]/[ANI]$.

III.2.2 Caractérisations électrochimiques

Les performances électrochimiques des électrodes modifiées à base de polyaniline ont été évaluées par voltammétrie cyclique (CV) entre -0,06 et 1,26 V vs RHE pendant 30 cycles avec une vitesse de balayage 100 mV.s^{-1} à $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ saturé en N_2 . La **Figure 13a** présente les 2^{ème} et 30^{ème} cycles pour la PANi synthétisée avec différent rapport OX/ANI. L'allure de tous les voltammogrammes est similaire, caractérisée par deux paires de pics anodiques et cathodiques attribuées à la transition électrochimique entre les différentes formes de la polyaniline. La densité du courant la plus élevée des pics redox est observée pour la PANI-R0.50. Il a été également observé un changement du profil des VCs après 30 cycles dû à une

modification structurale. Ce comportement est corroboré par la bonne activité électrochimique vis-à-vis l'HER. La PANI-HCl-R0.5 présente une meilleure activité en termes de la surtension enregistrée à -10 mA cm^{-2} , passant de 0,77 à 0,69 V avec une amélioration de 80 mV (**Figure 13b**). La résistance de transfert de charge déterminée par EIS est $R_{ct} = 15, 53, 42$ et $20 \Omega \text{ cm}^2$ respectivement pour PANI-R0.50, PANI-R0.67, PANI-R1.00 et PANI-R2.00. Ces résultats mettent en évidence la capacité de transfert d'électrons rapide de l'échantillon obtenu avec un rapport molaire $[\text{APS}]/[\text{ANI}]$ de 0,5. Comme précédemment, la pente de Tafel a été évaluée (**Figure 13d**), $b = 110\text{-}131 \text{ mV dec}^{-1}$ indique que le rds est la réaction de Volmer (adsorption des protons) à la surface électro-catalytique.

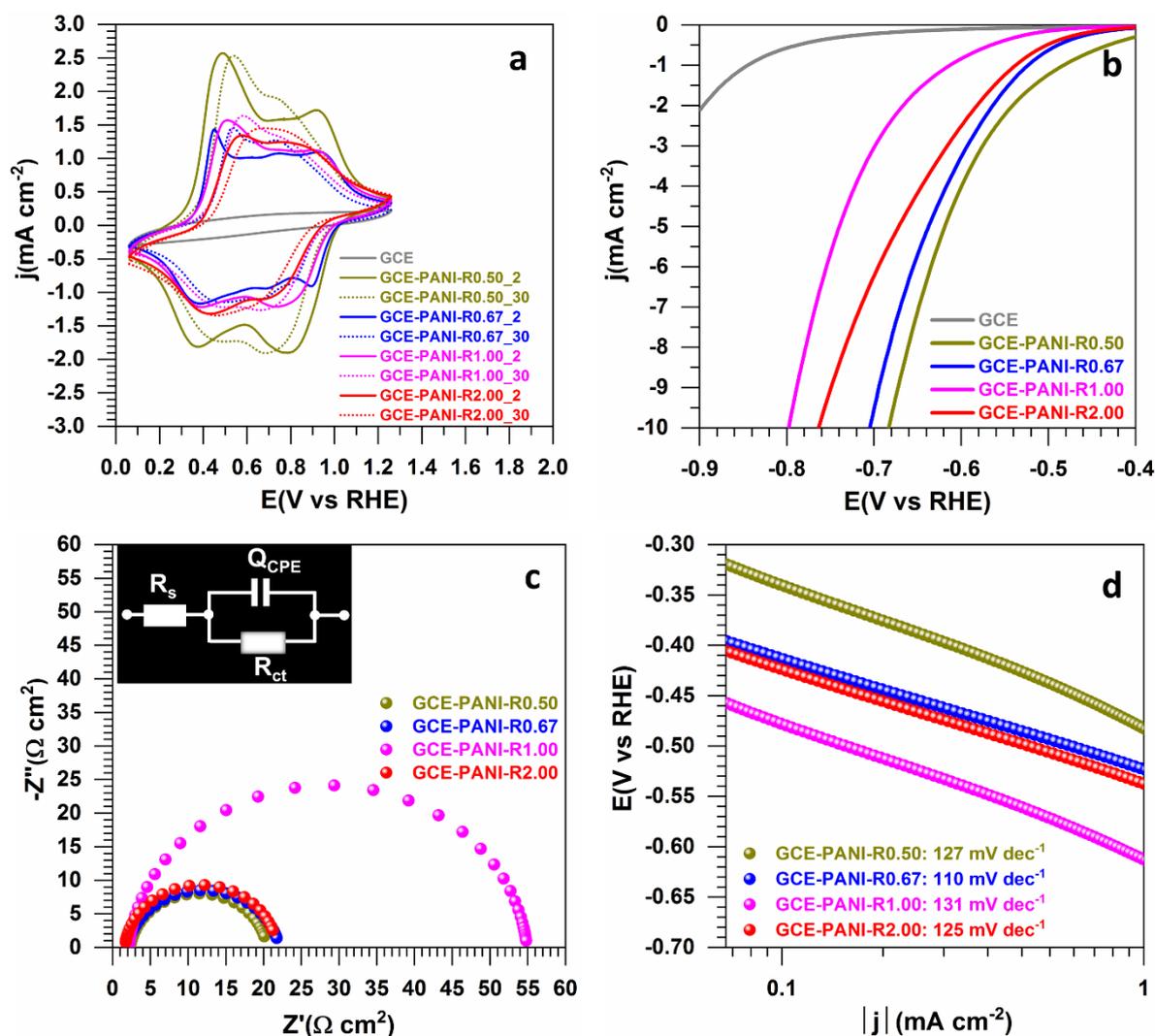


Figure 13 : Performances électrochimiques d'électrodes modifiées à base de PANI synthétisée en présence de HCl 0,5 M, $[\text{APS}] = 0,2 \text{ M}$ pour différents rapports $R = [\text{APS}]/[\text{ANI}]$ dans $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$ saturé avec N_2 à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. (a) CVs à 100 mV s^{-1} , (f) $7^{\text{ème}}$ LSV sans iR à 5 mV s^{-1} , (g) diagrammes de Nyquist dans le plan complexe à $E_{\text{appl}} = -0,6 \text{ V vs RHE}$, (h) pente de Tafel.

III.2.3 Caractérisation morphologique par MEB

Les observations microscopiques par MEB (**Figure 14**) pour les matériaux obtenus avec $[APS]/[ANI] = 0,5, 1$ et 2 indiquent que le paramètre susmentionné affecte marginalement la morphologie des polymères résultants. La morphologie granulaire de forme aléatoire et irrégulière, associée avec des zones nanofibreuses, est la morphologie principale obtenue par la polymérisation chimique oxydative conventionnelle de l'aniline en milieu acide.

Les investigations ci-dessus nous conduisent à conclure que les conditions optimales devraient être $[HCl] = 0,5$ M, $[APS] = 0,2$ M et $[APS]/[ANI] = 0,5$, c'est-à-dire $[ANI] = 0,4$ M.

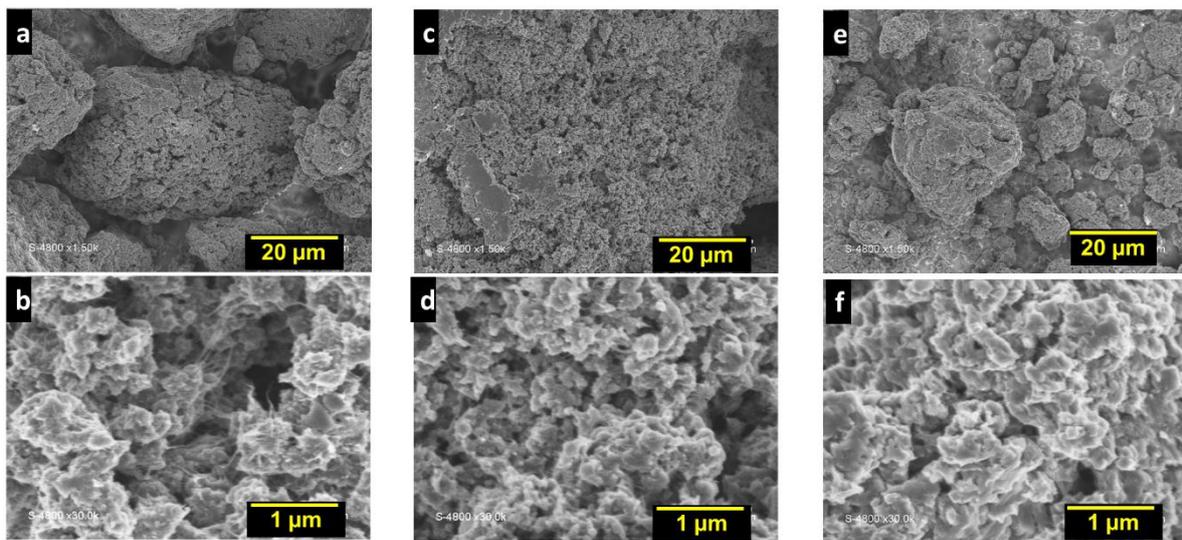


Figure 14. Images MEB de PANI synthétisée en présence de HCl à 0,5 M et $[APS] = 0,2$ M pour différents rapports $R = [APS]/[ANI]$. (a, b) $R = 0,5$, (c, d) $R = 1$ et (e, f) $R = 2$.

III.3 Effet de la nature de l'agent dopant

La conductivité électrique des polymères conducteurs dépend également de la mobilité des porteurs de charge, qui dépend de la taille du contre-ion de l'agent dopant attaché à la chaîne polymère et du type des polarons formés. En général, un agent dopant (acide) à base de protons se dissocie dans l'eau pour générer des protons et des anions, ces derniers pouvant être insérés dans la matrice polymère lors de la réaction de polymérisation pour neutraliser la charge positive [190]. La constante de dissociation acide (K_a) et la taille du contre-ion peuvent entraîner une différence du degré de protonation. Dans ce contexte, l'influence de la nature de l'agent dopant sur les propriétés physicochimiques et électrochimiques de la polyaniline a été

soigneusement étudiée lors de la synthèse de la polyaniline en présence des acides inorganiques, H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 et HCl , couramment utilisés pour la synthèse et le dopage de PANI.

En se basant sur des conclusions précédentes, nous avons synthétisé des matériaux à base de PANI en utilisant l'APS comme agent oxydant à 0,2 M, $R = [APS]/[ANI] = 0,5$ (c.-à-d. ANI à 0,4 M), et différents agents dopants à une concentration de 0,5 M. Les matériaux obtenus sont appelés PANI-HCl, PANI- HNO_3 , PANI- H_2SO_4 et PANI- H_3PO_4 .

III.3.1 Caractérisation physico-chimiques

III.3.1.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR)

La **Figure 15** présente les spectres FTIR de la polyaniline dopée avec différents agents dopants, et la position des bandes caractéristiques sont regroupés dans le **Tableau 1. A1**. Les spectres FTIR indique un degré de protonation plus élevé pour PANI-HCl avec un déplacement des bandes correspondant aux cycles quinoïdes et benzénoïdes vers des nombres d'ondes inférieurs [41]. Tous les spectres ont le même profil et on remarque une bande très large situé à 3444 cm^{-1} correspond à la liaison NH pour la polyaniline dopée par H_2SO_4 et H_3PO_4 0.5 M (diacide et triacide soit $H_2SO_4 = 1\text{ N}$ et $H_3PO_4 = 1.5\text{ N}$) par rapport à HCl et HNO_3 0.5M (monoacide soit HCl et $HNO_3 = 0.5\text{ N}$).

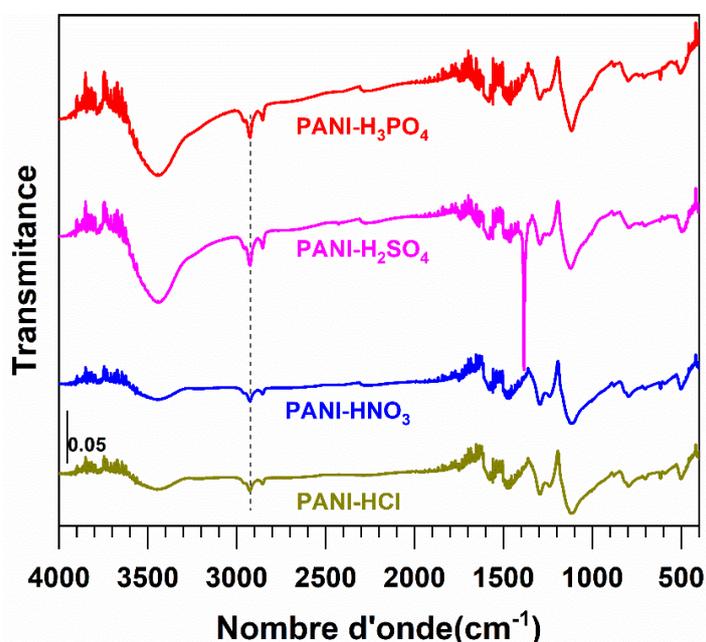


Figure 15 : Spectres FTIR de PANI synthétisée avec différents agents dopants à 0,5 M, $[APS] = 0,2\text{ M}$ et $R = [APS]/[ANI] = 0,5$.

III.3.1.2 Analyse par diffraction des rayons X

La **Figure 16** représente les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux synthétisés. Tous les échantillons présentent des pics caractéristiques de la polyaniline (sel d'émerldine) avec une structure partiellement cristalline. Sur la base des valeurs de FWHB (largeur à demi hauteur de pic principal) calculées (**Tableau 2. A1**), le degré de cristallinité estimé est dans l'ordre PANI-HCl > PANI-H₂SO₄ > PANI-H₃PO₄ > PANI-HNO₃. Il en ressort que les contre-ions de l'agent de dopage affectent les propriétés structurales de la polyaniline, l'agent de dopage qui possède des contre-ions plus volumineux réduit le degré de cristallinité et augmente l'espace inter-chaines (d) [173, 191].

Parmi les différents acides utilisés, la PANI-HCl présente de loin la conductivité électrique la plus élevée. Lors la synthèse de la polyaniline, les anions de plus petite taille diffusent facilement dans la matrice polymère, ce qui entraîne à la fois un niveau de dopage plus élevé et une meilleure mobilité des électrons, conduisant à une amélioration de la conductivité électrique de la polyaniline [52, 192]. En plus de la taille des anions dopants, le degré de protonation dépend également de la constante de dissociation des acides qui est confirmée par la faible conductivité électrique de PANI-H₃PO₄ [181].

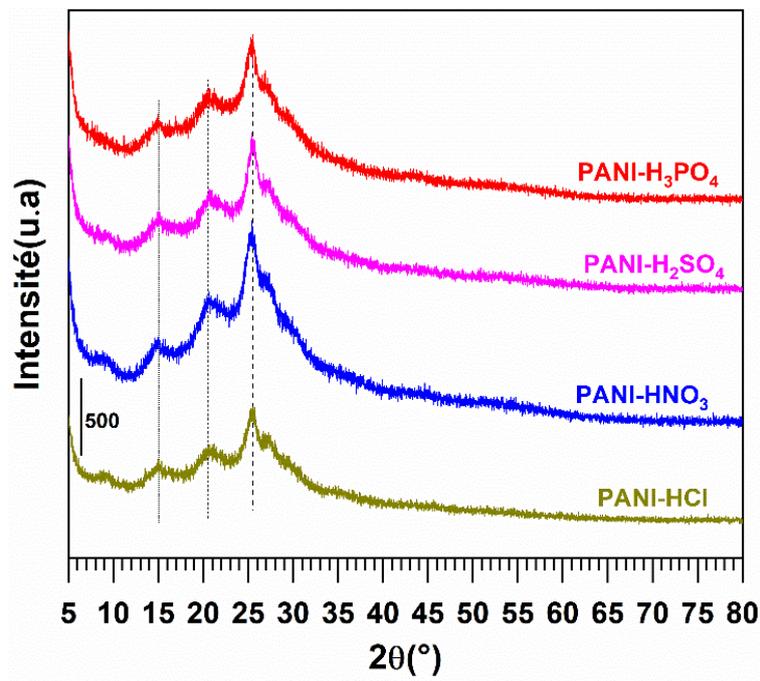


Figure 16 : Diagrammes DRX de la PANI synthétisée avec différents agents dopants à 0,5 M, [APS] = 0,2 M et R = [APS]/[ANI] = 0,5.

III.3.1.3 Analyse thermique ATG-DSC

La **Figure 17** montre les thermogrammes ATG-DSC de la polyaniline dopée avec différents acides inorganiques. Comme déjà discuté auparavant, le processus de perte de poids se déroule en trois étapes pour tous les matériaux : on observe une quantité importante d'humidité désorbée d'environ 17% pour PANI-HCl et une stabilité thermique améliorée pour PANI-HNO₃ avec une perte de poids totale de 33%.

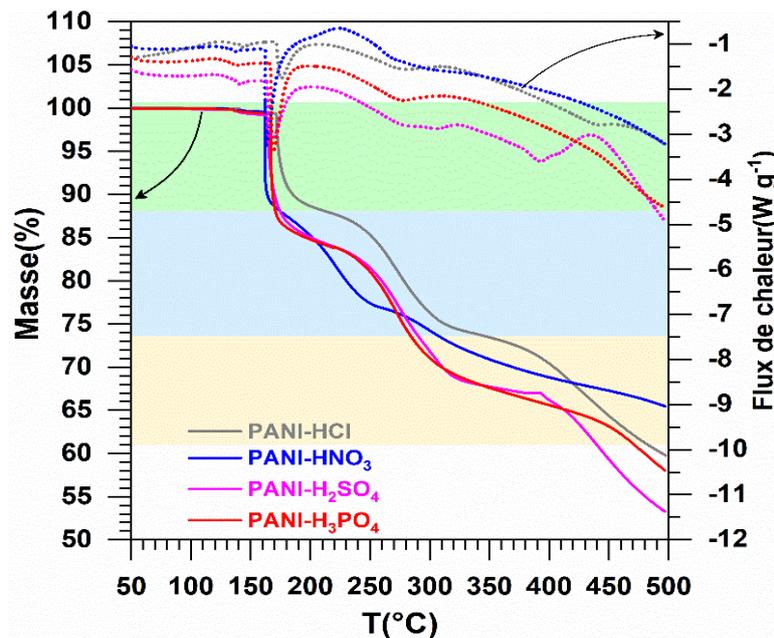


Figure 17 : Thermogrammes ATG-DSC de PANI synthétisée avec différents agents dopants à 0,5 M, [APS] = 0,2 M et R = [APS]/[ANI] = 0,5.

III.3.1.4 Analyse texturale par BET

L'influence de ces anions sur les propriétés de surface des matériaux synthétisés sont également examinés. Les données collectées à partir des mesures BET par adsorption et désorption de l'azote liquide N₂ et la méthode BJH (**Figure 18, Tableau 3. A₁**) ont confirmé la structure mésoporeuse pour tous les matériaux. La PANI-HCl possède une surface spécifique la plus élevée de 21 m² g⁻¹, tandis que la PANI-H₂SO₄ exhibe la plus basse valeur de 15 m² g⁻¹, peut être en raison de sa morphologie moins poreuse.

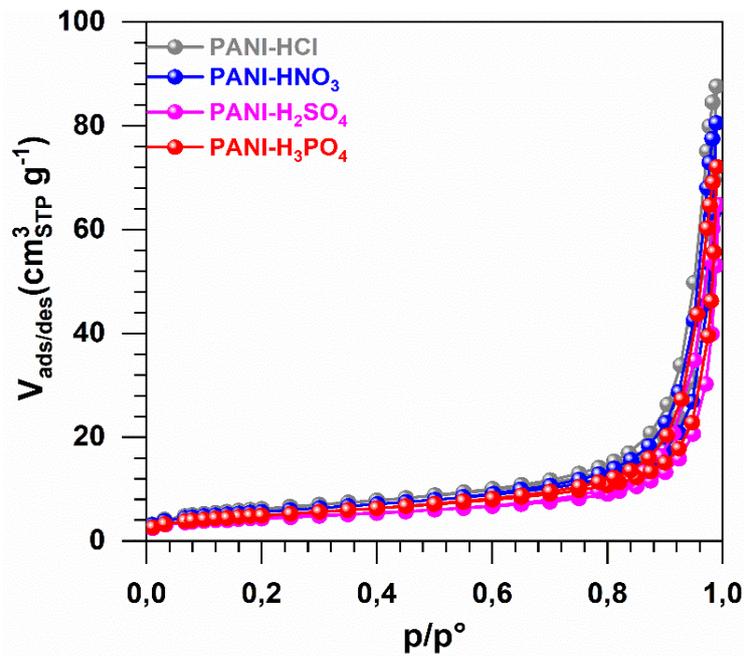


Figure 18 : Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 de PANI synthétisée avec différents agents dopants à 0,5 M, $[APS] = 0,2$ M et $R = [APS]/[ANI] = 0,5$.

III.3.1.5 Mesure de la conductivité électrique par la méthode de quatre points

La **Figure 19** présente les valeurs de la conductivité électrique de la polyaniline dopée par différents agents dopants. D'après ces résultats, la conductivité électrique dépend de la mobilité des porteurs de charge qui a leur tour dépendent des contre anions attachés aux polycations (type de polarons formés). Les valeurs de conductivité électrique ont tendance à diminuer avec les dimensions des contre anions de l'agent dopant. Les acides HCl, H_2SO_4 , H_3PO_4 et HNO_3 se dissocient dans l'eau et génèrent des protons H^+ et des contre anions (Cl^- , HSO_4^- , SO_4^{2-} , PO_3^{2-} , NO_3^-), ces anions dopants sont insérés dans la matrice polymères lors de la polymérisation.

La différence de degré de protonation peut être attribuée à la différence de la taille des contre anions, les anions de faible dimension diffusent facilement dans la matrice polymère et assurent la neutralité de la charge le long de la chaîne principale de polyaniline.

Acide	Hcl /Cl ⁻	H ₂ SO ₄ /HSO ₄ ⁻	HSO ₄ ⁻ /SO ₄ ²⁻	HNO ₃ /NO ₃ ⁻	H ₃ PO ₄ /H ₂ PO ₄ ⁻	H ₂ PO ₄ /HPO ₄ ²⁻	HPO ₄ ²⁻ /PO ₄ ³⁻
pKa	-3	-3	1,9	-1	2.12	7.2	12.32

D'après ces résultats on peut déduire que la conductivité électrique des produits synthétisés est en rapport avec l'acidité (pKa) des acides à base de et non la taille du contre ions SO_4^{2-} > NO_3^- .

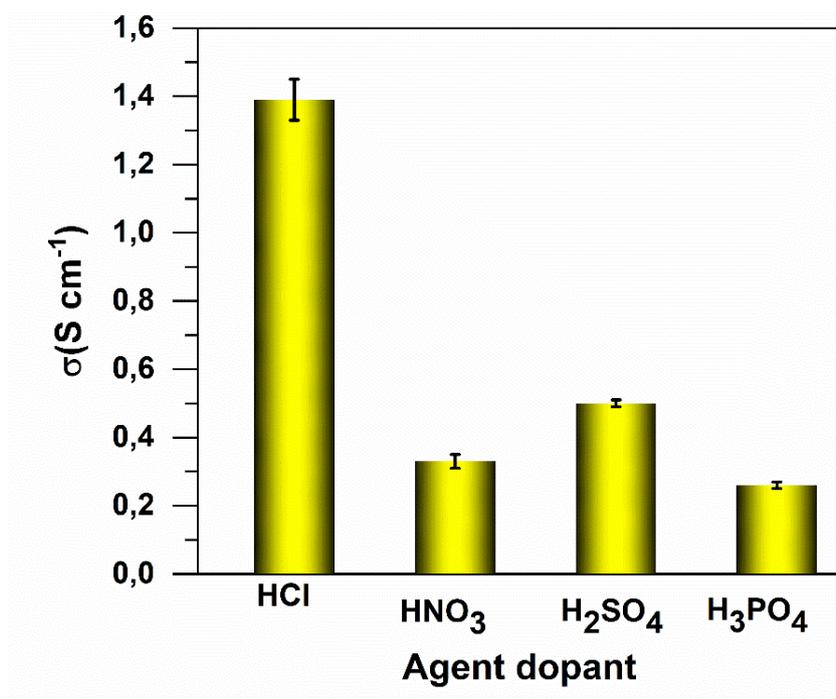


Figure 19 : Evolution de la conductivité électrique de PANI synthétisée avec différents agents dopants à 0,5 M, [APS] = 0,2 M et R = [APS]/[ANI] = 0,5.

III.3.2 Caractérisations électrochimiques

La **Figure 20a** montre les voltammétries cycliques des électrodes modifiées à base du PANI dopée avec différents acides protoniques, dans une solution électrolytique de H_2SO_4 0,5 M saturée en N_2 à 100 mV.s^{-1} après 30 cycles. Les voltammogrammes sont similaires pour l'ensemble des échantillons et représentent deux paires de pics redox caractéristiques de l'oxydation et de la réduction de la polyaniline, comme discuté précédemment. On observe que PANI-HCl et PANI- H_3PO_4 délivrent des densités du courant plus élevées que PANI- H_2SO_4 et PANI- HNO_3 . D'après les courbes de polarisation LSV (**Figure 20b**) et les tracés d'impédance de Nyquist à $E_{\text{appl}} = -0,6 \text{ V vs. RHE}$ (**Figure 20c**), PANI-HCl présente la meilleure activité vis-à-vis de l'HER avec un R_{ct} le plus bas $15 \Omega \text{ cm}^2$, tandis que PANI- H_2SO_4 est caractérisé par une valeur faible de R_{ct} $41 \Omega \text{ cm}^2$. Nous pouvons aussi déduire une légère variation de la pente de Tafel, $b = 122\text{-}130 \text{ mV dec}^{-1}$ qui indique toujours que l'étape de limitation de la vitesse est la réaction de Volmer.

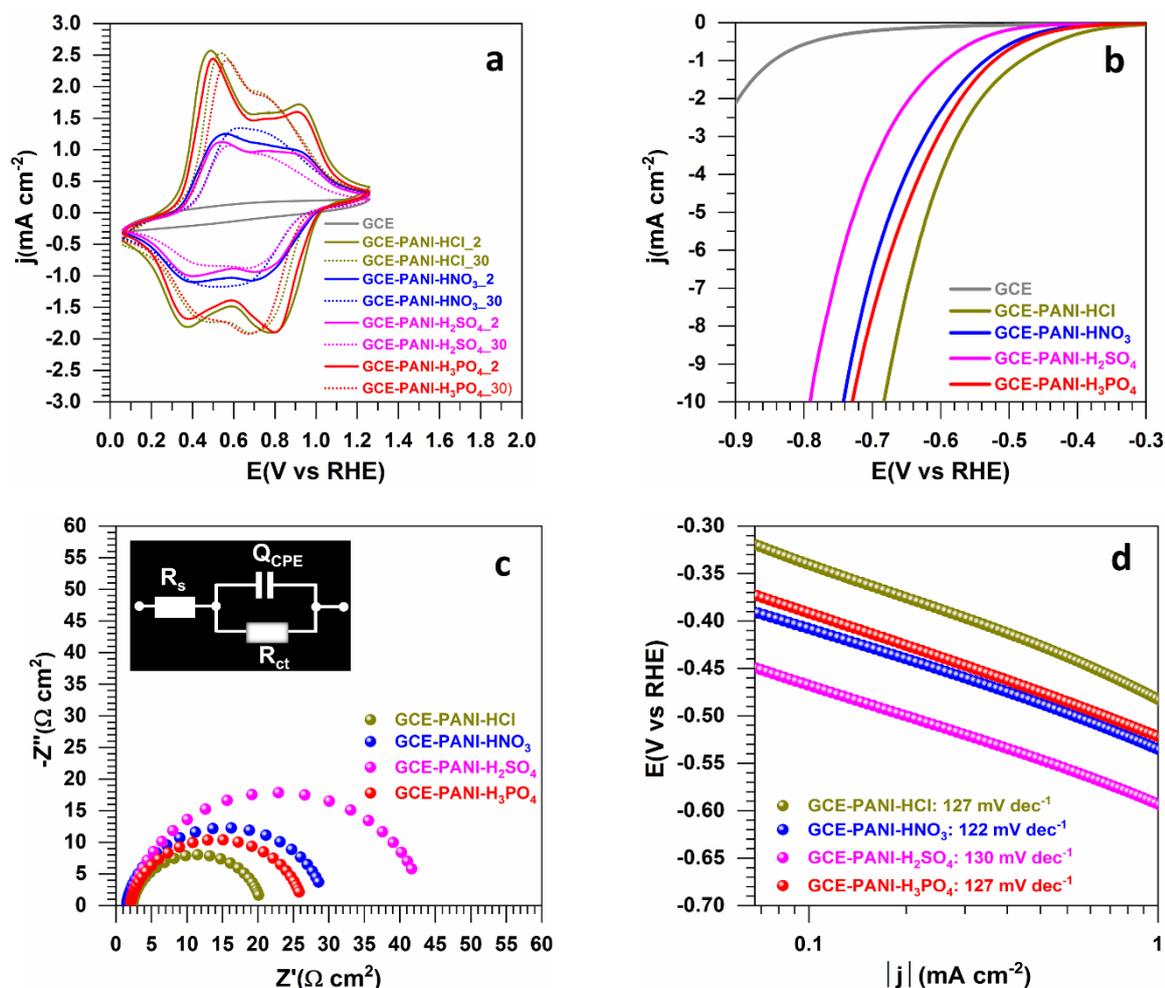


Figure 20 : Performances électrochimiques dans 0,5 M H₂SO₄ saturé en N₂ à 25 ° C des électrodes modifiées à base de PANI synthétisée avec différents agents dopants à 0,5 M, [APS] = 0,2 M et R = [APS] / [ANI] = 0,5. (a) CVs sans iR enregistrées à 100 mV s⁻¹, (f) 7^{ème} LSV sans iR enregistrées à 5 mV s⁻¹, (g) Diagrammes de Nyquist dans le plan complexe à E_{appl} = -0,6 V vs RHE : (h) Pente de Tafel.

III.3.3 Caractérisation morphologique par MEB

Les images SEM (**Figure 21**) montrent une morphologie granulaire en contact avec certains domaines de nanofibres pour PANI-HCl, et des morphologies plus compactes et en forme de plaque pour les échantillons PANI-H₂SO₄, PANI-H₃PO₄ et PANI-HNO₃. Ces observations SEM confirment les résultats des isothermes d'adsorption-désorption de N₂, l'analyse morphologique ne peut pas donc être utilisée pour choisir les meilleures conditions pour synthétiser des matériaux à base de PANI.

En combinant les études électrochimiques et physico-chimiques, l'acide HCl peut être choisi comme le meilleur compromis pour produire des matériaux plus poreux et d'une bonne activité électrochimique.

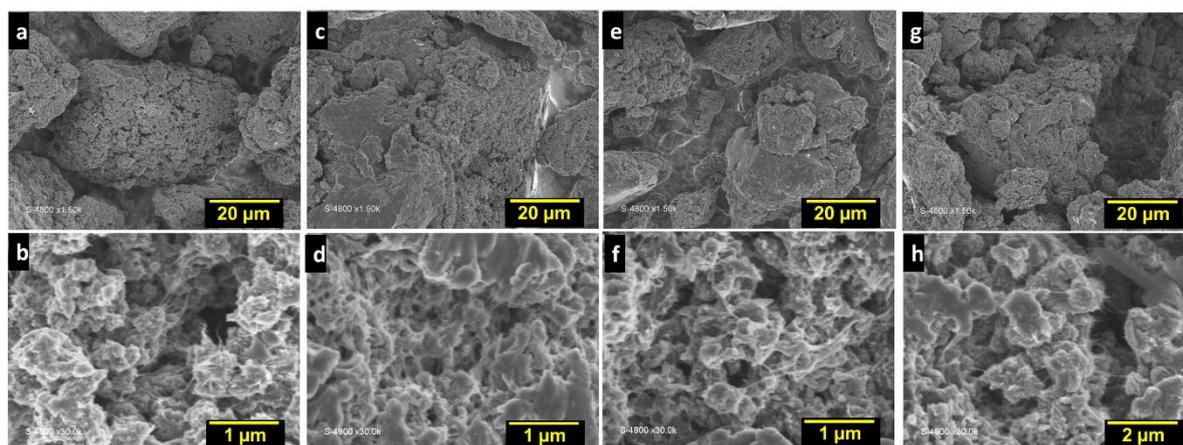


Figure 21 : Images MEB du PANI synthétisée avec différents agents dopants à 0,5 M : (a, b) HCl, (c, d) HNO₃, (e, f) H₂SO₄ et (g, h) H₃PO₄. Agent oxydant = APS et R = [APS]/[ANI] = 0,5.

III.4 Effet de la nature de l'agent oxydant

En tant que dernier paramètre critique, l'impact de la nature de l'agent oxydant sur la formation de PANI a été étudiée avec des agents oxydants usuels, à savoir APS ((NH₄)₂S₂O₈), KMnO₄ et K₂Cr₂O₇. Nous avons utilisé les conditions précédemment optimisées, HCl à 0,5 M, monomère d'ANI à 0,4 M et [OX]/[ANI] = 0,5 M. Les matériaux obtenus sont nommés PANI-APS, PANI-K₂Cr₂O₇ et PANI-KMnO₄.

III.4.1 Caractérisations physico-chimiques

III.4.1.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR)

D'après les spectres FTIR (**Figure 22**), pour PANI-APS, les deux bandes à 1560 cm⁻¹ et 1465 cm⁻¹ correspondent respectivement aux vibrations des cycles quinonoïdes et benzenoïdes, la bande à 1292 cm⁻¹ est associée aux vibrations d'étirement du C-N⁺. La bande à 1118 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations des groupes -NH⁺=. Ces bandes sont décalées vers 1588, 1502, 1319 et 1159 cm⁻¹ pour PANI-K₂Cr₂O₇, et vers 1588, 1502, 1306 et 1147 cm⁻¹ pour PANI-KMnO₄(**Tableau 1 A1**). Cette observation indique que le degré de protonation le plus élevé correspond à PANI-APS [41]. En plus on remarque aussi que les bandes aux environs de 3400 cm⁻¹ sont plus larges pour PANI-K₂Cr₂O₇ et PANI-KMnO₄, ce qui peut être dû à la présence des traces d'oxydes métalliques à base de chrome (Cr) et magnésium (Mn).

Le rapport I_Q/I_B peut être utilisé pour estimer le degré d'oxydation de la polyaniline. L'oxydation de la polyaniline par l'APS donne un rapport I_Q/I_B presque égal à 1, ce qui indique que le produit obtenu est à l'état semi oxydé [193]. Pour PANI- K₂Cr₂O₇, le rapport I_Q/I_B > 1 traduit la présence majoritaire d'unités amines comparées aux unités imines (pernigraniline), et

le contraire est observé pour PANI-KMnO₄ avec $I_Q/I_B < 1$ (leucoemeraldine). Ces observations ont été confirmées par l'analyse XPS présentée plus loin.

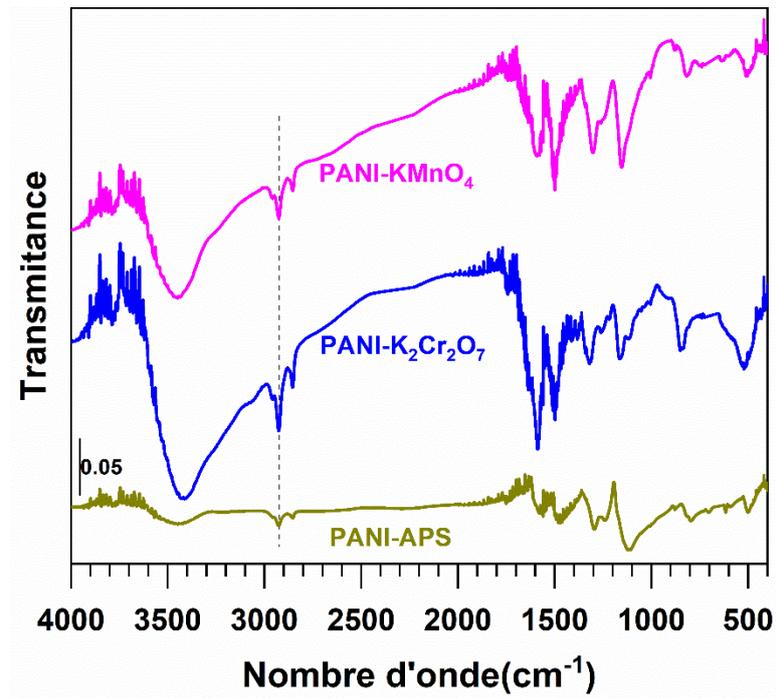


Figure 22 : Spectres FTIR de PANI synthétisée avec différents agents oxydants $R = [\text{agent oxydant}]/[\text{ANI}] = 0,5$, HCl à 0,5 M et $[\text{ANI}] = 0,4$ M.

III.4.1.2 Analyse par diffraction des rayons X

La cristallinité des polymères a été examinée par DRX et rapportée sur la **Figure 23**. Alors que PANI-APS est caractérisé par une structure partiellement cristalline avec des pics typiques à 8,88 °, 15,54 °, 20,82 ° et $2\theta = 25,50$ °, PANI-KMnO₄ et PANI-K₂Cr₂O₇ présentent de larges pics de diffraction de Bragg centrés à 24,15 ° et 20,78 °, respectivement, ce qui est caractéristique d'une structure amorphe.

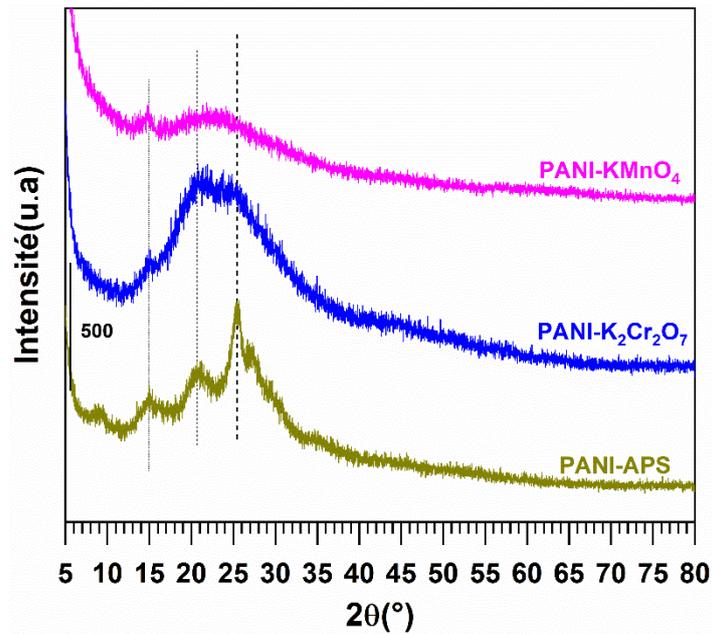


Figure 23 : Diagrammes DRX de PANI synthétisée avec différents agents oxydants $R = [\text{agent oxydant}]/[\text{ANI}] = 0,5$, HCl à 0,5 M et $[\text{ANI}] = 0,4$ M.

III.4.1.3 Analyse thermique ATG-DSC

Le comportement thermique des trois échantillons a été évalué (**Figure 24**). Le processus de perte de poids dans le cas de PANI-APS et PANI-KMnO₄ est caractérisé par trois étapes attribuées aux différents changements dans la structure de la polyaniline, comme discuté précédemment. A noté que le PANI-K₂Cr₂O₇ montre seulement deux étapes de perte de poids. La deuxième étape correspond à l'élimination de l'agent dopant qui a disparu et l'échantillon ne montre qu'une perte de poids de 12% entre 120 et 275 °C, en raison du faible degré de protonation, avec une perte de poids plus rapide et l'absence de zones de stabilité thermique. Les mêmes observations ont été faites pour les diagrammes DSC, la PANI-HCl présente trois pics endothermiques, tandis que le PANI-K₂Cr₂O₇ et KMnO₄ sont caractérisés seulement par deux pics endothermiques moins bien identifiables.

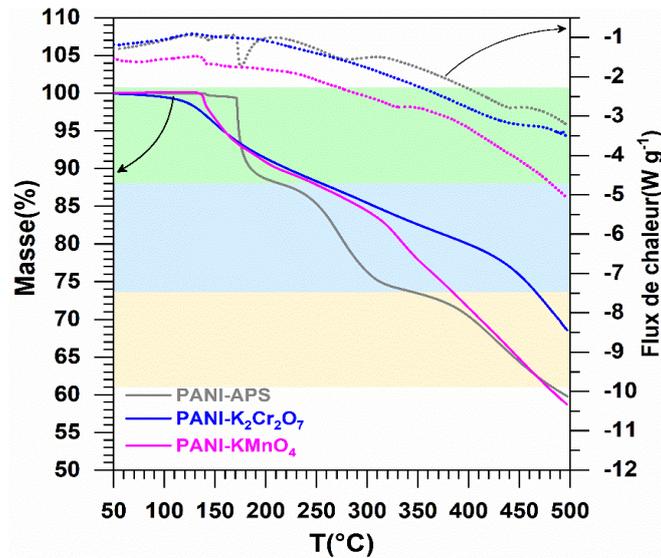


Figure 24 : Thermogrammes ATG-DSC de PANI synthétisée avec différents agents oxydants $R = [\text{agent oxydant}]/[\text{ANI}] = 0,5$, HCl à 0,5 M et $[\text{ANI}] = 0,4$ M.

III.4.1.4 Analyse texturale par BET

Les isothermes d'adsorption-désorption de N_2 et l'analyse BET (**Figure 25**) indiquent que la surface spécifique S_{BET} est de 21, 11 et 2 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ respectivement pour PANI-APS, PANI- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ et PANI- KMnO_4 . Le volume des pores est de 0,13, 0,04 et 0,01 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ avec la même tendance, ce qui indique une augmentation significative de la surface exposée pour la PANI obtenu avec APS comme agent oxydant. Ces résultats sont cohérents avec les observations de la morphologie par MEB.

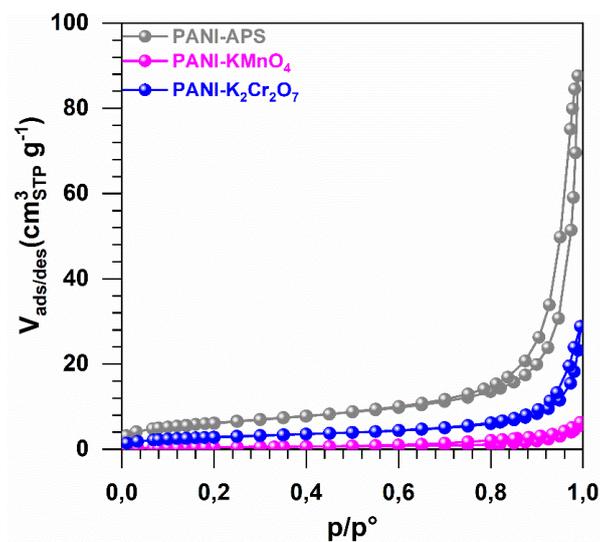


Figure 25 : Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 de PANI synthétisée avec différents agents oxydants $R = [\text{agent oxydant}]/[\text{ANI}] = 0,5$, HCl à 0,5 M et $[\text{ANI}] = 0,4$ M.

III.4.1.5 Mesure de la conductivité électrique par la méthode de quatre points

Les valeurs de conductivité électrique (**Figure 26**) observées pour PANI-KMnO₄ ($2,1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) et PANI-K₂Cr₂O₇ ($2,6 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$) sont extrêmement faible par rapport au PANI-APS (1.39 S cm^{-1}). En plus du degré de protonation, la conductivité électrique de la polyaniline dépend également du degré d'oxydation et selon le degré d'oxydation, la polyaniline présente trois états d'oxydation dont le sel d'émeraude qui est le plus conducteur.

La particularité de l'APS est son potentiel redox élevé (2,01 V vs. SHE) par rapport aux valeurs du potentiel redox de KMnO₄ et K₂Cr₂O₇ (1,51 et 1,33 V vs. SHE, respectivement), ce qui le rend le meilleur candidat pour la polymérisation chimique oxydative de l'aniline.

A ce stade de l'étude concernant le type d'agent oxydant à utiliser pour obtenir un matériau avec une conductivité électrique la plus élevée et surtout de plus grande surface spécifique, l'APS à 0,2 M a été choisi comme un meilleur agent oxydant.

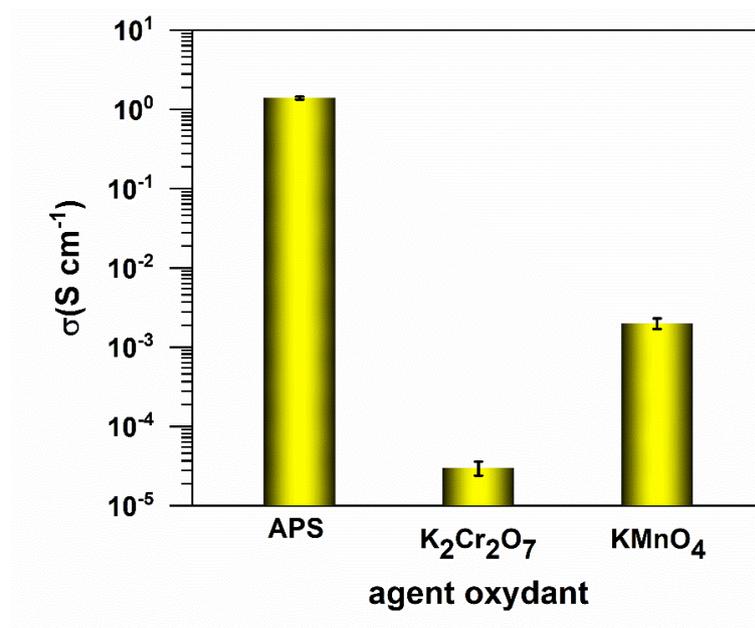


Figure 26 : Evolution de la conductivité électrique de PANI synthétisée avec différents agents oxydants R = [agent oxydant]/[ANI] = 0,5, HCl à 0,5 M et [ANI] = 0,4 M.

III.4.2 Caractérisations électrochimiques

Les caractérisations électrochimiques des différents matériaux obtenus ont été effectuées par CV et LSV. D'après la **Figure 27**, l'influence de l'oxydant est clairement observé : PANI-APS présente deux paires redox typiques de transition entre les formes leucoéméraldine / éméraldine et éméraldine / pernigraniline avec des densités de courant plus élevées, alors que PANI-K₂Cr₂O₇ et PANI-KMnO₄ exhibent uniquement une seule paire de pics redox à 0,78 / 0,41 et 0,78 / 0,48 V vs. RHE, avec une différence de potentiel (ΔE) de 0,37 et 0,30 V, respectivement. La différence de potentiel entre le pic d'oxydation et de réduction le plus large, peut être interprétée comme une augmentation d'irréversibilité. La PANI-APS a une meilleure activité vis-à-vis de l'HER (0,69 V à -10 mA cm⁻²), tandis que PANI-K₂Cr₂O₇ présente une très faible activité catalytique avec une pente Tafel de 178 mV dec⁻¹.

Pour évaluer la cinétique de réaction des échantillons de PANI, des caractérisations par EIS ont été effectuées et les digrammes Nyquist de PANI-APS, PANI-KMnO₄ et PANI-K₂Cr₂O₇ sont présentés sur la **Figure 27c**. Chaque échantillon est caractérisé par un demi-cercle, attribué à la résistance au transfert de charge (R_{ct}). La résistance au transfert de charge de PANI-APS, PANI-K₂Cr₂O₇ et PANI-KMnO₄ est respectivement de 15,17, 345 et 75,40 Ω cm². On peut voir clairement que PANI-APS a la plus petite valeur de (R_{ct}). Ces résultats peuvent être liée d'une part à la meilleure conductivité électrique de PANI-APS, et d'autre part à sa morphologie plus poreuse.

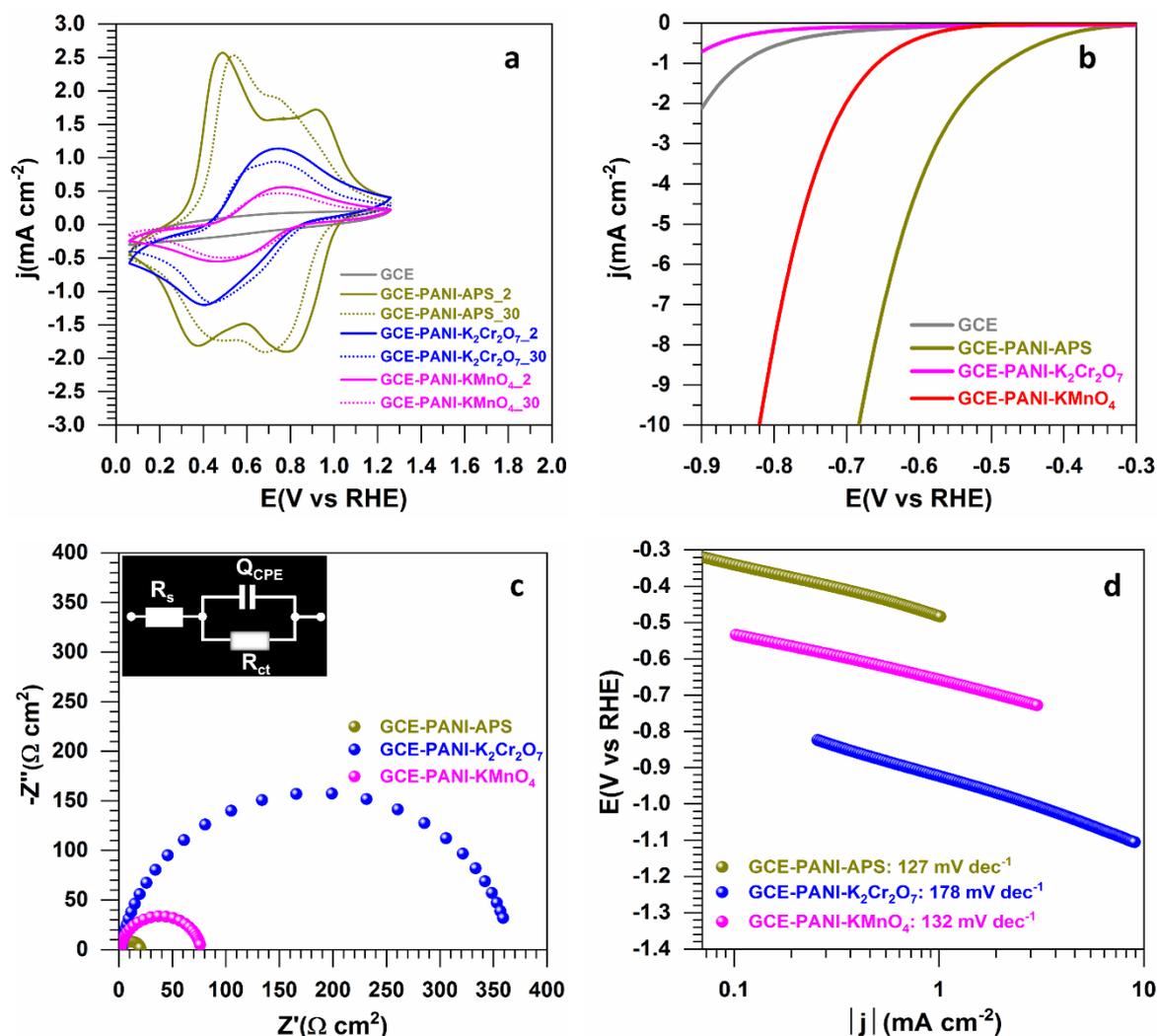


Figure 27 : Performances électrochimiques des électrodes modifiées à base de PANI synthétisée avec différents agents oxydants $R = [\text{agent oxydant}]/[\text{ANI}] = 0,5$, HCl à 0,5 M et $[\text{ANI}] = 0,4$ M, dans .5 M H_2SO_4 . (a) CVs enregistrées à 100 mV s^{-1} , (f) 7^{ème} LSV sans iR enregistrées à 5 mV s^{-1} , (g) Diagrammes de Nyquist dans le plan complexe à $E_{\text{appl}} = -0,6 \text{ V vs. RHE}$, (h) pente de Tafel.

III.4.3 Caractérisation morphologique par MEB

La combinaison des observations MEB (**Figure 28**) et la surface spécifique mesurée par BET démontre que l'agent oxydant a un fort impact sur la morphologie et la structure du PANI. PANI-APS a une morphologie granulaire plus poreuse ($S_{\text{BET}} = 21 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), par contre PANI- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ présente une morphologie sphérique avec une distribution de taille irrégulière ($S_{\text{BET}} = 11 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), et PANI- KMnO_4 est caractérisé par une morphologie dense avec des grosses particules autour de $20 \mu\text{m}$, d'une très faible porosité ($S_{\text{BET}} = 2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

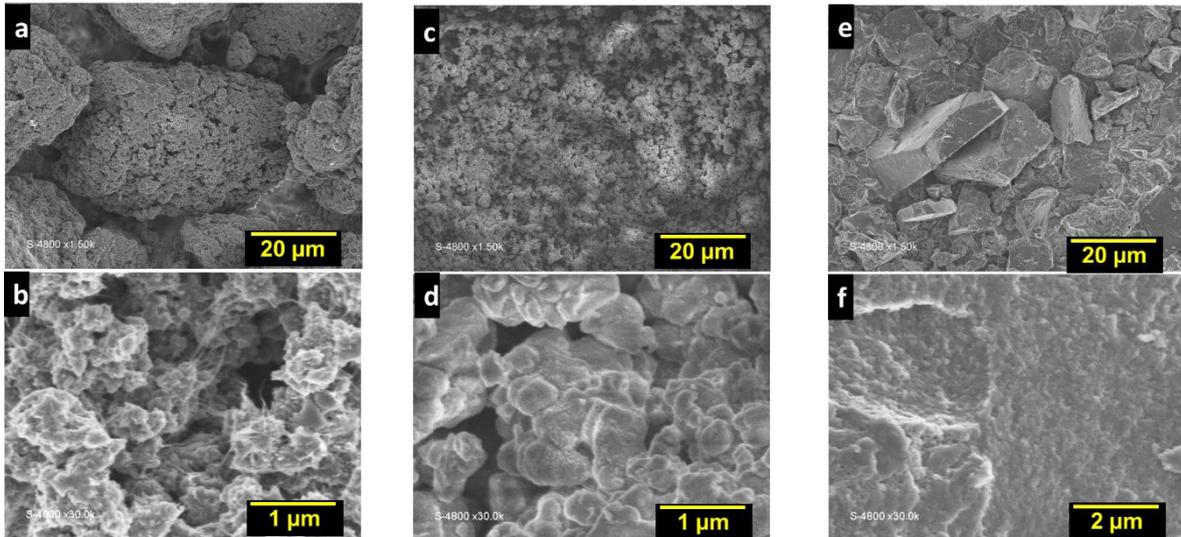


Figure 28 : Images MEB de la PANI synthétisée avec différents agents oxydants, rapport $R = [\text{agent oxydant}] / [\text{ANI}] = 0,5$, $[\text{HCl}] 0,5 \text{ M}$, et $[\text{ANI}] = 0,4 \text{ M}$. (a, b) APS, (c, d) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ et (e, f) KMnO_4 .

Sur la base de tous ces résultats, nous avons pu estimer l'effet de l'agent oxydant et son rôle important sur la synthèse chimique de la polyaniline et sur ces propriétés électrochimiques, physico-chimiques ainsi que sur les propriétés texturales et morphologiques.

Nous avons considéré l'APS comme le meilleur agent oxydant pour la synthèse de matériaux efficaces à base de PANI, qui peuvent être exploités soit comme catalyseur ou comme matrice support pour l'immobilisation de nanoparticules métalliques (Ni ou Co) dans des études ultérieures.

En conclusion, tous les résultats précédents sur l'influence des conditions de synthèse étudiées, montrent la capacité de manipuler les conditions de synthèse pour aboutir à différents matériaux polyaniline avec différentes morphologies, bonne conductivité électrique et excellentes performances électrochimiques.

III.5 Composition et Criblage de la surface

Après avoir mené une étude approfondie et progressive des conditions de synthèse de la PANI, nous avons spécifiquement cherché à déterminer la composition chimique de la polyaniline synthétisée.

III.5.1 Analyse élémentaire EDX

La composition chimique des échantillons sélectionnés de la polyaniline synthétisée en variant divers paramètres ont été évalués par analyse quantitative EDX. Les données expérimentales obtenues sont présentées dans le **Tableau 1**. Nous notons la présence de carbone, d'azote, du soufre dans le cas d'APS comme agent oxydant et le chrome pour PANI- $K_2Cr_2O_7$. Il est important de noter que l'absence de chlore (Cl) dans le cas de PANI- $K_2Cr_2O_7$ confirme la faible valeur de conductivité électrique enregistrée, ainsi que le pourcentage élevé d'oxygène (21.04 % at) dû à la possibilité de formation d'oxydes de chrome.

Tableau 1 : Données expérimentales obtenues par l'analyse EDX

Echantillons	Eléments (% at)						
	C	N	S	Cl	Cr	O	Totale
PANI-HCl0.3-APS-R 2	75.14	10.67	1.32	1.67	-	11.19	100
PANI-HCl0.75-APS-R 2	73.31	11.24	1.75	1.92	-	11.79	100
PANI-HCl0.5-APS-R0.5	73.36	12.36	0.86	1.71	-	11.70	100
PANI-HCl0.5-APS-R1	72.74	12.67	0.81	1.9	-	11.87	100
PANI-HCl0.5- $K_2Cr_2O_7$ -R0.5	69.03	5.58	-	-	4.27	21.04	100

En outre, la présence d'espèces de soufre (S), de chrome (Cr) et de magnésium (Mg) pour PANI-APS, PANI- $K_2Cr_2O_7$ et PANI- $KMnO_4$, respectivement, pourrait également expliquer la grande différence dans les morphologies observées de ces matériaux et leurs propriétés électriques et électrocatalytiques vis-à-vis de la production de H_2 .

Il a été rapporté que le soufre améliore l'activité électrocatalytique de l'HER [36], ce que nous avons observé pour PANI-APS. Par contre, la présence de Cr et Mn, à l'état d'oxyde dans le PANI, exclut tout effet catalytique. Une étape de calcination à des températures plus élevées pourrait conduire à un réseau de carbone (C) dopé à l'azote (N) et à un Cr / Mn plus actif, ce qui dépasse le cadre de la présente étude. D'autres études seront menées pour surveiller la formation de ces réseaux carbonés et l'immobilisation des nanoparticules métalliques.

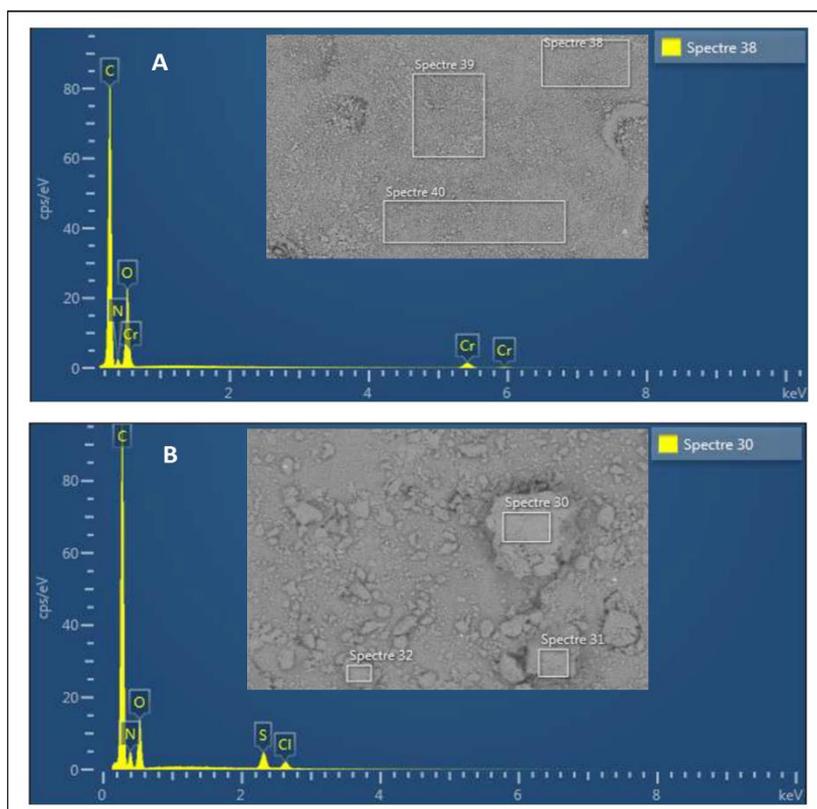


Figure 29 : Spectres EDX de : (A) PANI-K₂Cr₂O₇ et (B) PANI-APS.

La **Figure 30** présente les cartes 2D obtenues à partir de l'analyse EDX pour les matériaux étudiés. On observe sur les cartes une bonne dispersion des éléments de carbone (C) et l'azote (N) pour tous les échantillons. La proportion expérimentale de 1 atome de N pour 6 atomes de C est maintenue pour l'ensemble des matériaux à base de PANI obtenus à partir de différentes conditions de synthèse [HCl] et [agent oxydant]/[ANI], confirmant la synthèse réussie de la polyaniline.

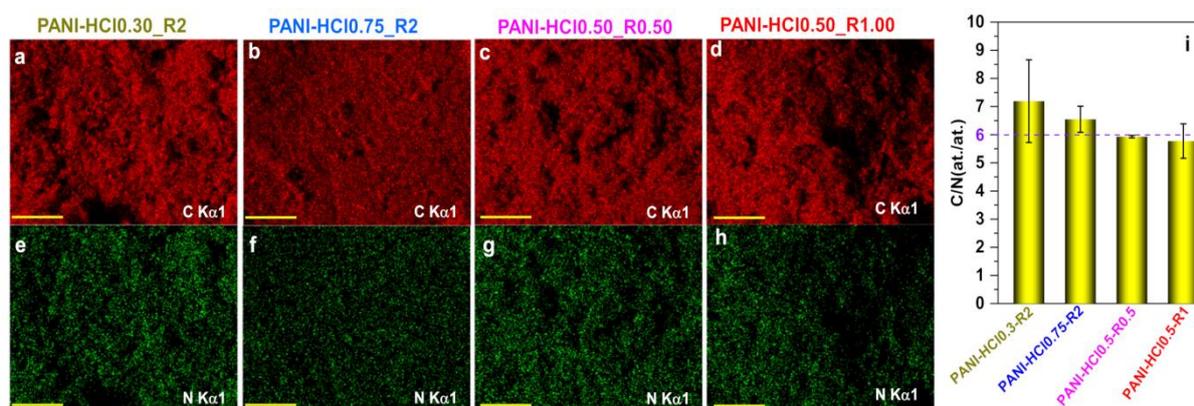


Figure 30 : Cartographie élémentaire (échelle = 25 μm), (a, b, e, f) Effet de la concentration en HCl, (c, d, g, h) Effet du rapport R = [APS]/[ANI], (i) rapport atomique C/N.

III.5.2 Caractérisation par spectrométrie photoélectrique X (XPS)

Pour approfondir nos connaissances sur l'impact des paramètres expérimentaux clés affectant considérablement les propriétés électro-catalytiques de PANI, des analyses par XPS ont été réalisées.

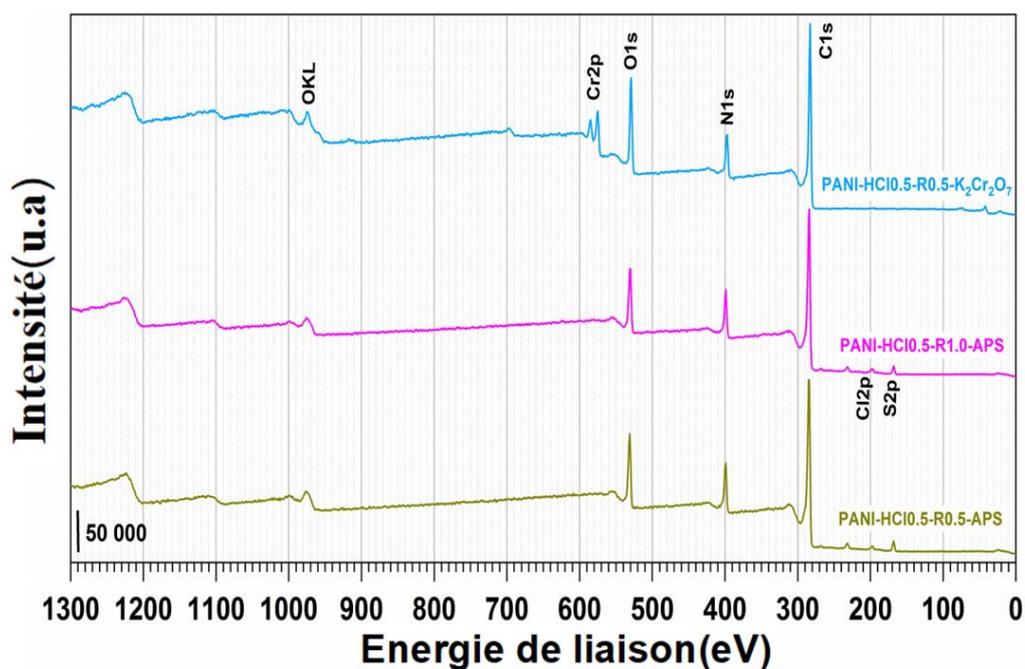


Figure 31 : Spectres XPS à basse résolution du PANI-HCl0.5-R0.5-APS, PANI-HCl0.5-R1-APS et PANI-HCl0.5-R0.5-K₂Cr₂O₇.

La **Figure 31** présente les spectres XPS de PANI-HCl0.5-R0.5-APS et PANI-HCl0.5-R1.0-APS pour évaluer l'effet du rapport [agent oxydant]/[aniline], et du PANI-HCl0.5-R0.5-K₂Cr₂O₇ pour étudier l'effet de l'agent oxydant. Les données XPS sont cohérentes avec les résultats obtenues par EDX. La composition atomique globale extraite est présentée dans le **Tableau 2**. On constate la présence de chlore (0,5 %at) dans les deux matériaux PANI synthétisés avec APS et son absence dans l'échantillon synthétisée avec K₂Cr₂O₇. La présence de S (1,6 %at) pour les matériaux avec APS et de chrome (2,7 at%) pour le matériau avec K₂Cr₂O₇ ont été aussi observée. Le rapport atomique C/N calculé par XPS est compris entre 6,4-7,0. Cette analyse est effectuée uniquement dans un domaine nanométrique (~10 nm) de l'échantillon, confirmant les résultats précédents de l'EDX et soutient définitivement la structure de la polyaniline avec des unités à blocs d'un atome de N pour 6 atomes de C.

Tableau 2 : Données expérimentales de l'ajustement des spectres XPS.

Échantillons		Composition atomique (%at)						
		C1s	O1s	N1s	Cr2p	Cl2p	S2p	C/N
Conditions de synthèse	HCl = 0.5 M R = 0.5 APS	75.8	10.3	11.9	0	0.5	1.6	6.4
	HCl = 0.5 M R = 1.0 APS	76.5	9.8	11.7	0	0.5	1.5	6.5
	HCl = 0.5 M R = 0.5 K ₂ Cr ₂ O ₇	74.3	12.4	10.6	2.7	0	0	7.0

Les spectres XPS à haute résolution de C1s de différents matériaux synthétisés sont présentés sur la **Figure 32(a-c)**. Le pic centré à 284,6 eV appartient au carbone graphitique (atomes de carbone hybridés sp², C=C) [194, 195], tandis que celui à ~ 285,6 eV peut être associé à la formation de liaisons chimiques C-N ainsi qu'à la fonction C-O [195-197]. Les pics situés à 286,5 et 288,1 eV peuvent être attribués aux fonctions carbonyle (C=O) et carboxylate (O-C=O), respectivement.

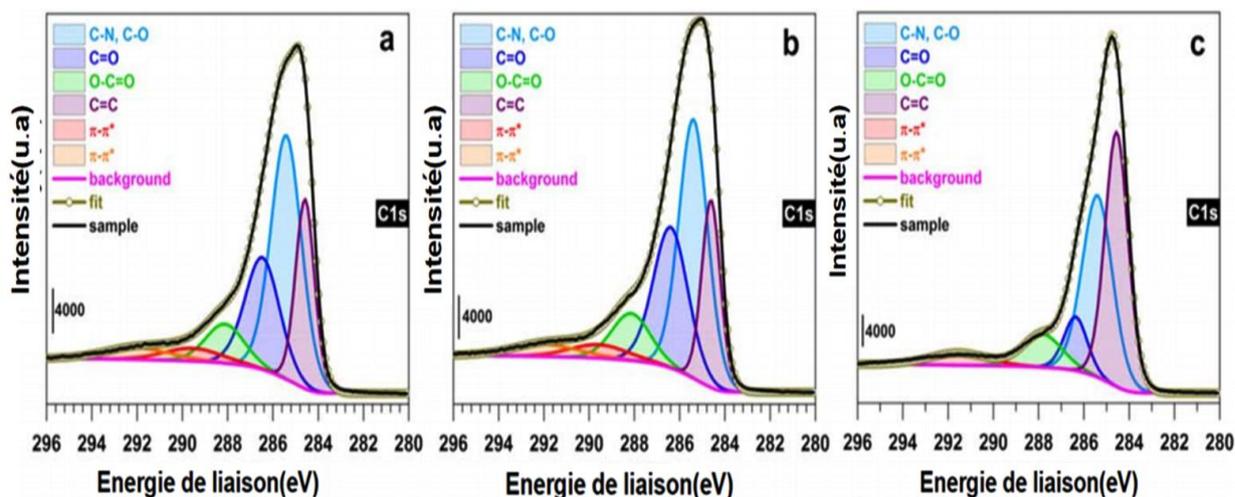


Figure 32 : Spectres XPS à haute résolution de C1s pour les matériaux synthétisés : (a) PANI-HCl0,5-R0,5-APS, (b) PANI-HCl0,5-R1-APS, et (c) PANI-HCl0,5-R0,5-K₂Cr₂O₇.

Pour les matériaux à base de graphène, il est bien connu que le pic à 290-291 eV appartient aux pics satellites de shake-up $\pi \rightarrow \pi^*$ [195, 198]. Cependant, en examinant de près la structure possible des matériaux à base de PANI, ce pic peut être divisé en deux pics en fonction de l'état d'oxydation de la PANI, ici à 289,6 et 292,0 eV pour PANI-HCl0,5-R0,5-APS ou PANI-

HCl0,5- R1-APS, en accord avec la littérature [197]. Un seul pic a été observé pour PANI-HCl0.5-R0.5-K₂Cr₂O₇ qui peut indiquer un changement dans l'état d'oxydation de PANI.

Les spectres XPS à haute résolution de N1s (**Figure 33(d-f)**) révèlent la présence de quatre composants principaux connus pour être l'imine ($-N=C$, N1) à environ. 398,3 eV, l'amine ($-NH-C$, N2) à $\sim 399,9$ eV, le polaron ($-NH^+-C$, N3) à 400,5-401,1 eV et le bipolaron ($-NH^+=C$, N4) à 402,7-403,3 eV [35, 197, 199-204]. De plus, le pic à 406,1-406,6 eV est attribué au satellites de shake-up $\pi \rightarrow \pi^*$ (N5) $\pi \rightarrow \pi^*$ (N5) du doublet présent sur quelques atomes d'azote [205, 206]. La distribution atomique de ces groupements azotiques (N1-N5) est rapportée sur la **Figure 33** et le **Tableau 3**.

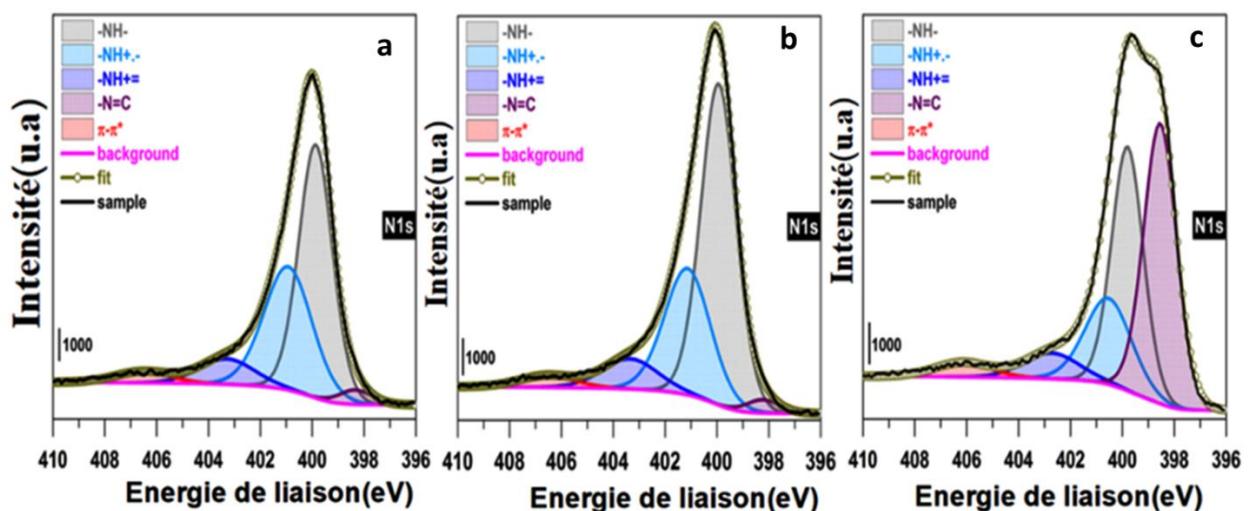


Figure 33 : Spectres XPS à haute résolution de N1s pour les matériaux tels que synthétisés : (a) PANI-HCl0,5-R0,5-APS, (b) PANI-HCl0,5-R1-APS, et (c) PANI-HCl0,5-R0,5-K₂Cr₂O₇.

Comme il a été décrit dans la littérature [202-204, 207], le calcul du rapport atomique $(N1 + N3 + N4)/(N1 + N2 + N3 + N4)$ permet de déterminer l'état d'oxydation du PANI. Plus précisément, la valeur de 0,5 indique une étape intermédiaire d'oxydation de PANI (forme émeraude), une valeur supérieure à 0,5 signifie une concentration plus élevée de groupes quinoïdes et donc une forme hautement oxydée (pernigraniline), un rapport inférieur à 0,5 indique la prédominance d'une PANI fortement réduite (leucoéméraldine).

Sur la **Figure 34**, le rapport évalué est de 0,48, 0,41 et 0,66 respectivement pour PANI-HCl0.5-R0.5-APS, PANI-HCl0.5-R1.0-APS et PANI-HCl0.5-R0.5-K₂Cr₂O₇. En d'autres termes, la PANI obtenu en utilisant l'APS comme agent oxydant est sous la forme d'émeraude tandis que c'est la forme pernigraniline qui est obtenue dans le cas de K₂Cr₂O₇. La quantité de polaron / bipolaron dans l'ensemble des échantillons étudiés est 43, 38 et 23% respectivement

pour PANI-HCl0.5-R0.5-APS, PANI-HCl0.5-R1.0-APS et PANI-HCl0.5-R0.5-K₂Cr₂O₇. Il est bien connu que ces espèces sont responsables de la conductivité électrique (δ) de la polyaniline [3, 4, 208], ce qui confirme la valeur de la conductivité plus élevée observée pour PANI-HCl0.5-R0.5-APS. En conclusion, l'étude XPS valide les données des caractérisations physico-chimiques et électrochimiques précédentes et soutient l'importance critique des conditions de synthèse de la polyaniline.

Tableau 3 : Données expérimentales de l'ajustement des spectres XPS de N1s.

Échantillons	Composition atomique (%)						$(N1+N3+N4)/$ $(N1+N2+N3+N4)$
	Nome	N1	N2	N3	N4	N5	
	Fonctions					Π - Π *	
Energie de liaison (eV)	398.3-398.5	399.8-399.9	400.5-401.1	402.7-403.3	406.1-406.5		
Conditions de synthèse	HCl =0.5 M R = 0.5 APS	3	50	35	8	4	0.48
	HCl =0.5 M R = 1.0 APS	2	57	29	9	3	0.41
	HCl =0.5 M R = 0.5 K ₂ Cr ₂ O ₇	40	33	17	6	4	0.66

$R = [\text{oxydant}]/[\text{ANI}]$; agent oxydant = APS ou K₂Cr₂O₇.

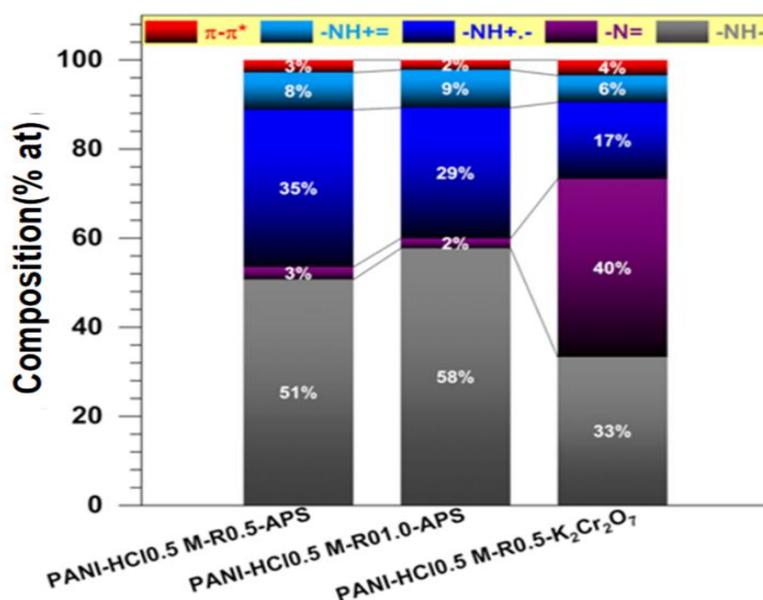


Figure 34 : Composition atomique de la surface des différents types d'espèces N déterminés par l'XPS (N1s).

III.5.3 Analyse élémentaire CHNS

Les techniques EDX et XPS ne permettent pas d'apprécier la quantité d'atomes d'hydrogène dans l'échantillon de polyaniline, une véritable composition ne serait pas possible car ces méthodes n'effectuent pas quantitativement l'ensemble de l'analyse globale. Donc nous avons utilisé l'analyse CHNS pour déterminer la composition réelle en C, N et H. Les données quantitatives des différents éléments sont rassemblées dans le **Tableau 4** et les résultats en termes des rapports atomiques C/N et C/H sont reportés sur la **Figure 35**. On constate que le rapport C/N est d'environ 6, tandis que le rapport C/H est d'environ 0,9, indiquant la présence d'une quantité élevée d'atomes d'hydrogène H. Cependant, la présence inévitable de molécules d'eau adsorbées et piégées entre les chaînes de polyaniline entraîne une surestimation des atomes H dans les matériaux de polyaniline, puisque le rapport théorique était censé être compris entre 1,20 et 1,50 selon l'état d'oxydation de la polyaniline.

On remarque que le rapport atomique C/H le plus élevé d'environ de 0.96 a été enregistré pour PANI-HCl0.5-R0.5-APS. Par contre, le rapport atomique C/H est de 0.79 ± 0.01 pour PANI-HCl0.5-R0.5-K₂Cr₂O₇, renforçant hypothèse de la présence des oxydes de chrome.

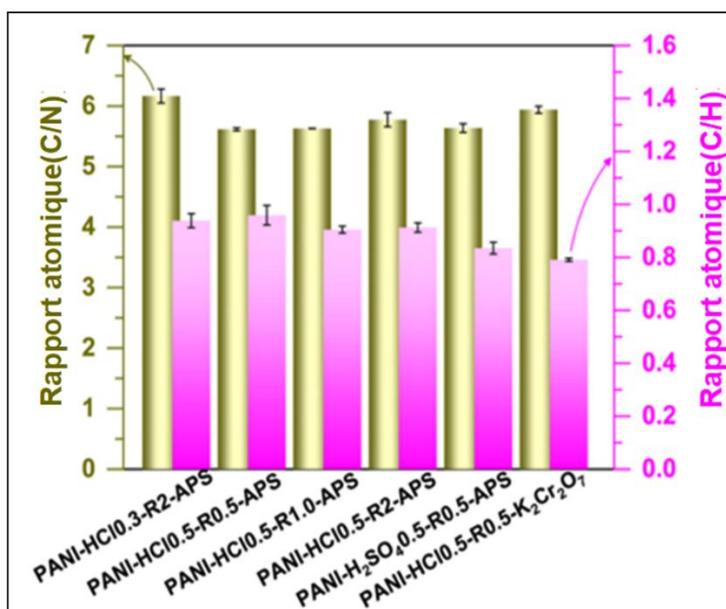


Figure 35 : Rapports atomiques (C/N) et (C/H) déterminés à partir de l'analyse CHNS de PANI synthétisé avec différentes conditions.

Tableau 4 : Données quantitatives d'analyse élémentaire (CHNS) de PANI synthétisée avec différents conditions

Échantillons		Polyaniline synthétisée sous diverses conditions					
		HCl = 0.3 M R = 2.0 APS	HCl = 0.5 M R = 0.5 APS	HCl = 0.5 M R = 1.0 APS	HCl = 0.5 M R = 2.0 APS	H ₂ SO ₄ =0.5 M R = 0.5 APS	HCl = 0.5 M R = 0.5 K ₂ Cr ₂ O ₇
(% Massique	C	55.1±0.2	54.1±0.1	54.5±0.1	53.4±0.1	52.3±0.1	41.3±0.1
	H	4.9±0.2	4.7±0.2	5.1±0.1	4.9±0.1	4.361±4.421	4.4±0.1
	N	10.4±0.1	11.2±0.1	11.3±0.0	10.8±0.2	8.043±8.177	8.1±0.1
(% Atomique C+H+N	C	44.9±0.5	45.0±0.8	43.8±0.3	44.1±0.3	42.1±0.5	41.1±0.2
	H	47.8±0.8	47.0±0.9	48.4±0.4	48.3±0.5	50.4±0.7	52.0±0.2
	N	7.3±0.2	8.0±0.1	7.8±0.1	7.6±0.2	7.5±0.2	6.9±0.1
Rapport atomique (C+H+N)	C/N	6.17±0.12	5.62±0.03	5.63±0.00	5.77±0.12	5.64±0.07	5.94±0.06
	C/H	0.94±0.03	0.96±0.04	0.90±0.01	0.91±0.02	0.83±0.02	0.79±0.01
	H/N	6.57±0.31	5.86±0.20	6.22±0.09	6.33±0.25	6.75±0.27	7.51±0.02
Rapport massique	C/N	5.29±0.10	4.81±0.02	4.83±0.01	4.95±0.10	4.83±0.06	5.09±0.05
	C/H	11.16±0.31	11.41±0.44	10.76±0.16	10.85±0.21	9.93±0.26	9.40±0.07
	H/N	0.47±0.02	0.42±0.01	0.45±0.01	0.46±0.02	0.49±0.02	0.54±0.01

Composition théorique :

Nom	Formules	% Massique						
		C	H	N	total	C/N	C/H	H/N
Leucoemeraldine	C ₂₄ H ₂₀ N ₄	79.1	5.5	15.4	100.0	5.1	14.4	0.4
Emeraldine	C ₂₄ H ₁₈ N ₄	79.6	5.0	15.5	100.0	5.1	16.0	0.3
Pernigraniline	C ₂₄ H ₁₆ N ₄	80.0	4.4	15.6	100.0	5.1	18.0	0.3
Nom	Formules	% Atomique						
		C	H	N	total	C/N	C/H	H/N
Leucoemeraldine	C ₂₄ H ₂₀ N ₄	50.0	41.7	8.3	100.0	6.00	1.20	5.00
Emeraldine	C ₂₄ H ₁₈ N ₄	52.2	39.1	8.7	100.0	6.00	1.33	4.50
Pernigraniline	C ₂₄ H ₁₆ N ₄	54.5	36.4	9.1	100.0	6.00	1.50	4.00

III.6 Effet du vieillissement accéléré sur les propriétés électrochimiques

Après l'ensemble des caractérisations précédentes, nous avons finalement pensé à mieux comprendre le comportement électrochimique de PANI au cours de cyclage. Les procédures de vieillissement électrochimique accéléré par cyclage permettent d'anticiper le comportement et la stabilité d'un matériau en cas d'utilisation réelle. Compte tenu du comportement électrochimique de la polyaniline, deux échantillons représentatifs de PANI ont été sélectionnés pour examiner leur durabilité. Des expériences ont été réalisées avec PANI-R0.50 et PANI-R1.00 par LSV en variant le potentiel d'électrode entre OCP et $-1,024$ V vs. RHE avec une vitesse de 5 mV s^{-1} , rpm 900 tr/min pendant 500 cycles. Le potentiel OCP a été enregistré pendant 30 s entre deux cycles différents pour avoir une électrode relativement stabilisée et l'élimination des bulles d' H_2 formées à la surface d'électrode.

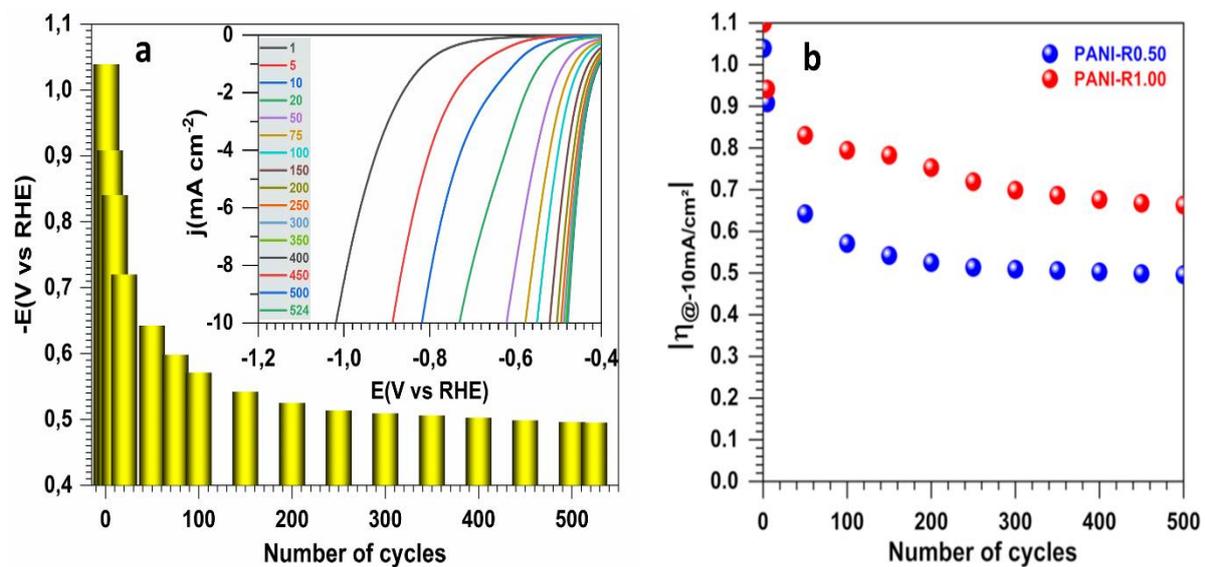


Figure 36 : Durabilité par LSV à 5 mV s^{-1} dans $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ PANI-R0.50_HCl0.50_APS. (b) Évolution de la surtension (η) à $j = -10 \text{ mA cm}^{-2}$ du nombre de cycles pour PANI-R0.50_HCl0.50_APS et PANI-R1_HCl0.50_APS.

Les résultats obtenus sont reportés sur la **Figure 36(a-b)**. Il convient peut-être de rappeler que les précédentes LSV-HER pour tous les matériaux sont ceux obtenus au 7^{ème} cycle, afin de gagner du temps. L'évolution de la surtension requise pour atteindre une densité de courant de -10 mA cm^{-2} en fonction du nombre de cycles (**Figure 36b**) montre une stabilité des électrodes avec une amélioration remarquable de l'activité électrochimique vis-à-vis de la production d'hydrogène. Après 300 cycles, la surtension est d'environ 500 mV pour l'électrode PAN-R0,

5, soit 150 mV inférieure par rapport à l'électrode PANI-R1. Ceci est en accord avec les résultats précédents. Il est à noter que l'expérience à blanc d'une électrode en carbone vitreux ne montre aucun changement significatif de l'activité électrochimique. Le changement positif observé dans le cas des électrodes à base de la polyaniline pourrait être attribué à un changement structurel au niveau du polymère lui-même.

Conclusion

En résumé, la première partie de notre projet visait à fournir une compréhension globale et complète de l'effet des conditions de synthèse sur les propriétés physiques et électrochimiques de la polyaniline (PANI) obtenue à partir de la polymérisation chimique conventionnelle, qui seront utilisés pour le développement de nouvelles électrodes modifiées pour enrichir les potentialités de la polyaniline et son usage dans diverses applications électrochimiques.

Différentes méthodes physico-chimiques (TGA-DSC, FTIR, XRD, SEM, EDX, CHNS, BET et XPS) et électrochimiques (voltampérométrie et spectrométrie d'impédance) ont été utilisées pour caractériser les matériaux de polyaniline synthétisés et pour explorer les performances électrochimiques vis-à-vis de la production d'hydrogène. Nos résultats montrent que la morphologie, la conductivité et les performances électrochimiques de la polyaniline sont affectés par les conditions de synthèse. L'agent dopant (acides) à base de protons et l'agent oxydant ont montré un effet remarquable sur le degré de cristallinité, le degré d'oxydation et le degré de dopage.

Chapitre IV :
Etude systématique de synthèse et
caractérisation du matériau polyaniline-
nickel préparé par calcination thermique

Introduction : Le traitement thermique de la polyaniline à des hautes températures de l'ordre de 1000 °C permet d'obtenir une nouvelle structure avec des fonctionnalités très actives électrochimiquement. Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à convertir la polyaniline à partir d'un mélange de polymérisation in-situ d'ANI, APS, Ni(NO₃)₂, HCl et H₂O en réseaux carbone-azote-soufre-nickel. L'objectif principal est de mettre en évidence l'influence des conditions de synthèse et du traitement thermique appliqué (la stabilisation de matériaux avant la calcination, la durée et la température de calcination) sur la génération de nanoparticules métalliques, et leur impact sur les performances électrochimiques des matériaux obtenus.

IV.1 Effet de la méthode d'élimination de solvant : par Rotovap et Filtration sous Buchner

Nous avons tout d'abord examiné l'effet de la stratégie utilisée pour la récupération de produits de réaction précipités sur les propriétés électrocatalytiques. Le nickel étant sous forme ionique Ni (⁺II), il est crucial que ces espèces restent piégées dans le matériau polymérisé de polyaniline avant le traitement thermique à haute température (1000 °C) pour générer des nanoparticules métalliques.

Dans un premier lieu, nous avons comparé la quantité de matière récupérée par filtration Buchner et par évaporateur rotatif (Rotovap) de la PANI synthétisée en présence de (Ni(NO₃)₂) (0,023 M). La masse de matière extraite par filtration (F) et par rotovap (R) est respectivement 1.5 et 8.5 g. Le rendement est nettement meilleure par rotovap (presque 6 fois supérieur).

Comme point de départ aux caractérisations électrochimiques, des tissus en carbone, de 1 cm de longueur et 0.5 cm de largeur sous forme L, ont été utilisés comme supports d'électrode pour le dépôt d'encres catalytiques (100 µL) de différents matériaux synthétisés, et ont été utilisées comme électrodes de travail.

Les **Figures 1A-B** illustrent les voltammogrammes cycliques (CV) enregistrés à 50 mV.s⁻¹ dans un milieu alcalin de 0.1 M KOH pour les matériaux issus de la filtration (PANI-Ni-F) et par rotovap (PANI-Ni-R), ainsi que ceux obtenus après stabilisation thermique à 290 °C sous air pendant 2h (PANI-Ni-TS290) et ceux stabilisés à 290°C suivi d'une calcination à 1000 °C sous atmosphère inerte (N₂) pendant 2 h (PANI-Ni-F-TS290-TC1000 et PANI-Ni-R-TS290-TC1000). Il apparaît sur les CVs la présence d'un couple redox entre 1,2 et 1,5 V vs. RHE caractéristique de la réaction $\beta\text{-Ni(OH)}_2 + \text{OH}^- = \beta,\gamma\text{-NiO(OH)} + \text{e}^-$ pour les échantillons obtenus avec la technique de rotovap [161, 209, 210], indiquant l'incorporation réussie du nickel

dans les matériaux polymérisés. Par contre, l'absence de ce couple redox pour les matériaux récupérés par filtration est probablement due à l'élimination entière ou partielle des ions de nickel au cours du lavage avec l'eau ultra pure.

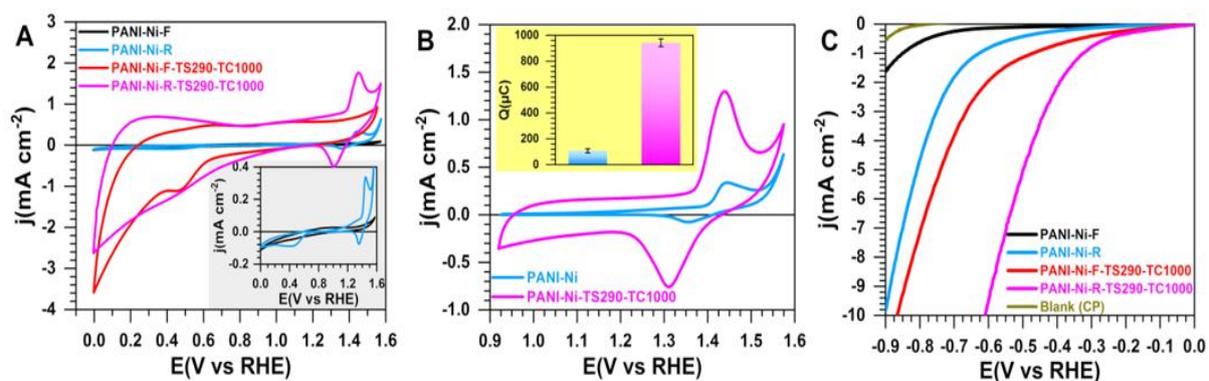


Figure 1 : (A) CVs enregistrées à 50 mV s^{-1} entre 0 et 1.58 V vs. RHE : Encadré : CVs des matériaux sans traitement thermique. (B) CVs enregistrées à 50 mV s^{-1} entre 0.92 et 1.58 V vs. RHE : l'encadré représente la charge électrique d'échange (Q) du processus faradique du pic de réduction du NiO(OH) . (C) Courbes de polarisation HER à 5 mV s^{-1} dans 0.1M KOH.

Sur la base du rendement de synthèse et des vérifications électrochimiques, nous soutenons comme première analyse que la technique de rotovap semble être la meilleure approche pour la récupération des produits de synthèse. Cependant, la matière première récupérée par rotovap a de nombreuses limites : (i) faible conductivité électrique, (ii) perte possible d'espèces ioniques de nickel pendant la caractérisation électrochimique, (iii) présence d'espèces indésirables comme le chlore et le nitrate. Par conséquent, le traitement thermique devrait aider à stabiliser $\text{Ni}^{(+II)}$ sous forme des particules.

Quantitativement, la charge électrique d'échange (Q) ($Q = \frac{1}{\nu} \int IdE$) d'un processus faradique du pic de réduction NiO(OH) est respectivement $Q = 108 \pm 15$ et $943 \pm 30 \text{ } \mu\text{C}$ pour PANI-Ni-R et PANI-Ni-R-TS290-TC1000. L'effet de stabilisation et de la calcination thermique est clairement visible, la faible valeur trouvée pour le PANI-Ni-R peut être justifiée par la présence de Ni en faible quantité sur l'électrode, ce qui limite son utilisation directe.

Pour avoir une idée précise sur la capacité électrocatalytique de l'ensemble des matériaux synthétisés pour la production d'hydrogène (H_2), des caractérisations électrochimiques ont été effectuées par LSV. La **Figure 1C** présente les courbes de polarisation HER sans correction par la chute ohmique (iR), enregistrées à 5 mV s^{-1} en milieu alcalin 0.1M KOH.

Il est important de noter que tout au long du manuscrit, nous comparerons les performances électrocatalytiques de différentes électrodes en fonction de la surtension ($\Delta E = E - E_{eq}$), définie comme la valeur correspondant à une densité du courant de $|j| = 10 \text{ mA cm}^{-2}$. Pendant la caractérisation LSV-HER ou l'électrolyse de l'eau, beaucoup de bulles d'hydrogène (H_2) sont générées à la surface de l'électrode, la plupart des bulles ne s'éloignent pas immédiatement de l'électrode. Cela est particulièrement visible dans le cas des électrodes 3D telles que celles que nous avons utilisées comme supports pour le dépôt des encres, ce qui diminue la surface active et provoque une surtension suivi d'une perturbation des courbes de polarisation à haute densité du courant. La surtension à haute densité de courant ne peut pas être une comparaison fiable de l'activité électrocatalytique de différents matériaux, et nous ne permet pas de bien optimisée les conditions de synthèse.

On constate qu'à un potentiel donné $E = -0,9 \text{ V vs. RHE}$, la densité du courant enregistrée est $j = -0,6, -1,6$ et $-9,8 \text{ mA cm}^{-2}$ pour respectivement CP (support), PANI-Ni-F et PANI-Ni-F-TS290-TC1000. Ces résultats démontrent que le traitement thermique permet de convertir la polyaniline vierge en un réseau de carbone dopé à l'azote avec une activité électrocatalytique améliorée. L'effet positif du traitement thermique a été confirmé en comparant PANI-Ni-R avec PANI-Ni-R-TS290-TC1000, nous concluons que cet effet est dû principalement à la formation de particules métalliques à base de nickel (Ni). De plus, le potentiel à $j = -10 \text{ mA cm}^{-2}$ est $E = -0,86$ et $-0,61 \text{ V vs. RHE}$ respectivement pour PANI-Ni-F-TS290-TC1000 et PANI-Ni-R-TS290-TC1000. Par conséquent, nous arrivons à la conclusion que la technique du rotovap permet de diminuer sensiblement la surtension, donc, cette stratégie sera utilisée pour la récupération des produits de synthèse dans la suite de cette recherche.

IV.2 Optimisation du volume de l'encre catalytique

Après avoir optimisé la méthode de récupération des produits de synthèse, nous avons entrepris d'optimiser le volume d'encre catalytique de PANI-Ni-TS290-TC1000 (rotovap) déposé à la surface d'un tissu en carbone (1 cm^2). Trois volumes différents $V_p = 100, 160$ et $200 \mu\text{L}$, ont été testés pour la réalisation d'électrodes modifiées.

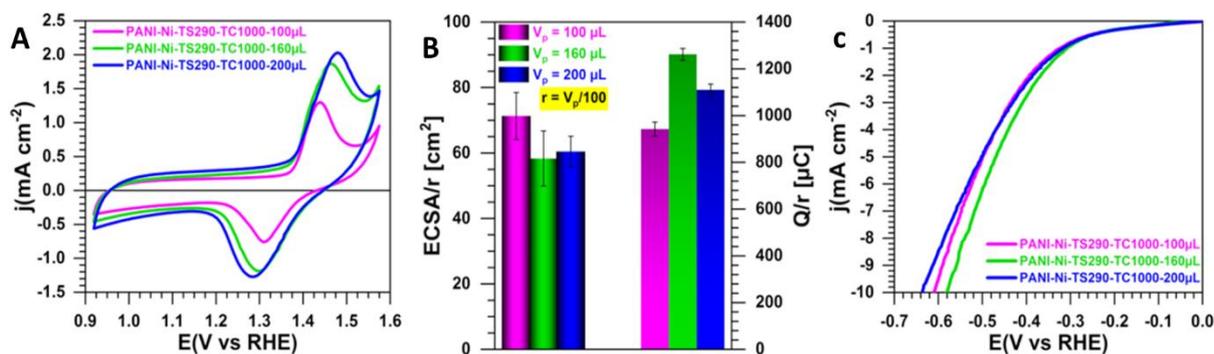


Figure 2 : (A) CVs enregistrées à 50 mV s^{-1} entre 0.92 et 1.58 V vs. RHE, (E) Surface électrochimiquement active (ECSA) et la charge électrique d'échange (Q), (F) Courbes de polarisation HER non corrigées par l'iR enregistrées à 5 mV s^{-1} dans 0.1 M KOH à 25°C .

La **Figure 2A** présente les CVs des électrodes modifiées avec les différents volumes de catalyseur. L'allure des voltammogrammes montre la présence du couple redox NiO (OH) / Ni (OH)₂ pour les trois électrodes. Lorsque le volume du dépôt augmente de 100 à 200 μL , la densité de courant augmente proportionnellement, soit 2 fois plus élevée pour 200 μL par rapport à 100 μL . Le volume 160 μL pourrait être le mieux indiqué car le courant associé au couple redox NiO (OH) / Ni (OH)₂ est similaire pour 200 μL et en plus il présente une charge capacitive importante.

La capacité de double couche du système (C_{dl}) est prise comme la moyenne de la valeur absolue des pentes d'ajustements linéaires aux données (**Figure 3 (C, E, G)**) ou la moitié de la pente de l'ajustement linéaire aux données ($\Delta I = f(v)$) (**Figure 3H**). La surface électrochimiquement active est alors $ECSA = C_{dl}/C_s$ où $C_s = 40 \mu\text{F cm}^{-2}$, et le facteur de rugosité $RF = ECSA/S_g$ où $S_g = 1 \text{ cm}^2$. La méthode utilisée pour le calcul de la charge électrique d'échange (Q) du processus faradique $\beta\text{-Ni(OH)}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \beta,\gamma\text{-NiO(OH)} + \text{H}_2\text{O} + e^-$ est présentée sur la **Figure 3I**, où la courbe ombrée montre la région intégrée pour le PANI-Ni-TS290-TC1000-160 μL .

Pour prendre en compte la quantité des sites actifs présents à la surface d'électrode, nous avons introduit le facteur de normalisation $r = V_p/100$ (**Figure 2B**). Cela nous permet d'effectuer une comparaison équitable des valeurs normalisées d'ECSA déterminées à partir de la méthode de la capacité de double couche et Q du processus faradique du pic de réduction NiO(OH). On observe clairement que la charge Q normalisée est plus élevée pour 160 μL . Les valeurs de ECSA et Q sans normalisation sont reportées sur la **Figure 1 A2**, où $Q = 943 \pm 30$, 2019 ± 42 , $2220 \pm 51 \mu\text{C}$ respectivement pour 100, 160 et 200 μL .

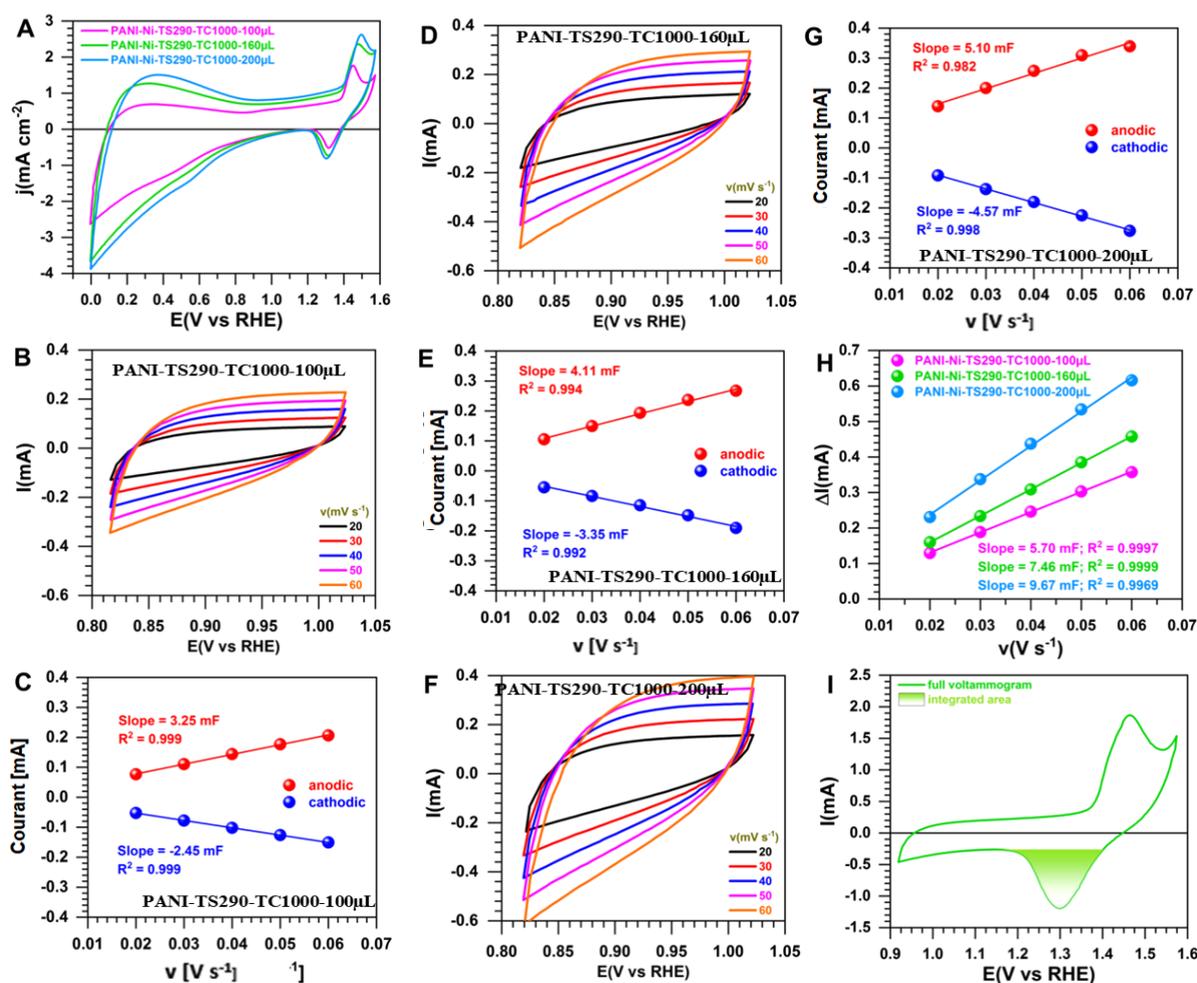


Figure 3 : (A) CVs enregistrées à 50 mV s^{-1} entre 0 et 1.58 V vs. RHE. (B-H) détermination de C_{dl} : (B, D, F) CVs enregistrées à différentes vitesses entre 0.82 et 1.04 V vs. RHE. (C, E, G) Courants anodique (I_a) et cathodique (I_c) à 0.93 V vs. RHE ($I_a = f(v)$). (H) $\Delta I = f(v)$ ($I = I_a - I_c$). (I) Calcul de la charge électrique d'échange (Q).

L'activité électrocatalytique vis-à-vis de l'HER a été examinée pour les trois volumes utilisés. La **Figure 2C** illustre les courbes de polarisation LSV non corrigées par iR enregistrées à 5 mV s^{-1} dans l'électrolyte 0,1 M KOH. Une amélioration de l'activité catalytique est observée avec l'augmentation du volume de l'encre catalytique de 100 à 160 μL , ce qui se traduit par une augmentation de la quantité de sites actifs à la surface de l'électrode. En revanche, la diminution de l'activité catalytique de 60 mV pour le volume d'encre 200 μL est due probablement à l'augmentation de l'épaisseur du film, ce qui affecte négativement le transfert de charge.

Sur la base de l'ensemble des données, le volume d'encre catalytique 160 μL a été envisagé pour les étapes suivantes.

IV.3 Effet de la stabilisation thermique

Il a été précédemment constaté que la phase de traitement thermique est une étape essentielle pour le développement de matériaux d'électrodes avec des performances électrocatalytiques appropriées. Dans ce contexte, nous avons ensuite effectué une calcination directe du matériau sans prétraitement thermique à 290 °C, pour confirmer l'influence de la stabilisation des matériaux à des températures d'environ 290 °C sous air avant la calcination. Le traitement thermique des polymères à base de carbone à des températures d'environ 200 à 300 °C sous air est une étape importante pour la stabilisation de matériaux, elle est appelée "étape de réticulation" pour les matériaux de polyacrylonitrile électrofilés [211].

IV.3.1 Caractérisation électrochimique

Pour étudier l'effet de stabilisation thermique sur les propriétés électrocatalytiques, nous avons commencé par la caractérisation des matériaux suivants : PANI-Ni, PANI-Ni-TS290, PANI-Ni-TS290-TC1000 et PANI-Ni-TC1000.

D'après les **Figures 4A-B** et les données étendues sur les **Figures 3-5. A2**, il est évident que le nombre de sites actifs associés aux pics redox de NiO (OH) / Ni(OH)₂ entre 1,25 et 1,55 V vs. RHE et l'activité électrocatalytique vis-à-vis de l'HER augmente progressivement après chaque étape de traitement thermique. En conséquence, une diminution de la surtension de 100 mV à -10 mA cm⁻² est obtenue en stabilisant le matériau à 290 °C sous air pendant 2h (PANI-Ni-TS290), tandis qu'une chute plus importante de la surtension de 200 mV est obtenue après calcination du matériau stabilisé à 1000 °C sous N₂ pendant 2h (PANI-Ni-TS290-TC1000).

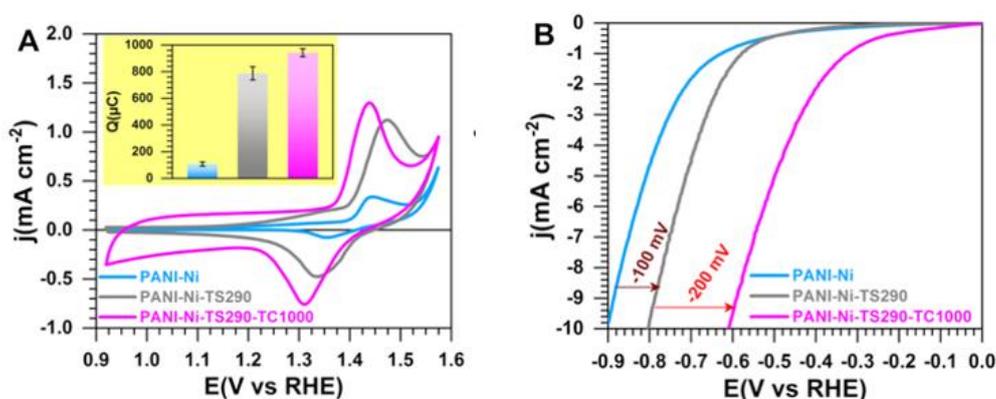


Figure 4 : (A) CVs à 50 mV s⁻¹ entre 0.92 et 1.58 V vs. RHE pour un volume d'encre catalytique de 100 μL, l'encadré est la charge électrique d'échange (Q). (B) courbes de polarisation HER à 5 mV s⁻¹ dans 0.1M KOH pour PANI-Ni, PANI-Ni-TS290 et PANI-Ni-TS290-TC1000.

Comme il a été constaté que la stabilisation thermique à 290 °C suivi d'une calcination à 1000 °C a une grande importance sur la formation des réseaux carbonés et la génération de nanoparticules métalliques, dans ce contexte, nous avons examiné les températures de stabilisation inférieures et supérieures à 290 °C (250 et 350 °C), pour optimiser la température idéale de stabilisation.

Les échantillons de PANI-Ni-R ont été exposés séparément à ces trois températures dans un four sous air pendant 2h, suivi d'une calcination à 1000 °C sous N₂ pendant 2h. Les nouveaux matériaux obtenus ont été nommés PANi-Ni-ST250-TC1000, PANi-Ni-ST290-TC1000 et PANi-Ni-350-TC1000, respectivement. Ensuite, les performances électrochimiques ont été comparées avec un matériau calciné directement sans étape de stabilisation (PANI-Ni-TC1000) et un matériau témoin de polyaniline stabilisé à 350°C et calciné à 1000 °C (PANI-ST350-TC1000).

Les VC (Figure 5A) montrent que le matériau calciné directement (PANI-Ni-TC1000) a la densité du courant la plus faible, qui est corrélée aux valeurs de ECSA ($13 \pm 4 \text{ cm}^2$) et Q ($699 \pm 25 \mu\text{C}$) représentées sur la Figure 5C. Cependant, la stabilisation thermique à 350 °C donne les meilleurs résultats en termes d'ECSA ($153 \pm 7 \text{ cm}^2$) et Q ($4,44 \pm 0,05 \text{ mC}$), par rapport à la température 250 °C (ECSA = $33 \pm 1 \text{ cm}^2$ et Q = $0,89 \pm 02 \text{ mC}$), qui sont inférieurs à ceux de 290 °C (ECSA = $94 \pm 13 \text{ cm}^2$ et Q = $2,02 \pm 0,04 \text{ mC}$).

L'activité électrocatalytique a été évaluée pour tous les matériaux (Figure 5B). Les valeurs de la surtension à une densité du courant $j = -10 \text{ mA cm}^{-2}$ sont classés dans l'ordre croissant : PANI-Ni < PANI-Ni-TC1000 < PANI-Ni-TS250-TC1000 < PANI-Ni-TS290-TC1000 < PANI-Ni-TS350-TC1000. Ces données impliquent une amélioration significative de la cinétique électrochimique, qui peut se traduire par une diminution de la résistance au transfert de charge (R_{ct}). La résistance de transfert de charge R_{ct} devrait être aussi petite que possible afin d'obtenir la plus faible surtension.

Pour obtenir des informations sur R_{ct} des électrodes modifiées, nous avons effectué des mesures EIS à différents potentiel d'électrode. La Figure 5D présente les diagrammes EIS à un potentiel appliqué ($E_{app} = -0,43 \text{ V vs. RHE}$). Les données ont été ajustées en utilisant un circuit électrique équivalent ($R_{\Omega} + Q_{CPE} // R_{ct}$), où R_{Ω} est la résistance ohmique (également appelée aussi résistance de cellule), cela rend la surtension de l'électrode mesurée supérieure à la valeur réelle, Q_{CPE} est l'élément à phase constante et R_{ct} est la résistance au transfert de charge [212].

Le **Tableau 1. A2** regroupe toutes les données collectées à partir des mesures EIS à une surtension de 280 mV. Les valeurs de R_{ct} extraites sont 220, 132 et 104 $\Omega \text{ cm}^2$ pour 250, 290 et 350 $^{\circ}\text{C}$, respectivement. La même tendance a été observée pour la résistance ohmique, où $R_{\Omega} = 14,9, 14,3$ et $13,3 \Omega \text{ cm}^2$ pour 250, 290 et 350 $^{\circ}\text{C}$, respectivement. Ces résultats montrent que la stabilisation initiale du matériau joue un rôle clé à l'interface électrode-électrolyte, provoquant une chute de la résistance ohmique (R_{Ω}) et améliorant la capacité de transfert d'électrons. Le phénomène de réticulation du polymère peut être l'une des raisons, mais ces résultats pourraient être principalement expliqués par la formation d'espèces à base de Ni, et qui sont plus affectées par le changement de température de stabilisation.

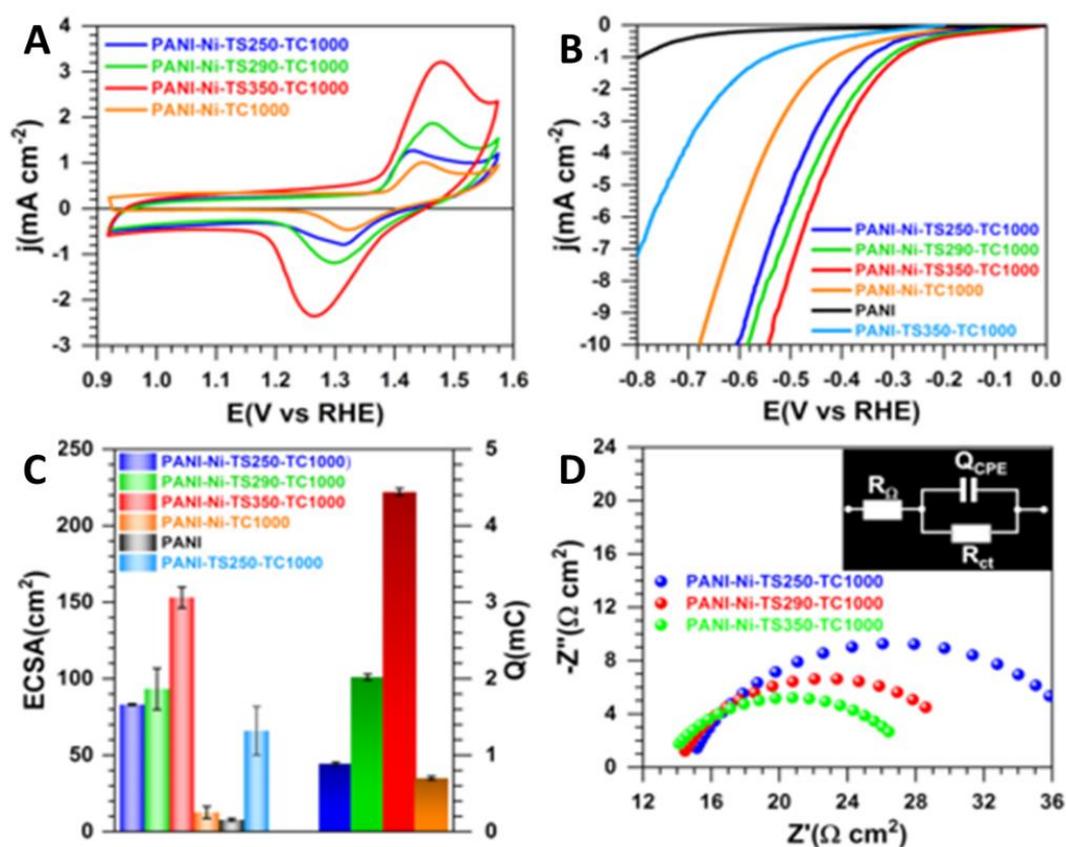


Figure 5 : (A) CVs enregistrées à 50 mV s^{-1} entre 0.92 et 1.58 V vs. RHE pour un volume d'encre catalytique de $160 \mu\text{L}$. (B) Courbes de polarisation HER enregistrées à 5 mV s^{-1} , (C) Surface électrochimiquement active (ECSA) et la charge électrique d'échange (Q), (D) Impédance de Nyquist dans le plan complexe à $E_{\text{appl}} = -0,43 \text{ V}$ vs. RHE dans 0.1 M KOH .

IV.3.2 Caractérisation physico-chimiques

IV.3.2.1 Analyse thermique ATG-DSC

Pour mieux comprendre la différence observée par les caractérisations électrochimiques, nous avons ensuite effectué un certain nombre de caractérisations physico-chimiques, afin d'étudier l'effet de stabilisation thermique (prétraitement) à différentes températures (250, 290 et 350°C) avant la calcination à haute température (1000 °C).

Des échantillons sous forme de poudre ont été soumis à une analyse thermique gravimétrique (ATG) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sous air entre 25 et 500 °C avec une vitesse de chauffe de 5 °C / min. Les températures de stabilisation ont été choisies sur la base de diagrammes ATG de PANI-Ni.

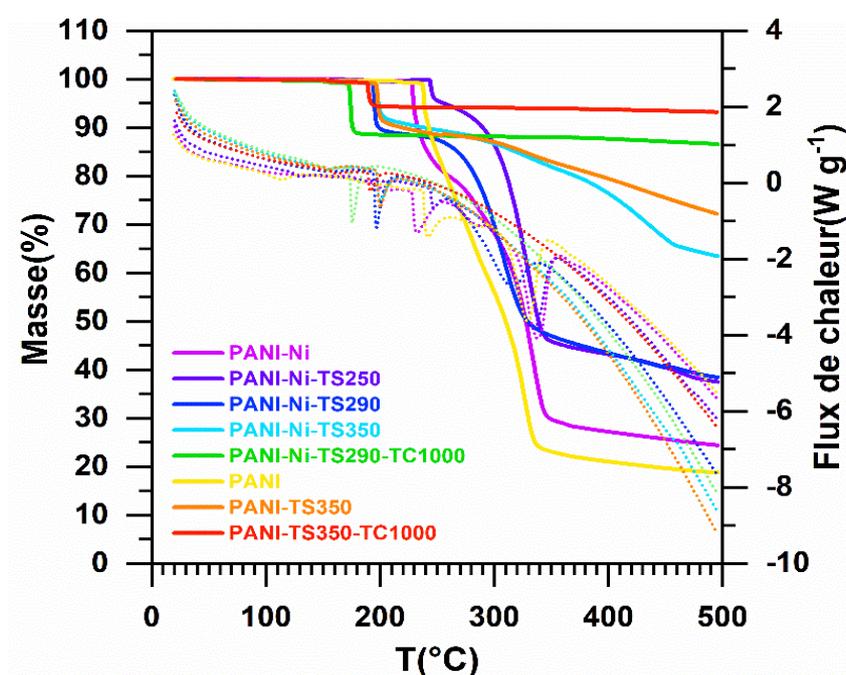


Figure 6 : Thermogrammes ATG-DSC de PANI et PANI-Ni (0.023 M Ni(+II)) traités et non traités thermiquement.

La **Figure 6** illustre les thermogrammes ATG-DSC de PANI et PANI-Ni (0.023 M Ni(+II)) traités et non traités thermiquement. La PANI exhibe deux pics endothermiques à 241 °C et 330 °C, tandis que l'introduction de nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ induit un décalage du premier pic vers une température plus basse (232 °C), et un décalage vers les valeurs de température plus élevées pour le second pic (340 °C). On observe l'absence de toute perte de poids significative

en dessous de 150 °C indiquant que les matériaux ont été bien séchés, car l'évaporation des molécules d'eau qui sont adsorbées et / ou piégées entre les chaînes de polymères hydroscopiques devrait se produire dans cette plage de températures [40, 174]. L'étape de l'exclusion des ions (Cl⁻) de l'agent dopant et la décomposition des plus petits fragments de polyaniline ont lieu entre 200 et 350 °C, et la dégradation des chaînes principales de PANI se produit au-dessus de 350 °C [175, 176]. Pour les matériaux traités thermiquement à 290 °C, 350 °C, le comportement en dessous de 200 °C peut s'expliquer par les phénomènes mentionnés ci-dessus. Ces échantillons présentent moins de perte de masse avec l'augmentation de la température de stabilisation de 250 à 350 °C, probablement en raison de l'élimination d'une quantité importante d'humidité, de chlore et de la décomposition des petites chaînes lors de l'étape de stabilisation. Les échantillons à base de polyaniline directement calcinés et/ou stabilisés suivis d'une calcination à 1000 °C montre une excellente stabilité, sans aucune perte de masse à partir de 350 °C due à la formation d'une structure très stable thermiquement après la calcination. La perte de masse à des températures inférieures à 200 °C est effectivement due à la désorption de l'humidité adsorbée pendant le stockage de l'échantillon. La particularité du matériau PANI-Ni-TS350-TC1000 au-dessus de 350 °C est inconnue et nécessiterait une expérience plus approfondie pour découvrir la nature d'espèces détachées.

D'après les thermogrammes DSC, on peut observer que la décomposition de tous les échantillons de polyaniline et de matière première PANI-Ni présente trois pics correspondant au processus endothermique. Les pics endothermiques entre 140-200 °C correspondent probablement à un réarrangement structurel et à une désorption de l'humidité. Le 2^{ème} pic endothermique autour de 250 °C peut être attribué à l'exclusion des anions (Cl⁻) et de nitrates dans le cas du PANI-Ni, et enfin le pic à 350 °C est attribué à la dégradation de la chaîne principale du PANI. On peut voir qu'après la calcination, les matériaux présentent un seul pic endothermique situé à des températures inférieure à 200 °C correspond à l'élimination de l'humidité.

Les résultats montrent clairement que les matériaux brut PANI et PANI-Ni récupérés par rotavap sont instables thermiquement avec une perte de poids de 81.23 et 75.61 %, respectivement. Une diminution de perte de masse de 62.49, 61.55 et 36.6 respectivement pour PANI-Ni-TS250, PANI-Ni-TS290 et PANI-Ni-TS350 est observée en augmentant la température de stabilisation de 250 à 350 °C. Après calcination, le PANI-Ni-TS350-TC1000 présente une faible perte de masse de 6.81%, reflétant une excellente stabilité thermique. Les données extraites de l'analyse ATG-DSC sont présentées dans le **Tableau 1**.

Tableau 1 : Données extraites de l'analyse ATG-DSC de PANI et PANI-Ni (0.023 M Ni(+II)) traités et non traités thermiquement.

Échantillons	ATG-DSC				T (°C)	ΔH (J g ⁻¹)
	Domaine de T (°C)	Perte de masse (%)				
		Parcial	Totale			
PANI-R	25-240	18.76	81.23	241	150.3	
	240-350	57.26		289	21.74	
	350-500	5.23		329	463.4	
PANI-Ni-R	25-240	19.74	75.61	232	157.9	
	240-350	50.76		338	526.2	
	350-500	5.1		-	-	
PANI-Ni-TS250	25-240	4.93	62.49	246	32.93	
	240-350	49.74		332	764.0	
	350-500	7.8		-	-	
PANI-Ni-TS290	25-240	10.10	61.55	197	115.8	
	240-350	42.28		312	312.5	
	350-500	9.17				
PANI-Ni-TS350	25-200	8.8	36.6	153	8.14	
	200-500	27.8		200	73.10	
PANI-Ni-TS290-TC1000	25-175	0.89	13.39	152	13.39	
	175-500	12.50		6.25	175	
PANI-Ni-TS350-TC1000	25-190	0.74	6.81	161.	4.14	
	190-500	6.07		191	6.77	

IV.3.2.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La structure cristallographique des matériaux ainsi synthétisés a été déterminée en utilisant la diffraction du rayon X (DRX). La **Figure 7** montre les diffractogrammes obtenus pour des échantillons représentatifs de PANI et de matériaux composites PANI-Ni traités et non traités thermiquement. Pour PANI-Ni et PANI-Ni-TS290, les pics à 20,8 °, 23,4 °, 26,2 ° et 30,2 ° correspondent aux réflexions (112), (104), (200) et (204) de NiSO₄·6H₂O, respectivement [213]. Pour les matériaux calcinés, Ni₃S₂ a été identifié comme la phase principale avec l'apparition des pics de Bragg (101), (110), (003) / (021), (202), (113) / (211) et (122) situés à 21,8 °, 31,2 °, 37,7 ° / 38,2 °, 44,3 °, 49,80 / 50,0 ° et 55,2 °, respectivement [125, 126, 214-219] (JCPDS n° 44-1418). Les autres petits pics peuvent être attribués à la présence d'autres phases telles que NiS, NiS₂ et Ni.

Le diffractogramme de polyaniline stabilisée à 290°C suivie d'une calcination à 1000°C exhibe un large pic situé à environ 25°. Ce pic a été observé pour tous les matériaux à base de polyaniline calcinés à 1000°C, ce qui peut être attribué à la formation de réseaux carbonés dopé à l'azote.

Il a été récemment démontré que les matériaux à base de Ni_3S_2 incorporé dans différents supports présentent une activité électrocatalytique remarquable, ce qui suggère que les matériaux tels que préparés seraient de bons candidats pour l'électrocatalyse [125, 126, 214-216, 219, 220].

Les résultats obtenus par DRX confirment le réarrangement structural de la polyaniline et la formation de matériaux hétérogènes en fonction du traitement thermique appliqué, justifiant l'évolution de leurs performances électrocatalytiques.

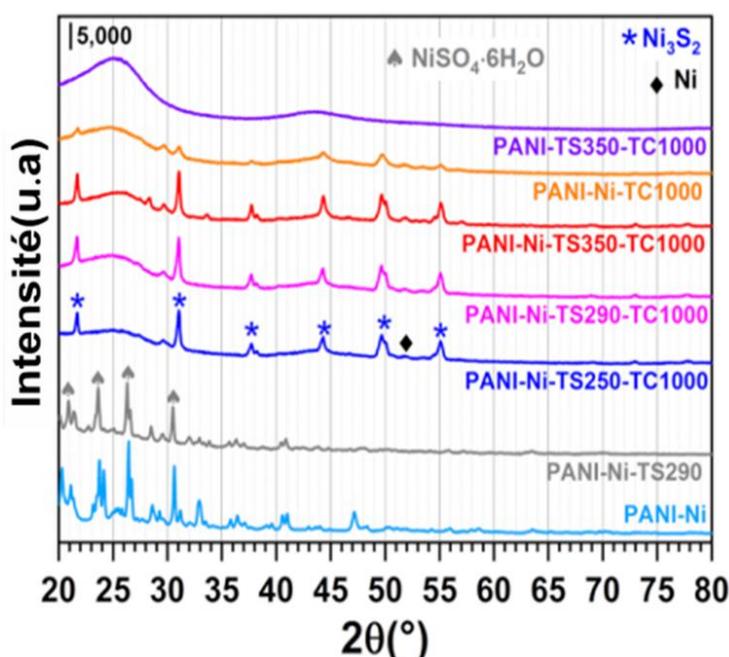


Figure 7 : Diagrammes de diffraction des rayons X de PANI et PANI-Ni (0.023 M $\text{Ni}^{(+II)}$) traités et non traités thermiquement.

IV.3.2.3 Analyse texturales par BET

Les matériaux à base de la polyaniline ont subi un traitement thermique produisant de nouveaux matériaux composés essentiellement de nanoparticules de Ni et Ni_3S_2 autoportées sur des réseaux carbonés de soufre-azote-carbone-nickel. L'évolution de la surface spécifique (S_{BET}) par la théorie de Brunauer-Emmett-Teller (BET) et la distribution de la taille des pores par la méthode "Barrett, Joyner and Halenda (BJH)" pour les matériaux synthétisés ont été étudiés.

La **Figure 8** montre les isothermes d'adsorption-désorption de N_2 pour tous les matériaux étudiés ayant subi différents traitements thermiques, toutes les données quantitatives relevées sont regroupées dans le **Tableau 2**. La surface spécifique évaluée par (BET) est $S_{\text{BET}} = 4, 4,$

302, 24, 65 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ pour PANI-Ni, PANI-Ni-TS290, PANI-Ni-TS290-TC1000, PANI-Ni-TC1000, et PANI-TS290-TC1000, respectivement. Dans le même ordre, le volume total est $V_{\text{Tot}}(\text{cm}^3 \text{g}^{-1}) = 0,031, 0,030, 0,182, 0,146$ et $0,162$, tandis que le diamètre des pores évalué par la méthode de Joyner et Halenda est $R_{\text{BJH}}(\text{nm}) = 32, 52, 12, 27$ et 27 . La matière première (PANI-Ni) à une faible porosité ($4 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$) conformément à l'observation morphologique par MEB. Il est important de noter que la stabilisation à 290°C sous air suivie d'une calcination à 1000°C donne un matériau plus poreux avec une surface spécifique plus élevée ($302 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$) par rapport à l'échantillon directement calciné sans stabilisation à 290°C ($24 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$). Ces résultats indiquent que la température de stabilisation a joué un rôle important dans la production de matériaux ayant une grande surface spécifique et un volume de pores plus important, soit des propriétés intéressantes pour la réalisation d'électrodes modifiées et leur utilisation dans le domaine de l'électrochimie.

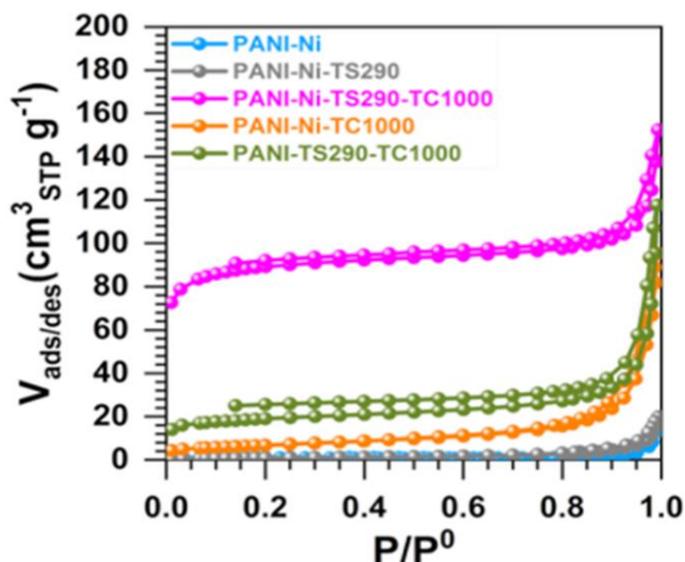


Figure 8 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote liquide (N_2) de PANI et PANI-Ni ($0.023 \text{ M Ni}(\text{II})$) traités et non traités thermiquement.

Tableau 2 : Données des isothermes d'adsorption-désorption de N_2 (77 K).

Échantillons	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	R_{BJH} (nm)	V_{tot} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{meso} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
PANI-Ni	4	32	0.031	0.015	0.016
PANI-Ni-TS290	4	52	0.030	0.009	0.021
PANI-Ni-TS290-TC1000	302	12	0.182	0.113	0.069
PANI-Ni-TC1000	24	27	0.146	0.082	0.064
PANI-TS290-TC1000	65	27	0.162	0.090	0.072

IV.3.2.4 Analyse élémentaire CNHS

La **Figure 9** et **Tableau 2. A2** présentent les données issues de l'analyse CHNS des matériaux synthétisés. Il a été observé que l'augmentation de la température de stabilisation de 290 à 350 °C provoque une augmentation de la quantité de soufre, les taux de soufre (S) dans les différents échantillons sont les suivants : PANI-Ni-TC1000 (4,3% en poids) < PANI-Ni-TS290-TC1000 (4,7% en poids) < PANI-Ni-TS350-TC1000 (5,2% en poids).

De plus, une diminution de la quantité de carbone est observée et le pourcentage massique en carbone est de 73, 70 et 67% pour PANI-Ni-TC1000, PANI-Ni-TS290-TC1000 et PANI-Ni-TS350-TC1000, respectivement. Ces résultats indiquent la formation d'une quantité plus importante de nanoparticules de nickel et plus particulièrement de Ni₃S₂ pour PANI-Ni-TS350-TC1000. Cela peut confirmer les résultats susmentionnés obtenus par DRX et les performances électrochimiques des électrodes réalisées.

Les résultats de l'analyse ICP (**Tableau 4. A2**) confirment les prédictions théoriques d'environ 8% en poids d'espèces de Ni dans le matériau calciné, ce qui signifie que la quantité précise de Ni déposée sur la surface d'électrode est d'environ 0,1 mg cm⁻².

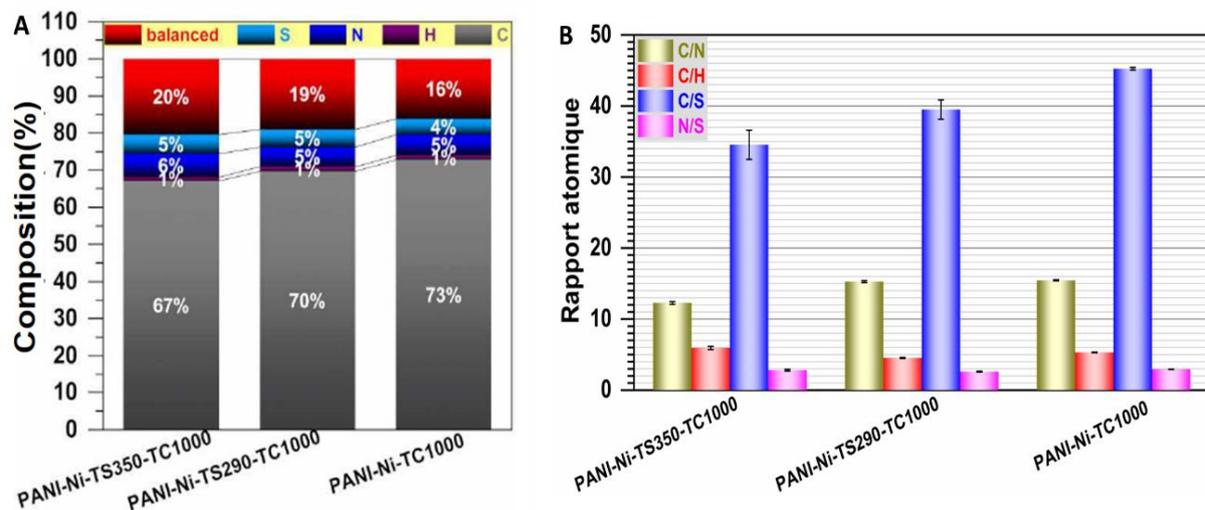


Figure 9 : Résultats de l'analyse CHNS : Composition (% en poids) et les rapports atomiques des différents éléments C, N, S et H pour PANI-Ni-TS290-TC1000 (290 °C), PANI-Ni-TS290-TC1000 (290 °C) et PANI-Ni -TC1000.

IV.3.2.5 Étude par Spectroscopie Raman

La microspectrométrie Raman est l'une des méthodes utilisées pour identifier les phases constitutives d'un matériau hétérogène et pour estimer leur degré de désordre et leur orientation (texture).

Les analyses par spectroscopie Raman ont été effectuées sur des échantillons sous forme de poudre pour les matériaux à base de la polyaniline pré-traités thermiquement sous différentes températures (250, 290 et 350°C) sous air ambiant suivie d'une calcination à 1000 °C sous N₂, afin d'obtenir des informations supplémentaires sur la nature des espèces en carbone qui se trouvent dans et/ou sur la surface de ces matériaux.

La **Figure 10** présente les spectres Raman pour les différents matériaux obtenus. La **Figure 10B** montre un exemple de la spectroscopie Raman ajustée du PANI-Ni-TS290-TC1000 pour en retirer les données fondamentales qui sont rapportées dans le **Tableau 2**. On observe la présence de quatre pics caractéristiques. La bande entre 1589-1594 cm⁻¹ est attribuée au mode-G, correspondant à la symétrie E_{2g}, qui fournit des informations sur la vibration dans le plan des atomes de carbone liés sp² (vibrations d'étirement C=C) [221-224]. La bande qui apparaît dans la plage 1311-1331 cm⁻¹, appelée bande D (symétrie A_{1g}), résulte de la décomposition de la symétrie pour les atomes de carbone situés au bord des feuilles de graphite ou des défauts proches du réseau de graphène [157, 221, 225, 226].

Un décalage Raman pour la bande G est presque le même pour les différents matériaux, par contre une légère différence pour la bande D est observée, ce qui indique des différences notables au niveau des atomes de carbone situés au bord des feuilles de graphite. La phase amorphe sp² de carbone apparaît à environ 1480 cm⁻¹ entre les bandes G et D [222-224], et la bande à environ 1165 cm⁻¹ est attribuée et la phase riche en sp³ [227].

Le degré de graphitisation (A_D/A_G) permet de mesurer la taille des cristallites dans le plan (L_a) [156, 157] pour les différents matériaux, en utilisant la formule suivante :

$$L_a(nm) = (2.4 \times 10^{-10}) \lambda^4 \left(\frac{A_D}{A_G} \right)^{-1} \quad \text{Eq. (1)}$$

Où λ est la longueur d'onde du laser en (nm), A_D est la surface de la bande D et A_G est la surface de la bande G.

La taille de cristallite dans le plan diminue légèrement à mesure que la température de stabilisation augmente de $L_a = 15,8$ nm pour le PANI-Ni-TS250-TC1000 à 14,6 nm pour le

PANI-Ni-TS350-TC1000. Nous remarquons aussi un décalage des bandes G et D vers les valeurs les plus élevées avec l'augmentation de la température de stabilisation de 250 à 350 °C. Ces observations mettent en évidence l'effet de la température de stabilisation comme un premier pas vers la formation d'une nouvelle structure à partir de PANI ou PANI-Ni.

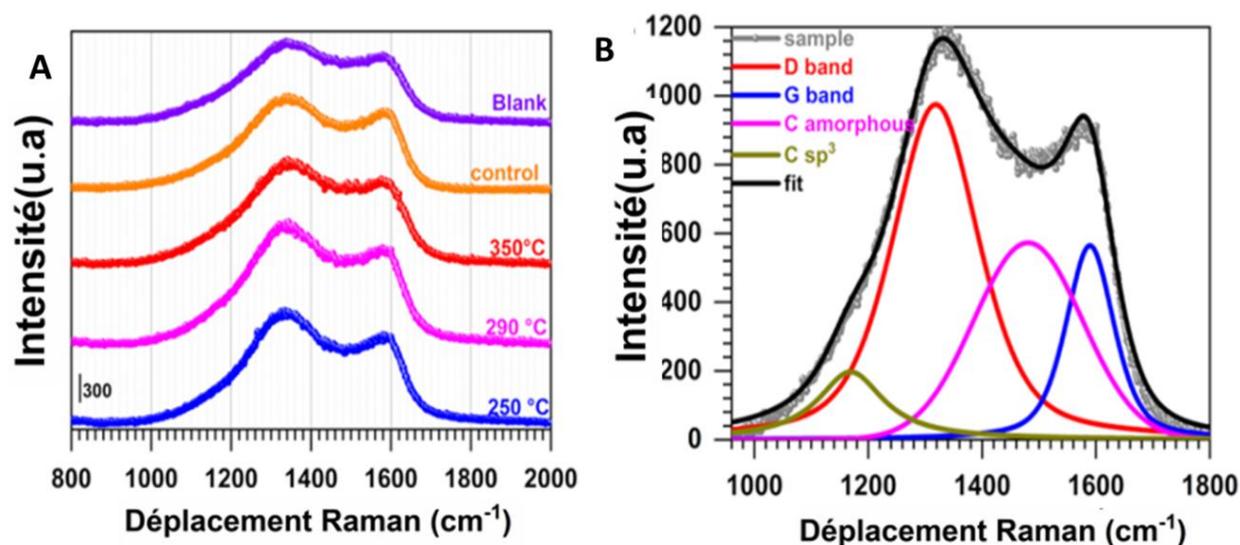


Figure 10 : (A) Spectroscopie Raman du PANI-Ni-TS250-TC1000 (250 °C), PANI-Ni-TS290-TC1000 (290 °C), PANI-Ni-TS350-TC1000 (350 °C), PANI-Ni-TC1000 (control) et PANI-TS350-TC1000 (Blank). (B) Spectroscopie Raman intégrée du PANI-Ni-TS290-TC1000.

Tableau 3 : Données de l'analyse Raman du PANI-Ni traité thermiquement.

Échantillons		Bande D		Bande G		A_D/A_G	L_a (nm)
		ν_G (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)	ν_D (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)		
Ni(+II)] = 23 mM	PANI-Ni-TS250-TC1000-2h	1311	185	1589	100	2.9	15.8
	PANI-Ni-TS290-TC1000-2h	1318	180	1589	100	3.0	14.9
	PANI-Ni-TS350-TC1000-2h	1330	185	1594	100	3.1	14.6
	PANI-Ni-TC1000-2h	1329	195	1592	97	3.1	14.8
Ni(+II)] = 0 mM	PANI-TS350-TC1000-2h	1331	230	1591	115	3.3	13.9

IV.3.2.6 Analyse morphologique par MEB.

Nous avons ensuite effectué une analyse microscopique par MEB sur des matériaux représentatifs en poudre afin de déterminer si l'étape de stabilisation thermique peut influencer la morphologie des matériaux à base de polyaniline, la forme et la quantité de nanoparticules formées au cours de calcination.

Les images MEB de PANI-Ni, PANI-Ni-TS290, PANI-Ni-TS290-TC1000 et PANI-Ni-TC1000 sont présentées sur la **Figure 11**. On peut clairement constater l'absence de traces métalliques de particules de nickel ou de complexe Ni_3S_2 pour le matériau brut (PANI-Ni) et le PANI-Ni-TS290 stabilisé à 290 °C sous air pendant 2h. Cela confirme les résultats précédents obtenus par DRX où le nickel était à l'état de sulfate ($\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). L'augmentation de la température à 1000 °C permet la génération de nanoparticules à base de Ni et la formation d'un réseau carboné.

La température de stabilisation joue un rôle très important pour la génération de nanoparticules métalliques, puisqu'une quantité plus importante de métal est présente pour PANI-Ni-TS290-TC1000 par rapport à celui calciné directement sans stabilisation (PANI-Ni-TC1000).

Le traitement thermique du composite PANI-Ni conduit également à une augmentation de la porosité des matériaux, due d'une part à la création de réseaux nanostructurés de carbone dopés à l'azote, soufre et nickel, à l'élimination d'une quantité importante de carbone et d'autres éléments comme le chlore, et d'autre part, à la génération de nanoparticules et leur incorporation entre les chaînes moléculaires. Cela a été confirmé par une nette augmentation de la surface spécifique mesurée par l'adsorption/désorption de N_2 de $4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ à $302 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour PANI-Ni et PANI-Ni-TS290-TC1000, respectivement.

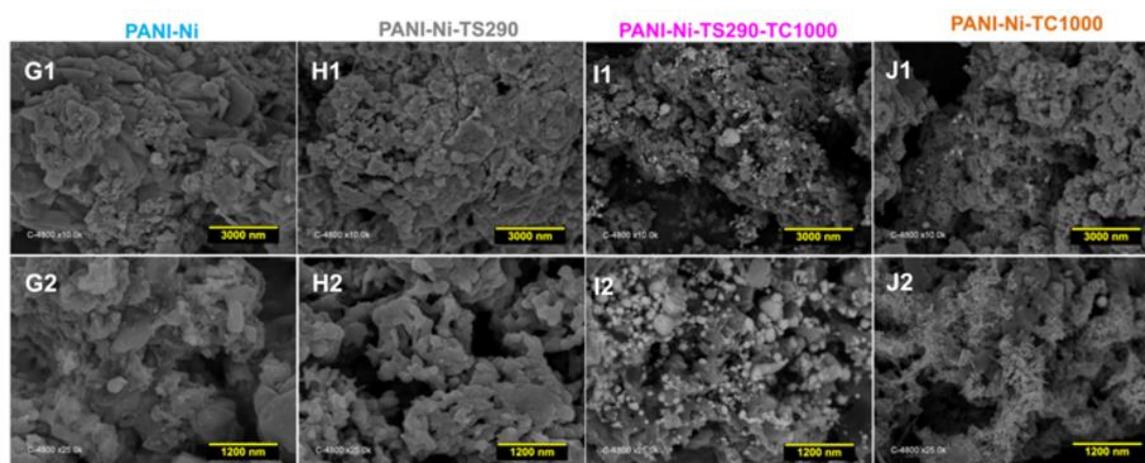


Figure 11 : Images MEB de PANI et du PANI-Ni (0.023 M $\text{Ni}^{(+II)}$) traités et non traités thermiquement.

IV.3.2.7 Analyse élémentaire EDX

Nous avons procédé à une analyse élémentaire EDX afin d'étudier la répartition des différents éléments C, N, S, O et Ni au cours des différentes étapes de traitement thermique. La **Figure 12** montre les cartographies et les images MEB correspondantes obtenues par EDX. Les résultats montrent que tous les éléments sont répartis de manière homogène pour le matériau de base et lorsque le matériau n'a subi qu'une stabilisation thermique à 290 °C sans calcination à une température élevée (1000 °C) (**Figure 12A-B**).

Il est important de noter que la cartographie du PANI-Ni-TS290-TC1000 et PANI-Ni-TC1000 se caractérise par un chevauchement des signaux de Ni et S, confirmant la formation de composés nickel-soufre (NiS, Ni₃S₂) (**Figure 12C-D**), comme déterminé précédemment par la diffraction de rayons X (DRX). Pour ces matériaux, l'absence de chevauchement des signaux Ni et O permet d'exclure complètement la probabilité de présence d'oxydes de nickel, tels que l'hydroxyde ou l'oxyhydroxyde de nickel.

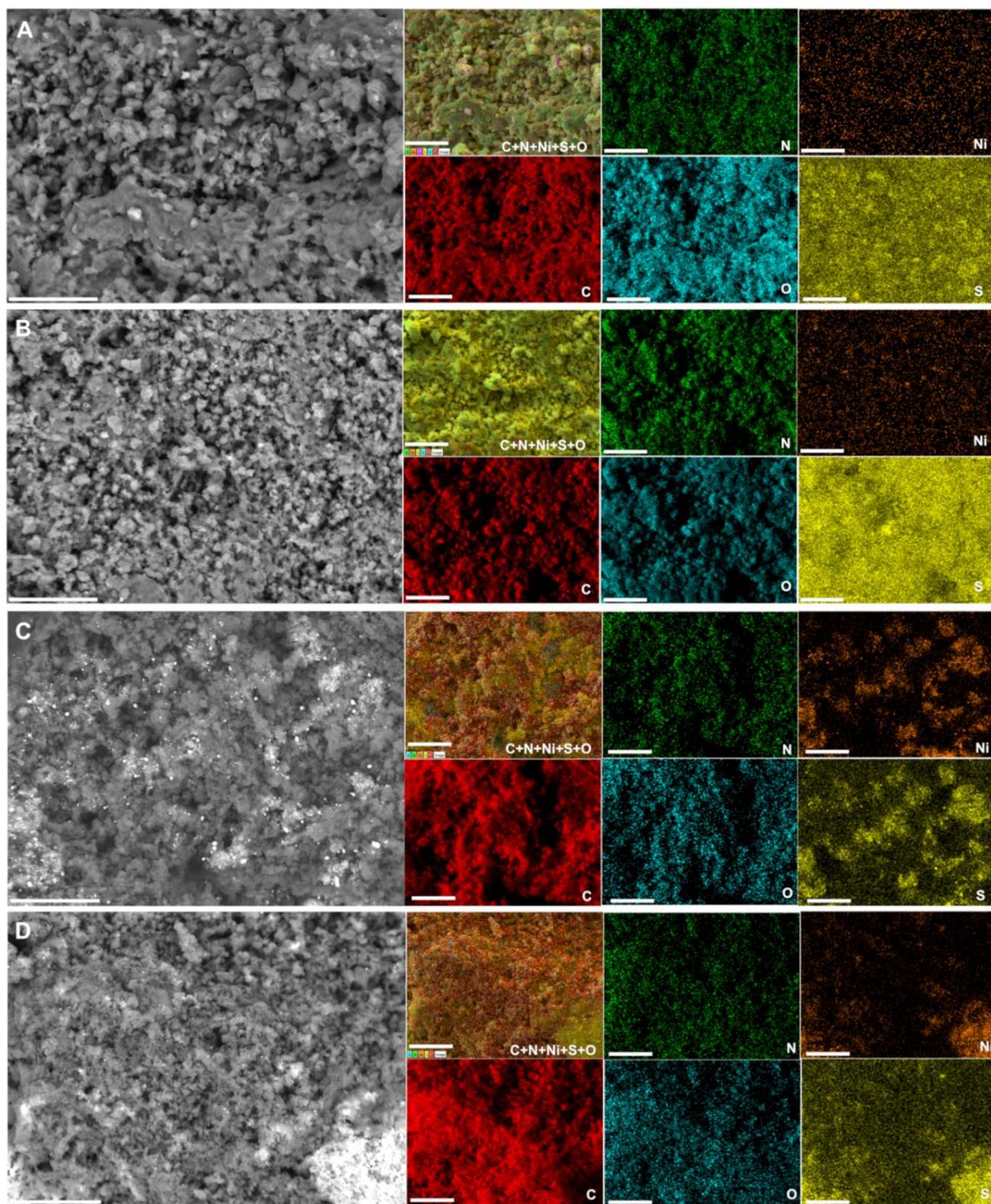


Figure 12 : Images MEB et cartographies EDX correspondantes de : (A) PANI-Ni, (B) PANI-Ni-TS290, (C) PANI-Ni-TS290-TC1000 et (D) PANI-Ni-TC1000. Barre d'échelle = 25 μm .

Les données quantitatives concernant les rapports atomiques (**Figure 13**) montrent que le rapport atomique expérimental Ni/S est d'environ 1,5, confirmant ainsi la formation de la phase Ni₃S₂. Les résultats montrent également l'élimination complète du chlore pour tous les matériaux calcinés à 1000°C, le chlore est libéré sous forme de gaz chlorhydrique (HCl).

En outre, la concentration de sel métallique utilisée dans la synthèse de la matière première s'est avéré très faible pour obtenir une morphologie et une forme bien définies de particules Ni₃S₂, et pour fournir une explication raisonnable. Cependant, nous avons émis l'hypothèse que le mécanisme vapeur-liquide-solide (VLS) pourrait expliquer la formation de nanoparticules à base de Ni.

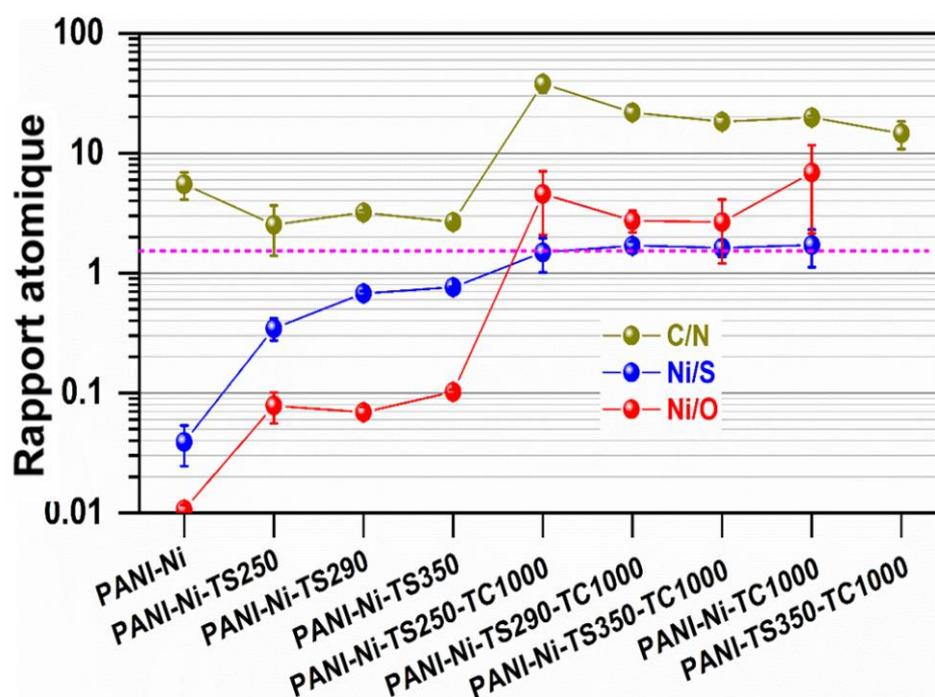


Figure 13 : Rapport atomique des éléments C, N, S et Ni à partir des résultats de l'analyse EDX, la ligne pointillée représente le rapport atomique théorique Ni/S = 1,5.

IV.4 Effet de la concentration du sel métallique (Ni(NO₃)₂)

Pour obtenir une performance catalytique élevée et faire une comparaison avec la littérature existante, une concentration plus élevée de Ni(+II) (0,165 M) a été utilisée pour la synthèse de matière première (PANI-Ni). Une étude comparative des deux concentrations en Ni(+II) est présentée sur la **Figure 14**. Selon les voltammogrammes cycliques du PANI-Ni-ST350-TC1000-2h synthétisés avec 0.023M et 0.165M en Ni (+II), la densité du courant de pics d'oxydation et de réduction (NiO (OH) / Ni (OH)₂) est 2 fois plus élevée, et met en évidence

l'augmentation de l'ECSA de 150 à 400 cm^2 et la charge Q de 4.44 à 6.087 mC en augmentant la concentration en $\text{Ni}^{(+II)}$ de 0.023 à 0.165M et donc une amélioration des performances catalytiques vis à vis la réaction de dégagement de l'hydrogène.

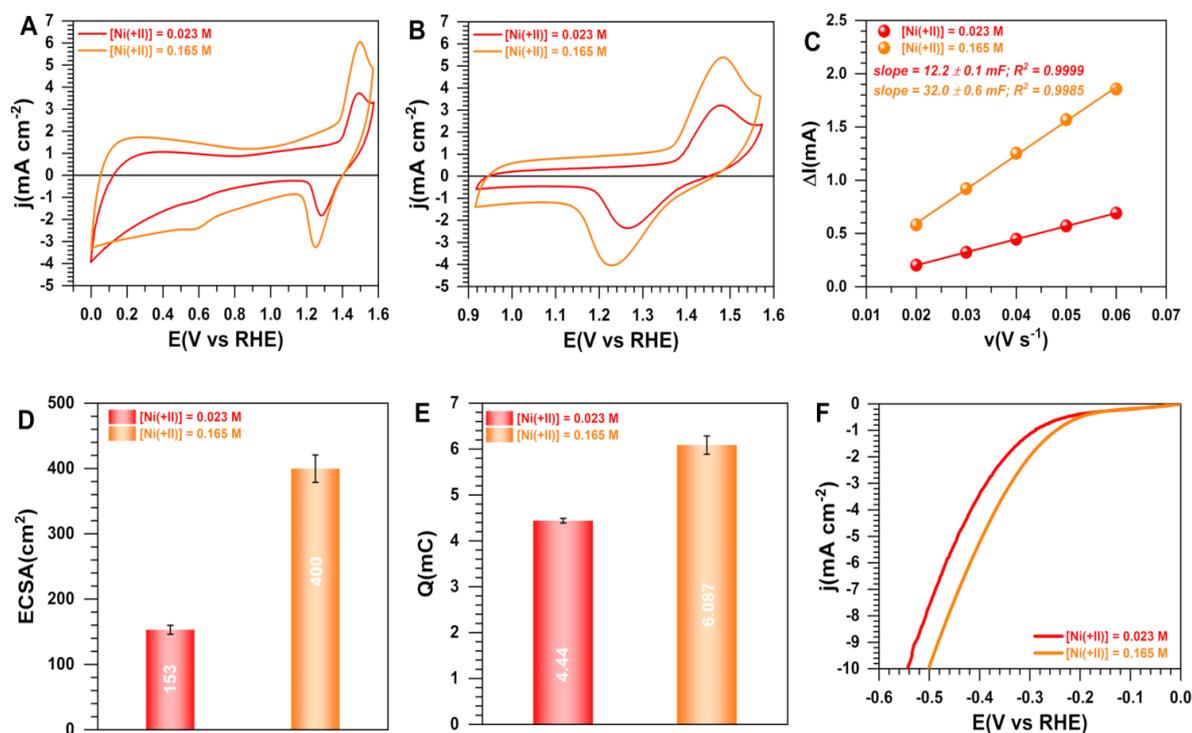


Figure 14 : (A) CVs enregistrées à 50 mV s^{-1} entre 0 et 1.58 V vs. RHE. (B) CVs enregistrées à 50 mV s^{-1} entre 0.92 et 1.58 V vs. RHE, (C) $\Delta I = f(v)$; $\Delta I = I_a - I_c$, (D) ECSA. (E) Charge électrique d'échange (Q), (F) Courbes de polarisation HER enregistrées à 5 mV s^{-1} dans 0.1 M KOH pour le PANI-Ni-TS350-TC1000-2h synthétisé avec 0.023 et 0.165 M en $\text{Ni}^{(+II)}$.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons optimisé la méthode de récupération des produits synthétiques, où nous avons comparé entre la filtration sous vide et le rotavap, les résultats montrent que le rendement en cas d'utilisation du rotavap est trois fois plus élevé par rapport à la filtration sous vide. La méthode rotavap nous permet de récupérer tous les ions nickel. Les performances électrochimiques augmentent avec le volume d'encre catalytique, le volume optimal est de 160 μL .

La température de stabilisation joue un rôle important pour la génération de nanoparticules métalliques, trois températures à savoir 250, 290 et 350 $^{\circ}\text{C}$, la température 350 $^{\circ}\text{C}$ est la température optimale.

Chapitre V :

Effet de la durée et la température de calcination sur les propriétés physico-chimiques et électrochimiques de polyaniline-nickel

V.1 Effet de la durée de calcination

Introduction : La discussion précédente montre que nous avons réussi à contrôler étroitement la formation de la phase Ni_3S_2 dans les réseaux carbone-azote-soufre-nickel à partir d'un traitement thermique à hautes températures du PANI-Ni.

En se basant sur des résultats obtenus par différentes analyses de caractérisation, soit électrochimiques ou physico-chimiques, la température de stabilisation (TS) de 350 °C s'est avérée optimale et sera utilisé pour le prétraitement thermique des matériaux avant calcination pour les études suivantes.

On s'est ensuite interrogé sur le fait de savoir si la durée de l'étape de calcination, qui conduit à la formation de nouveaux matériaux, pouvait être un facteur important. Pour éclaircir ce point, nous avons ensuite mené une série d'études systématiques pour évaluer l'impact du temps de calcination (TC) sur les propriétés physico-chimiques et en particulier sur les performances électrochimiques des matériaux obtenus après différentes durées de calcination. Dans cette démarche, une matière première de PANI-Ni (0,165M (^{+II})) a été prétraitée à 350 °C sous air pendant 2 heures, puis calcinée à 1000 °C sous atmosphère inerte (N_2) pendant des différentes durées, à savoir 2 , 6 et 12 heures.

V.1.1 Caractérisations électrochimiques

Les **Figures 1A-F** présentent les VCs, l'évaluation de l'ECSA et de la charge (Q) de PANI-Ni et de PANI-Ni-TS350 calcinés à 1000 °C pendant 2, 6, et 12h. Les données étendues pour le calcul de l'ECSA et la charge (Q) sont présentées sur la **Figure 5. A2**.

Les profils des CV sont similaires à ceux obtenus avec une quantité plus faible de nickel présent dans le matériau de départ (0,023M), qui présente un processus d'oxydoréduction ($\text{NiO}(\text{OH}) / \text{Ni}(\text{OH})_2$). L'absence de ce processus redox pour une électrode de tissu en carbone vierge est bien notée. D'autre part, une augmentation significative des densités de courant a été observée en augmentant le temps de calcination de 2h à 6h, ce qui est dû probablement à la formation d'une quantité plus importante de particules métalliques et l'élimination plus importante de carbone, favorisant la formation de réseaux carbonés. En augmentant le temps de calcination à 12 heures, la densité de courant est réduite.

Selon la figure 15 C-D, le matériau obtenu par calcination thermique pendant 6 heures (PANI-Ni-TS350-TC1000-TC6h) possède un grand nombre de sites actifs ($C_{dl} = 35 \pm 1$ mF, $ECSA = 436 \pm 21$ cm², $Q = 15 \pm 0.16$ mC) par rapport au PANI-Ni-TS350-TC1000-TC2h ($C_{dl} = 32 \pm 1$ mF, $ECSA = 400 \pm 27$ cm², $Q = 6,09 \pm 0,20$ mC) et ($C_{dl} = 27 \pm 1$ mF, $ECSA = 335 \pm 9$ cm², $4,04 \pm 0,21$ mC) pour le PANI-Ni-TS350-TC1000-TC12h.

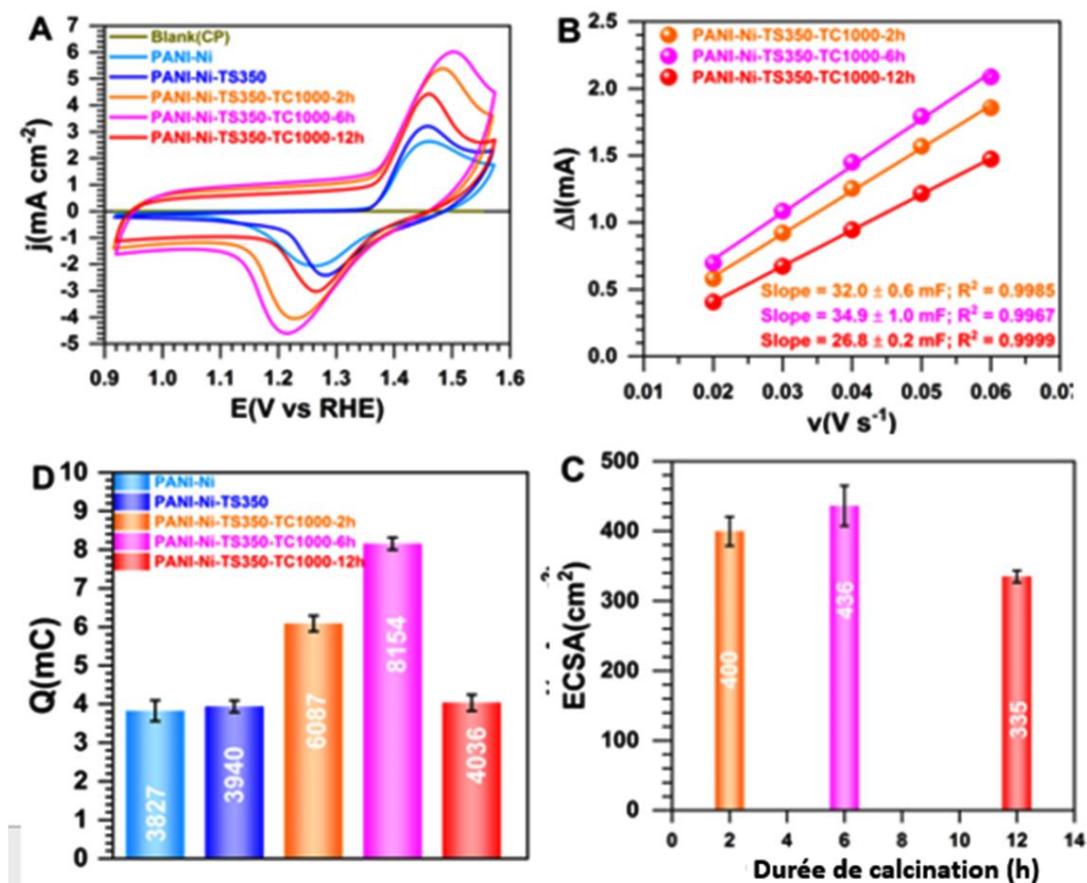


Figure 1 : (A) CVs enregistrées à 50 mV s⁻¹ entre 0.92 et 1.58 V vs. RHE dans 0.1M KOH. (B) $\Delta I = f(v)$; $\Delta I = I_a - I_c$. (C) ECSA en fonction de la durée de calcination. (D) la charge (Q) du processus faradique du pic de réduction de NiO(OH).

L'activité électrocatalytique des électrodes fabriquées en tant que matériaux bifonctionnels a été évaluée par rapport à HER et OER dans l'électrolyte 0,1 M KOH par LSV (**Figure 2A-B**). Les performances électrocatalytiques vis-à-vis de HER et OER suivent la même tendance, une augmentation de l'activité catalytique en stabilisant le matériau brut (PANI-Ni) à 350 °C sous air et pour ceux stabilisés et suivis d'une calcination à 1000 °C pendant 2, 6 et 12h a été remarqué. L'activité électrocatalytique est affectée par le temps de calcination et le PANI-Ni-TS350-TC1000-6h est le plus efficace. La diminution du nombre de sites actifs (quantifiés par

Cdl, ECSA et Q) ainsi que la performance par rapport à HER et OER lorsque le matériau est exposé à une durée plus longue (12h) pourrait s'expliquer par le frittage des particules et la détérioration des réseaux carbone-azote-nickel-soufre formés.

En conclusion, la caractérisation électrochimique par CV et LSV a mis en évidence l'effet de la durée de la calcination sur les performances électrochimiques de PANI-Ni-ST350-TC1000. Une durée de 6 h semble être le temps de calcination optimal pour aboutir un matériau avec des propriétés électrochimiques désirées, ce paramètre sera fixé pour les prochaines étapes.

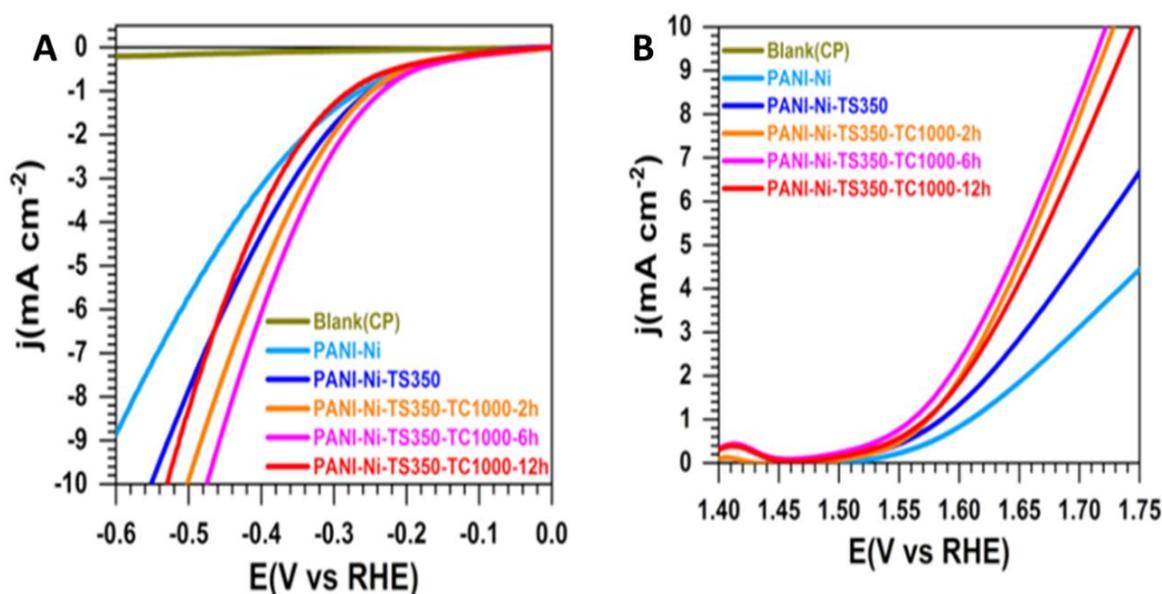


Figure 2 : Courbes de polarisation de (A) HER et (B) OER non corrigées par l'iR, enregistrées à 5 mV s⁻¹ dans 0.1M KOH pour PANI-Ni-ST350 calciné pour différentes durées (2, 6 et 12 h).

V.2.2 Caractérisations physico-chimiques

V.2.2.1 Analyse thermique ATG-DSC

Le comportement thermique de matériaux traités et non-traités thermiquement a été évalué par ATG-DSC (**Figure 3**). Les thermogrammes ATG-DSC enregistrées pour les matériaux synthétisés avec une concentration de 0,165M en Ni(+II) sont similaires à celles obtenues avec 0,023M en Ni(+II). Le PANI sans traitement thermique montre une perte de masse plus importante qui correspond à l'élimination des traces d'eau, à l'exclusion du chlore et des petits fragments moléculaires et enfin à la dégradation de la chaîne principale. L'incorporation d'un sel métallique Ni(NO₃)₂ dans la matrice PANI améliore sa stabilité thermique avec moins de perte de masse. Une diminution de la perte de masse a été constatée en augmentant la

concentration en Ni(+II) de 0,023M à 0,156 M, ce qui reflète l'effet des ions Ni(+II) sur le comportement thermique des matériaux. Le prétraitement thermique à une température de 350°C contribue à une nette amélioration de la stabilité thermique du PANI-Ni, car la plupart des impuretés ont été éliminées lors du prétraitement à 350 °C et de la réticulation du matériau. Après calcination à 1000 °C pendant différentes durée (2, 6 et 12h), les thermogrammes (ATG) présentent une légère perte de masse au-dessous de 300 °C qui est attribuée à l'élimination des traces d'humidité adsorbées lors de l'exposition du matériau à l'air libre. Par contre, aucune perte de poids ne se produit au-dessus de 300 °C, cela est cohérent avec l'hypothèse selon laquelle la seule perte de masse observée d'environ de 8% proviendrait de l'eau absorbée et de l'oxydation de la surface une fois laissée à l'air libre. Tous les matériaux calcinés montrent une excellente stabilité thermique dans le domaine de l'analyse (jusqu'à 500 °C).

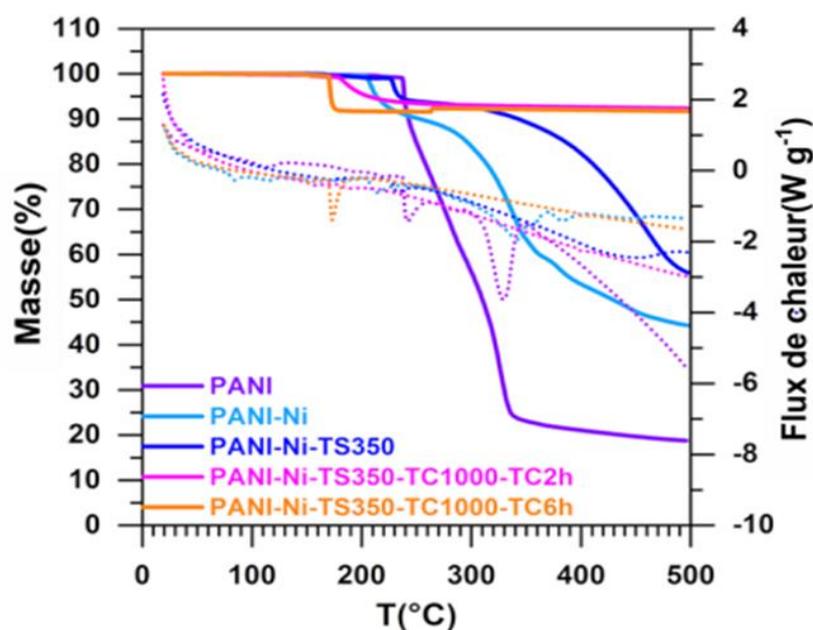


Figure 3 : Thermogrammes ATG-DSC à 5 °C min⁻¹ et débit d'air 100 ml min⁻¹ PANI et PANI-Ni (0.156 M Ni(+II)) traités et non traités thermiquement.

V.2.2.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La **Figure 4** présente les diagrammes de rayons X des matériaux à base du PANI-Ni prétraités thermiquement à 350°C suivie d'une calcination à 1000 °C pendant différentes durées de calcination. Comme il a été déjà discuté auparavant, le composé Ni₃S₂ (JCPDS n ° 44-1418) peut être clairement indexé, ainsi que les petits pics en dessous de 30 ° appartenant à d'autres phases du NiS. De plus, tous les pics caractéristiques sont plus intenses pour le PANI-Ni-TS350-TC1000-6h, cela peut être expliqué par la formation d'une quantité plus importante de

complexe Ni_3S_2 et de nanoparticules de nickel (Ni), qui justifie la bonne performance électrochimique de ce matériau.

De nouveaux pics de diffraction distincts apparaissent à $2\theta = 51,8^\circ$, et $76,4^\circ$ dans les spectres DRX des échantillons calcinés qui peuvent être attribués à (200) et (220) des plans cristallins de la phase cubique à faces centrées de Ni (JCPDS n° 04-0850). Cela pourrait signifier que le pic à $2\theta = 44,4^\circ$ initialement attribué au (202) du Ni_3S_2 (JCPDS n° 44-1418) pourrait également inclure la contribution du (111) du plan cristallin du Ni (JCPDS n° 04-0850), qui devrait apparaître à environ $44,3^\circ$. Une explication possible pourrait être la sulfuration incomplète des nanoparticules de Ni, due à une protection potentielle par des couches de polyaniline qui empêchent la pénétration des ions de soufre au cœur de matériau.

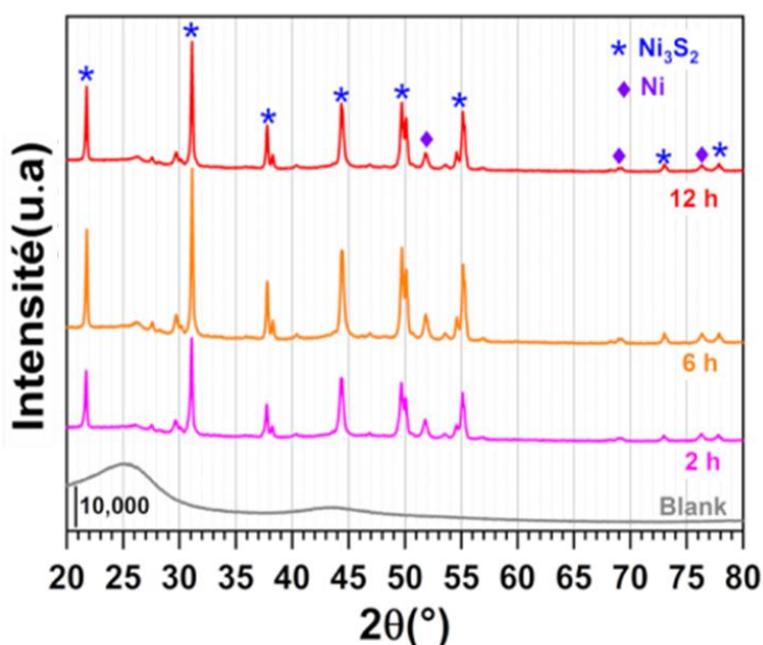


Figure 4 : Diffraction des rayons X du PANI-Ni (0.156 M $\text{Ni}^{(+II)}$) calcinés à 1000°C sous N_2 pendant 2h, 6h et 12h.

V.2.2.3 Analyse texturale par BET

L'effet de la durée de calcination sur la porosité des matériaux a été examiné. La **Figure 5** illustre les isothermes d'adsorption-désorption d'azote liquide (N_2) du PANI-Ni (0.156 M $\text{Ni}^{(+II)}$) calciné à 1000°C pendant différentes durées. Les profils des isothermes sont du type IV, caractérisés par une boucle d'hystérésis à une pression relative (P/P^0) plus élevée pour tous les échantions étudiés. Quantitativement, pour les durées de calcination de 2, 6 et 12 h, les surfaces spécifiques mesurées par BET sont $S_{\text{BET}} = 190, 210$ et $215 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivement. Les

valeurs de R_{BJH} sont d'environ 16, 14 et 13 nm, tandis que le volume total des pores est $V_{tot}(\text{cm}^3 \text{g}^{-1}) = 0.170, 0.168$ et 0.154 , ce qui indique le caractère mésoporeux pour tous les matériaux étudiés, puisque $V_{micro} = 0,025-0,001 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$. On constate également une augmentation de la porosité de matériaux en fonction de la durée de calcination.

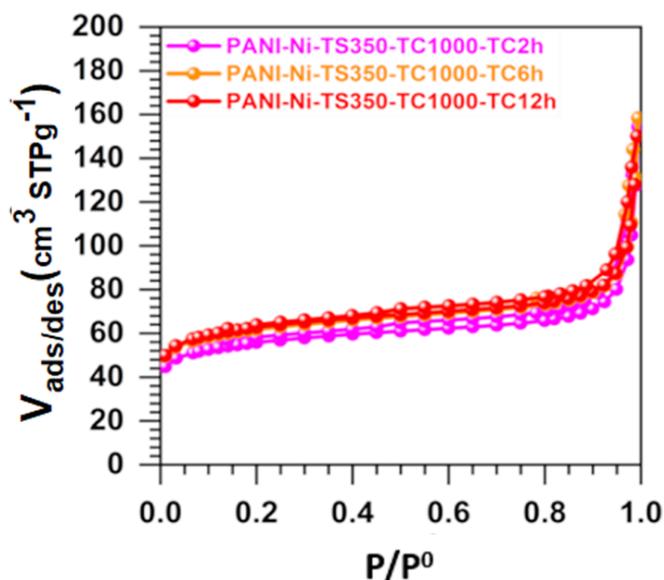


Figure 5 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote liquide (N_2) du PANI-Ni (0.165 M $\text{Ni}^{(II)}$) calciné à 1000 °C sous N_2 pendant 2h, 6h et 12h.

V.2.2.4 Analyse élémentaire CNHS

La **Figure 6** présente les résultats de l'analyse élémentaire CHNS en termes de % en poids et les rapports atomiques de différents éléments (C/N, C/H, C/S et N/S). Le **Tableau 5. A2** rassemble les données étendues de l'analyse CNHS. D'après ces résultats, aucun changement significatif de la teneur en soufre n'apparaît pour l'ensemble des matériaux à base de Ni (10-12 % en poids de S), en revanche, l'augmentation de la durée de calcination entraîne une diminution de la quantité d'azote pour les échantillons traités thermiquement : PANI-Ni-TS350 ($10,8 \pm 0,2$ % en poids) > PANI-Ni-TS350-TC1000-TC2h ($3,0 \pm 0,1$ % en poids) > PANI-Ni-TS350-TC1000-TC6h ($2,4 \pm 0,1$ % en poids) \approx PANI-Ni-TS350-TC1000-TC12h ($2,5 \pm 0,1$ % en poids). Cela peut s'expliquer par un couplage de soufre (S) avec le nickel (Ni) qui n'est pas le cas pour l'azote (N), tandis que, l'échantillon de PANI stabilisé à 350 °C sous air pendant 2h suivie d'une calcination à 900 °C sous N_2 pendant 6h ne contient que $1,6 \pm 0,1$ % en poids de S. Donc, la présence de Ni pourrait catalyser l'élimination de N pendant la cyclisation, cette hypothèse est confirmée par la présence de $8,1 \pm 0,1$ % en poids en N pour le PANI-TS350-TC900-TC6h.

Comme prévu, d'après les résultats de la diffraction des rayons X, la présence de S dans le composé final dépend de la présence de Ni. Pour les matériaux calcinés à base de Ni, la quantité équilibrée est de 36-37 % en poids, dont 3-7 % en poids de l'oxygène. La teneur finale en nickel déterminée est d'environ 30 % en poids, ce qui confirme l'attente théorique, avec la formation de composés à base de nickel (Ni) et le soufre (S), soit Ni₃S₂ le plus majoritaire et NiS et le nickel (Ni) sont les moins présents.

Tableau 1 : Quantité de l'oxygène mesurée par l'analyse O des matériaux préparés

Échantillon		O (% en poids)	
		Moyen	Ecarte type (%)
[Ni(+II)] = 23 mM	PANI-Ni-TS350-TC1000	5.5	0.2
	PANI-Ni-TC1000	7.1	0.4
[Ni(+II)] = 165 mM	PANI-Ni-TS350-TC1000-2h	2.9	0.1
	PANI-Ni-TS350-TC1000-6h	4.7	0.5
[Ni(+II)] = 0 mM	PANI-TS350-TC900-6h	5.2	0.2

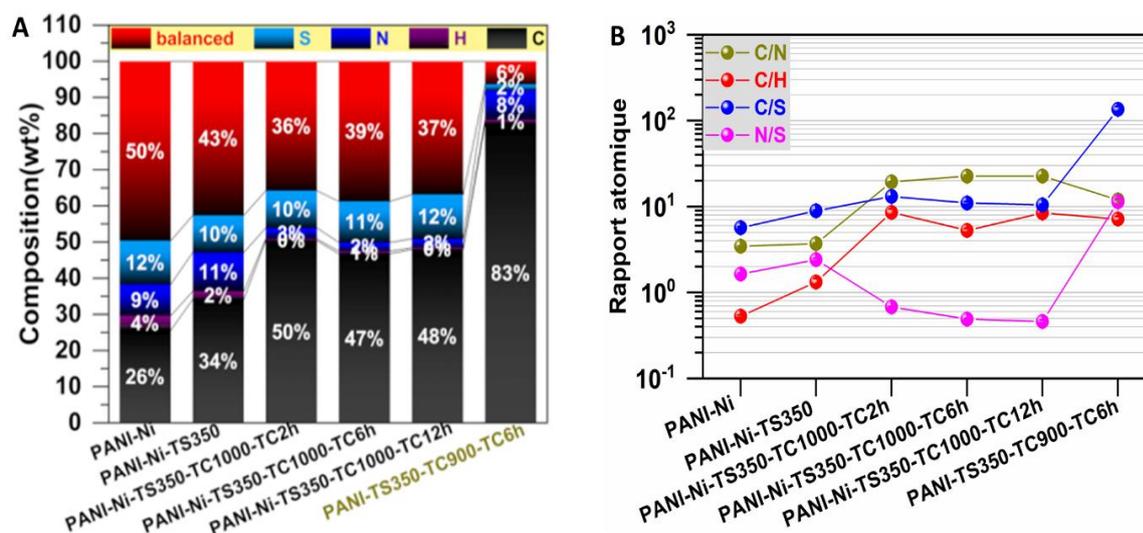


Figure 6 : Résultats de l'analyse CHNS : (A) Composition (% en poids) des différents éléments et (B) rapport atomique (C/N, C/H, C/S et N/S) de PANI et PANI-Ni (0.165 M Ni(+II)) traités et non traités thermiquement.

V.2.2.5 Étude par Spectroscopie Raman

Les **Figures 7(A-C)** présente les spectres Raman pour les trois durées de calcination de 2, 6 et 12 h et le **Tableau 2** regroupe les données extraites. Tous les spectres exhibent les mêmes bandes caractéristiques, comme nous l'avons déjà discuté dans la section précédente.

Qualitativement, la fraction de la phase amorphe sp^2 du carbone apparaissant à environ 1480 cm^{-1} entre les bandes G et D est particulièrement élevée pour les matériaux obtenus par calcination à 1000 °C pendant une durée plus de 2 heures, ce qui signifie que la durée affecte la graphitisation. Il était également intéressant de noter que la valeur optimale de rapport A_D/A_G et donc la taille des cristallites dans le plan (L_a) est plus élevée pour le matériau PANI-Ni-TS350-TC1000-TC6h. Cela suggère que 6 heures est le temps optimal pour obtenir le maximum de réseaux carbone-azote-nickel-soufre, la calcination au-delà de 6 heures provoquant une diminution du degré de graphitisation. Ces observations sont cohérentes avec les résultats obtenus par DRX, CHNS, ainsi qu'avec les performances électrochimiques en HER et OER. On note que le degré élevé de graphitisation est l'une des raisons de la bonne activité électrochimique du PANI-Ni-TS350-TC1000-TC6h.

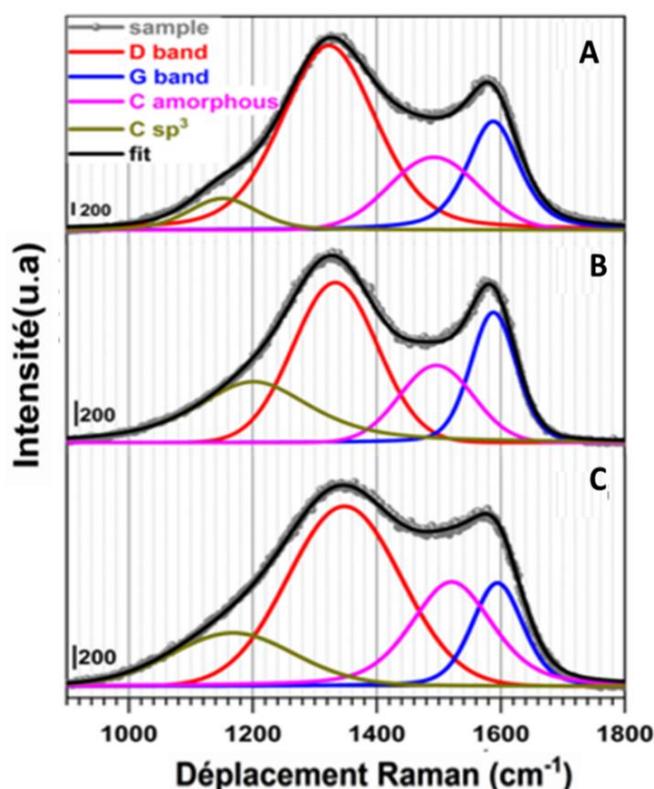


Figure 7 : Spectroscopie Raman : (A) PANI-Ni-TS350-TC1000-TC12h, (B) PANI-Ni-TS350-TC1000-TC6h et (C) PANI-Ni-TS350-TC1000-TC2h.

Tableau 2 : Données expérimentales obtenues par spectroscopie Raman des matériaux PANI-NI (0.165M Ni (+II)) stabilisés et calcinés à 1000 °C pendant différentes durées de calcination.

Échantillon		D		G		A_D/A_G	L_a (nm)
		ν_G (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	ν_G (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})		
[Ni(+II)] = 0 mM	PANI-TS350-TC1000-2h	1331	230	1591	115	3.3	13.9
[Ni(+II)] =165 mM	PANI-Ni-TS350-TC1000-2h	1348	215	1595	97	3.5	12.9
	PANI-Ni-TS350-TC1000-6h	1333	160	1588	87	2.1	21.7
	PANI-Ni-TS350-TC1000-12h	1323	180	1588	100	2.8	16.2

V.2.2.6 Analyse morphologique MEB

Une analyse microscopique approfondie a ensuite été mise en œuvre pour rendre compte de la morphologie des matériaux obtenus à chaque étape de traitement thermique et en particulier pour évaluer la taille et la forme des particules métalliques générées en fonction de la durée de calcination. Des images MEB représentatives de matériaux traités et non traités thermiquement sont présentées sur la **Figure 8**. Des images supplémentaires ont été enregistrées afin d'estimer l'homogénéité et la bonne dispersion des nanoparticules métalliques sur toute la surface de l'échantillon (**Figures 6 à 10.A2**).

PANI-Ni présente une morphologie granulaire agglomérée de faible porosité, un prétraitement thermique à 350 °C sous air pendant 2 heures permet d'améliorer sa morphologie et d'augmenter sa température ainsi que la réticulation structurelle du PANI-Ni-TS350. Par contre, il n'y a aucune formation visible de nanoparticules métalliques à base de Ni.

Après calcination à haute température (1000 °C), on observe une prédominance de cristaux microscopiques de forme conique, une observation attentive indique que la longueur de la pointe augmente considérablement avec la durée de la calcination. Ce type de morphologie pourrait s'expliquer par un mécanisme de croissance vapeur-liquide-solide (VLS), impliquant une vapeur de nickel-soufre, de sorte que la sursaturation et la nucléation à l'interface liquide-solide conduisent à une croissance cristalline axiale [228].

Les images MEB montrent une dispersion homogène de nanoparticules métalliques à base de Ni dans tout l'échantillon pour tous les matériaux. Aucune agglomération n'a été observée, ce qui justifie la grande surface active des matériaux calcinés à haute température.

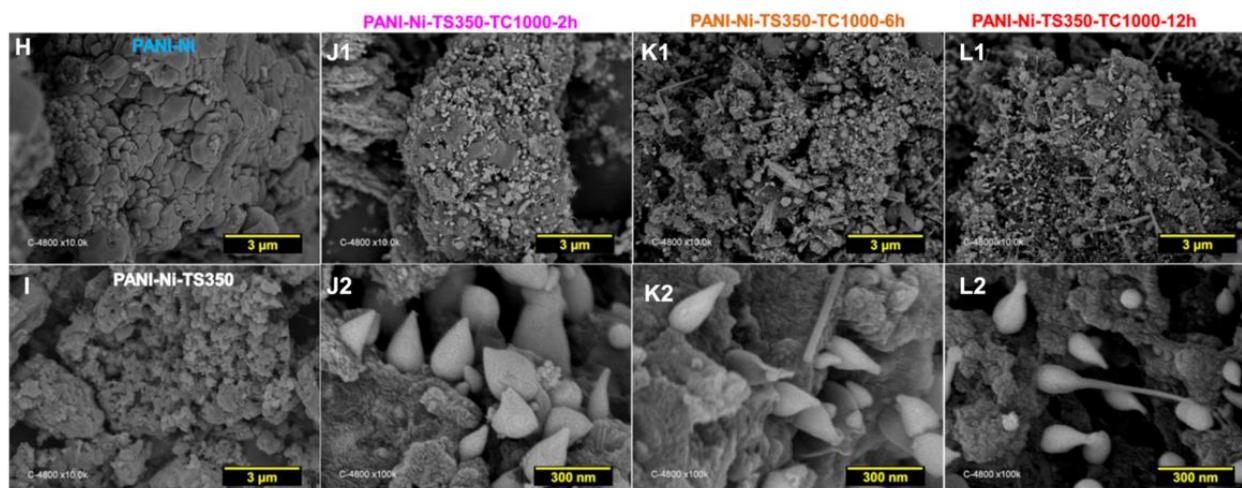


Figure 8 : Images MEB : (H) PANI-Ni, (I) PANI-Ni-TS350, (J1, J2) PANI-Ni-TS350-TC1000-TC2h, (K1, K2) PANI-Ni-TS350-TC1000-TC6h et (L1, L2) PANI-Ni-TS350-TC1000-TC12h.

V.2.2.7 Analyse élémentaire EDX

Pour connaître qualitativement la distribution des éléments d'échantillon, une analyse élémentaire par EDX a été effectuée. La **Figure 9A-B** montre la composition et le rapport atomique des éléments C, N, S, O et Ni pour les différents matériaux synthétisés.

On constate la présence de Cl environ 4 % at pour PANI-Ni et 1 % at pour PANI-Ni-TS350, alors qu'il n'y a aucune trace de chlore après calcination à 1000 °C. On note une augmentation de la teneur en azote de $10,1 \pm 0,8$ % at à $15,9 \pm 0,8$ % at en stabilisant le matériau à 350 °C sous air pendant 2h. Après calcination à 1000°C sous N₂, une diminution progressive de la quantité d'azote a été observée pour atteindre $3,1 \pm 1,0$, $2,4 \pm 0,4$ et $1,9 \pm 0,8$ % at pour le PANI-Ni-TS350-TC1000-TC2h, PANI-Ni-TS350-TC1000-TC6h et PANI-Ni-TS350-TC1000-TC12h, respectivement. L'élimination des atomes d'azote est accompagnée par un réarrangement des liaisons C-C/C=C à haute température pour donner des composés hétérocycliques azotés de N-pyridinique, N-pyrrolique et N-graphitique, qui ont été décrits dans la littérature dans le cadre de la carbonisation des polymères riches en azote [211, 229, 230]. Une étude approfondie par XPS a été menée pour mieux identifier la nature des groupements fonctionnels formés après calcination. La cartographie 2D, montre que les éléments Ni et S sont

concentrés dans les mêmes régions, et les rapports atomiques Ni/S calculés sont $1,7 \pm 0,4$ (2 h), $1,9 \pm 0,4$ (6 h) et $1,6 \pm 0,2$ (12 h) en accord avec la valeur théorique ($\text{Ni/S} = 1,5$) pour le composé métallique Ni_3S_2 . Selon ces observations le composé à base de Ni majoritairement présent dans l'échantillon est le Ni_3S_2 .

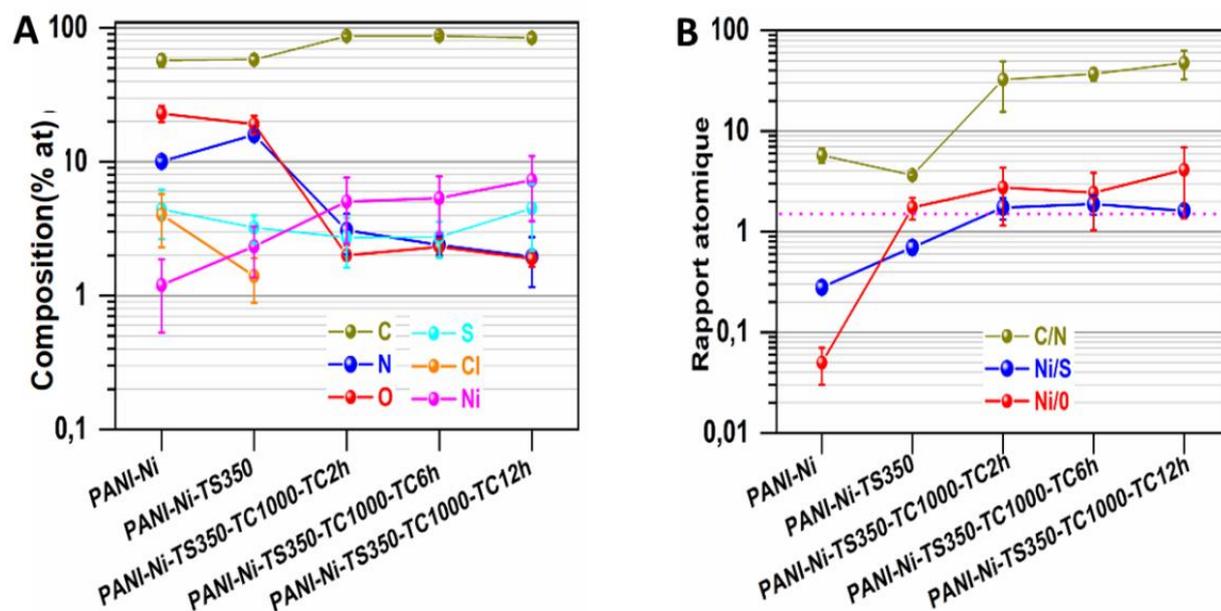


Figure 9 : Résultats de l'analyse EDX : (A) Compositions (% at) des différents éléments et (B) rapports atomiques C/N, Ni/S et Ni/O de PANI et PANI-Ni (0.165 M Ni(+II)) stabilisés et calcinés à 1000 °C pendant 2 et 6 et 12h.

De plus, la dispersion homogène des éléments O et Ni (**Figure 10**) et le rapport atomique Ni/O d'environ 3-4, permettent d'exclure l'hypothèse de la présence de composés chimiques oxygénés à base de nickel tels que l'oxyde de nickel (II) (NiO), l'oxyhydroxyde de nickel (NiO(OH)), l'oxyde de nickel (III) (Ni₃O₄) ou le dioxyde de nickel (NiO₂).

Sur la base des caractérisations physico-chimiques et électrochimiques, la durée optimale de la calcination est de 6 heures et sera utilisée dans des études ultérieures. Plus précisément, un screening de la température de calcination a ensuite été effectué pour déterminer les meilleures conditions appropriées pour aboutir un électrocatalyseur avec d'excellentes propriétés électrochimiques.

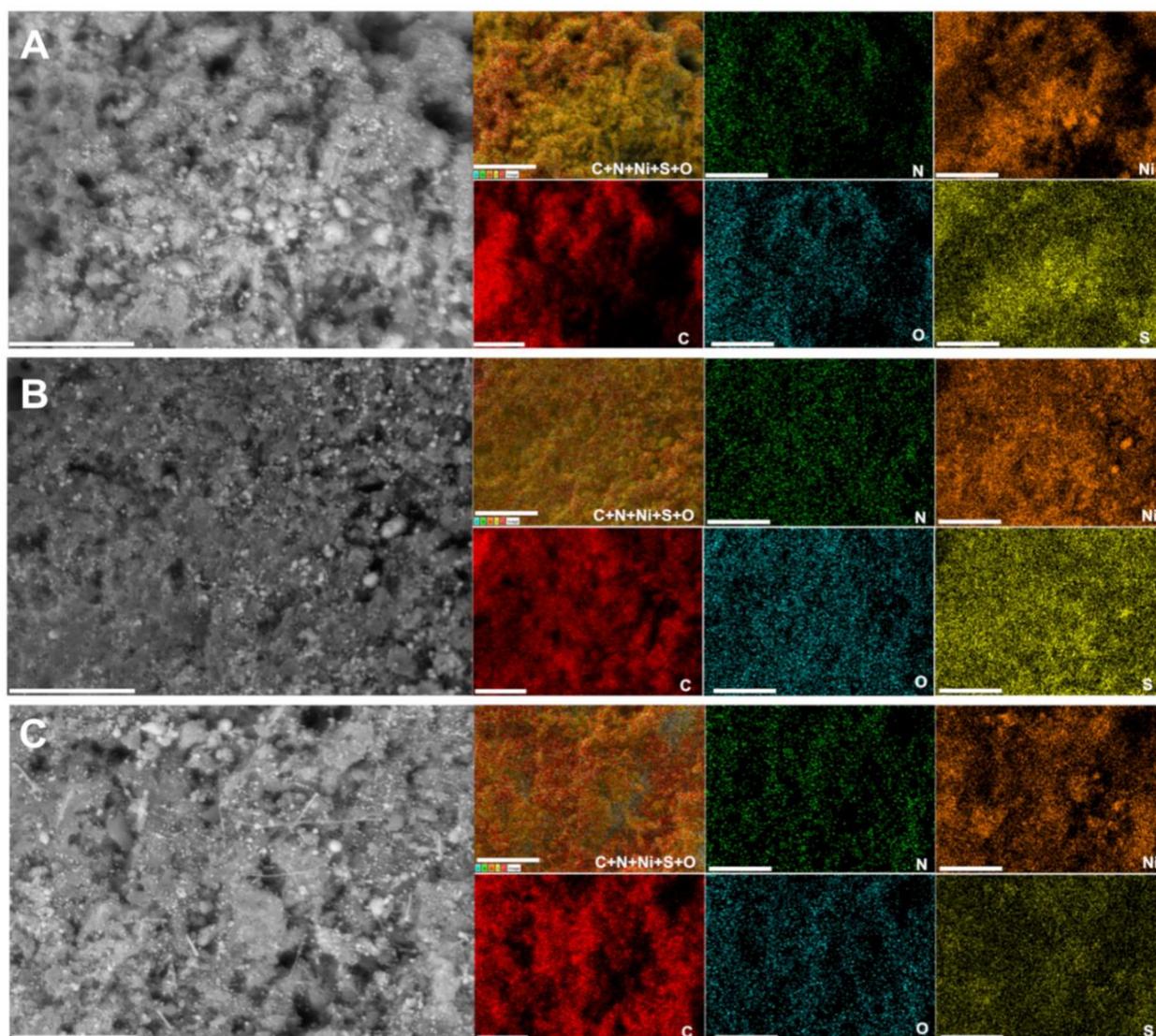


Figure 10 : Images MEB et cartographie EDX correspondante du PANI-Ni-TS350-TC1000 à différents temps de calcination, (A) 2 h, (B) 6 h et (C) 12 h. Barre d'échelle = 10 μm .

V.2 Effet de la température de la calcination

V.2.1 Caractérisation électrochimique

Deux autres températures, à savoir 800 et 900 $^{\circ}\text{C}$ en plus de 1000 $^{\circ}\text{C}$, ont été utilisées pour élucider le rôle de la température de calcination sur les propriétés électrochimiques des matériaux synthésés. La **Figure 11** illustre les voltammogrammes cycliques enregistrées à 50 mV s^{-1} entre 0.92 et 1.58 V vs. RHE, la surface active ainsi que la charge d'échange du processus faradique correspondante des matériaux calcinés à 800, 900 et 1000 $^{\circ}\text{C}$ sous atmosphère inerte (N_2) pendant 6h. Ces matériaux ont été prétraités thermiquement à 350 $^{\circ}\text{C}$ sous air pendant 2h, les données détaillées sont présentées à la **Figure 11. A2**.

Les **Figures 11C-D** ne montrent aucun changement significatif de l'ECSA lorsque la température augmente de 800 à 900 °C, ce qui est en cohérence avec leurs profils CVs dans la région capacitive entre 0,9 et 1,2V vs. RHE. En revanche, un changement drastique, dans la région faradique au cours du balayage vers les valeurs de potentiels élevées, se traduit par une augmentation majeure de la charge Q. Nous remarquons que les pics d'oxydation et de réduction sont mieux définis dans le cas de matériau issu de la calcination à 900 °C.

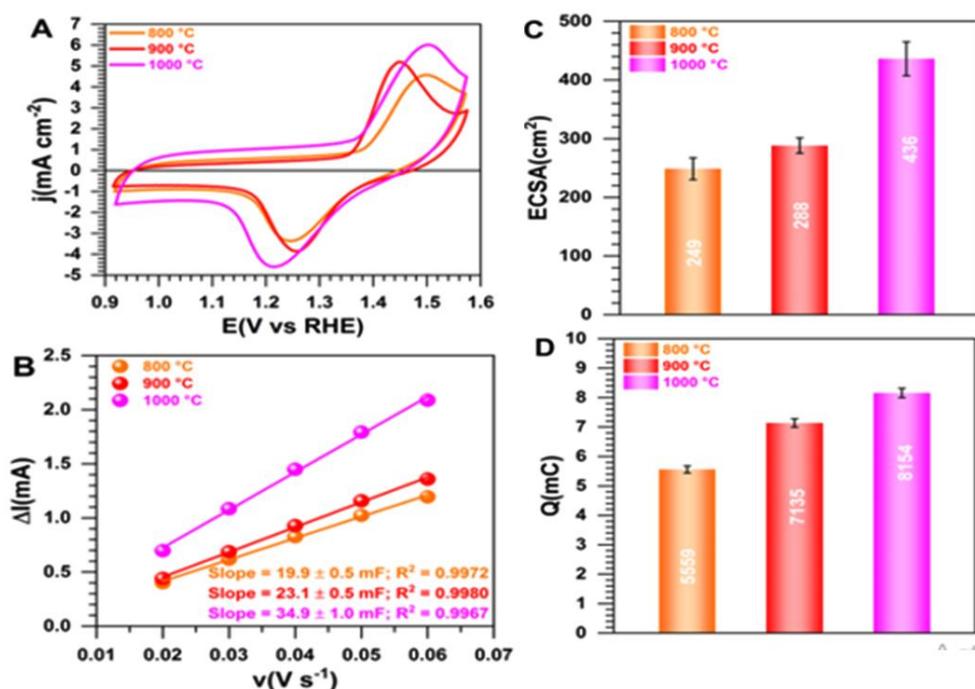


Figure 11 : (A) CVs enregistrées à 50 mV s⁻¹ entre 0.92, 1.58 V vs. RHE (B) $\Delta I = f(\nu)$, $\Delta I = I_a - I_c$ à 0,93 V vs. RHE. (C) ECSA en fonction de la température de calcination. (D) Charge électrique d'échange (Q), dans 0,1 M KOH à 25 °C des matériaux PANI-Ni (0.165 M Ni^(+II)) stabilisés et calcinés à 1000 °C pendant 2 et 6 et 12h.

L'effet de la température de calcination sur l'activité électrocatalytique de HER et OER a été examiné (**Figures 12**), les potentiels (E) enregistrés à $|j| = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ sont -0,55 et -0,48 V vs. RHE pour 800 et 900/1000 °C pour HER, et 1,82, 1,72 V vs. RHE pour 800 et 900/1000 °C pour OER, respectivement. La différence significative dans le cas de OER s'explique par le fait que le couple redox NiO(OH)/Ni(OH)₂ formé lors du balayage positif au-dessus de 1,4 V vs. RHE joue un rôle décisif. Par conséquent, la présence d'espèces sulfurées conduit à la régulation électronique de la liaison Ni-S qui se traduit par une activité électro-catalytique améliorée, comme précédemment observé [124-126, 217, 218, 220]. Le matériau obtenu par calcination à 800 °C pendant 6 heures sous N₂ présente une activité catalytique inférieure à

celle des matériaux calcinés à 900 et 1000 °C sous mêmes conditions, soit pour HER ou OER. Cela peut s'expliquer par le fait que la température de 800 °C est insuffisante pour la génération de quantités de nanoparticules métalliques plus importantes. Il en ressort que la température de calcination 900°C est la valeur optimale pour une performance électrocatalytique maximale en HER et OER.

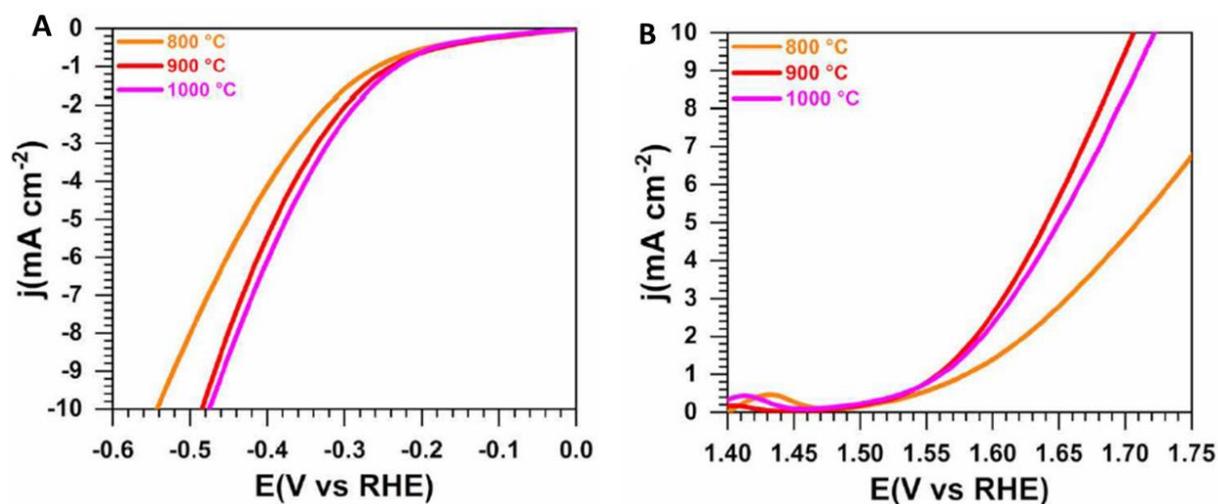


Figure 12 : Courbes de polarisation. (A) HER et (B) OER non corrigées par l'iR enregistrées à 5 mV s⁻¹, du PANI-Ni (0.165 M Ni^(+II)) stabilisé et calciné à 1000 °C pendant 2 et 6 et 12h.

V.2.2 Caractérisations physico-chimiques

V.2.2.1 Analyse thermique ATG-DSC

Les mêmes analyses physico-chimiques ont été utilisées pour évaluer l'effet de la température de calcination. La **Figure 13** présente les thermogrammes ATG-DSC du PANI-Ni calciné à différentes températures. Les courbes ATG de PANI-Ni et PANI-Ni-TS350 ont été abordées et discutées dans la section précédente. L'augmentation de la concentration de sel métallique (Ni(NO₃)₂) utilisée pour la préparation de matière première PANI-Ni améliore nettement la stabilité thermique de la polyaniline. Une légère différence est observée à des températures inférieures à 200 °C pour l'échantillon calciné à 900 °C, probablement en raison de sa susceptibilité d'adsorber facilement l'eau ou à s'oxyder dans l'air ambiant. Une excellente stabilité à partir de 300 °C a été observée avec aucune perte de poids au-delà de cette température pour tous les catalyseurs préparés par calcination à 800, 900 et 1000 °C. Nous avons effectué une étude complémentaire pour confirmer ce phénomène qui se produit en dessous de 200 °C, en mettant le PANI-Ni-ST350-TC900 dans une étuve à 80 °C pendant 24

heures pour éliminer toutes traces d'eau. Puis nous avons répété l'analyse ATG sans exposer le matériau à l'air libre, le résultat n'indique aucune perte de masse.

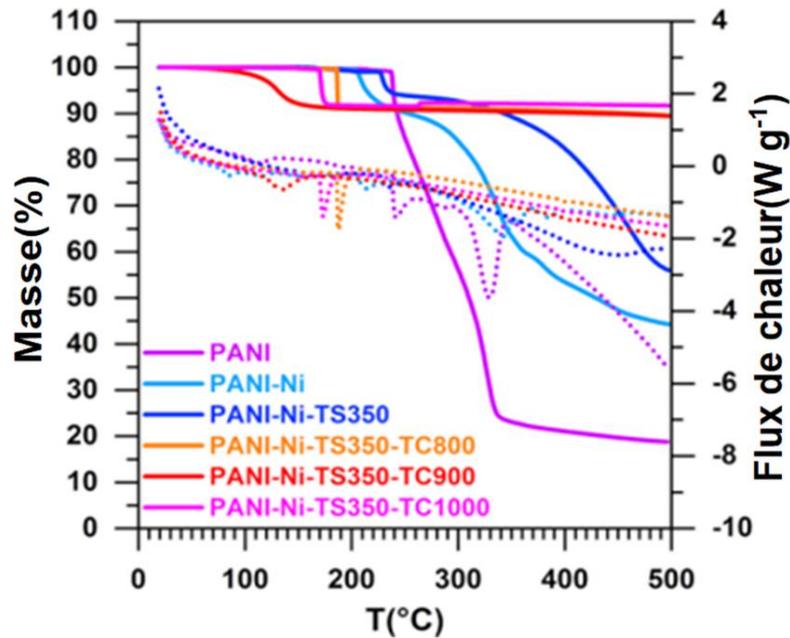


Figure 13 : Thermogrammes ATG-DSC de PANI et PANI-Ni (0.156 M Ni(+II)) traités et non traités thermiquement à différentes températures de calcination.

V.2.2.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La **Figure 14** présente les spectres DRX des poudres des matériaux calcinés à différentes températures de 800-1000 °C sous atmosphère inerte (N₂) pendant 6h. Les spectres DRX révèlent la présence des pics Ni₃S₂ et Ni pour tous les échantillons comme indiqué précédemment, la seule différence est l'intensité des pics qui a augmenté avec la température de calcination. Cela est dû à la présence des quantités importantes d'espèces métalliques produites qui évoluent avec la température. Ces résultats justifient la différence d'activité catalytique de ces matériaux.

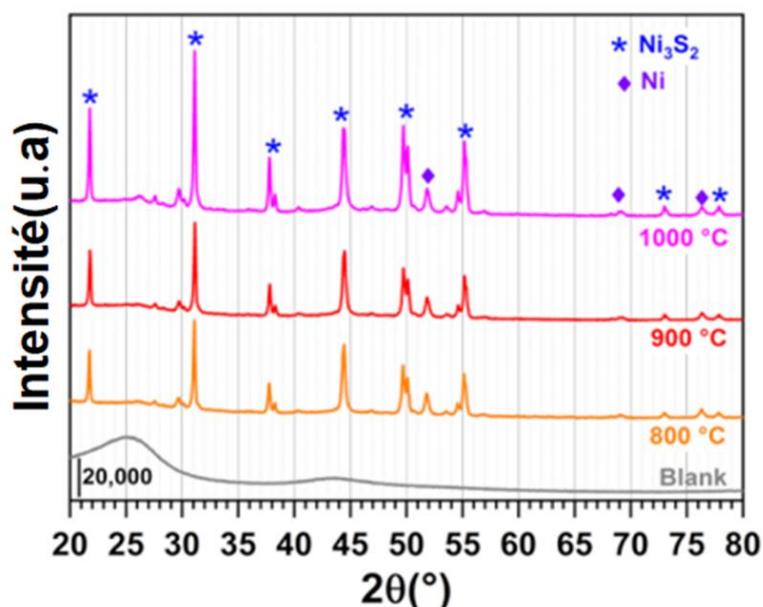


Figure 14 : Diffraction des rayons X du PANI-Ni (0.156 M Ni(+II)) stabilisé et calciné à 800, 900 et 1000 °C sous N₂ pendant 6h.

V.2.2.3 Analyse texturale BET

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote liquide (N₂) sont présentés sur la **Figure 15**. Le profil des isothermes est similaire pour tous les échantillons étudiés. Les surfaces spécifiques (S_{BET}) déterminées par BET sont 210, 195 et 216 m² g⁻¹ pour 800, 900 et 1000 °C, respectivement, ce qui indique la méso-porosité de ces matériaux. Une comparaison avec un matériau à base de polyaniline calciné à 900°C sous N₂ pendant 6h (PANI-TS350-TC900-TC6h), ayant une surface spécifique $S_{\text{EBT}} = 155 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, permet de mettre en évidence l'effet de la présence de nickel sur la surface BET, qui pourrait être attribué à la formation de réseaux carbonés dopés d'azote, soufre et nickel, créant ainsi des sites d'adsorption supplémentaires pour la molécule d'azote.

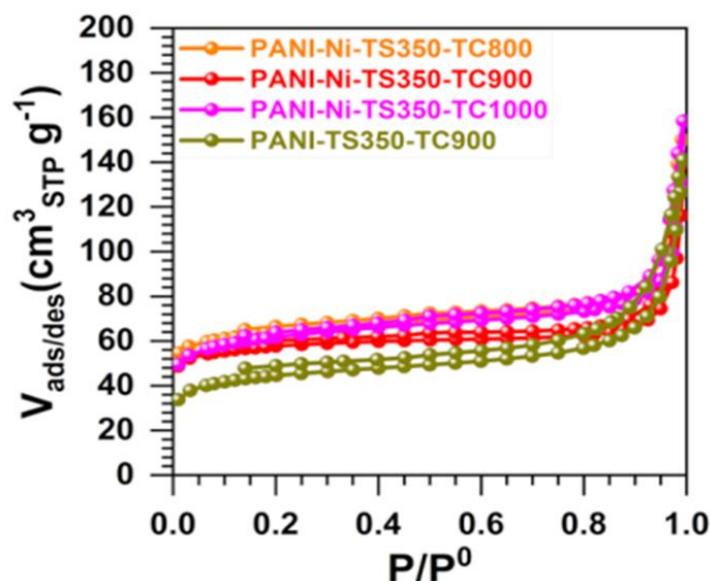


Figure 15 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote liquide (N_2) du PANI-Ni (0.156 M $Ni^{(+II)}$) stabilisé et calciné à 800, 900 et 1000 °C sous N_2 pendant 6h et de PANI-TS350-TC900-TC6h.

V.2.2.4 Analyse élémentaire CNHS

Les résultats de l'analyse élémentaire par CNHS (**Figure 16 et Tableau 6. A2**) montrent tout d'abord que la teneur en azote diminue lorsque la température augmente, N (% en poids) = 6.1 ± 0.1 , 4.1 ± 0.2 , 2.4 ± 0.1 pour 800, 900 et 1000 °C, respectivement. La comparaison du pourcentage massique en azote des catalyseurs PANI-Ni-TS350-TC900 ($4,1 \pm 0,2$ % en poids) et PANI-TS350-TC900 ($8,1 \pm 0,1$ % en poids) montre sans aucun doute que la présence de Ni qui catalyse l'élimination thermique de l'azote. En revanche, une élimination thermique d'une quantité plus élevée du soufre lorsque le nickel n'est pas présent dans le matériau de départ a été observée. La teneur en soufre est d'environ 10-11 % pour les matériaux à base de nickel calcinés à 800, 900 et 1000 °C, et seulement 2% en poids pour la polyaniline calcinée à 900 °C. Cela signifie que la majorité du soufre n'est pas utilisée dans le processus de cyclage ; la cyclisation conduit essentiellement à des composés d'azote pyridinique, d'azote pyrrolique et d'azote graphitique. Le reste du soufre se trouve peut-être sous la forme de thiophène ; tous ces composés hétérocycliques à base d'azote sont des sources importantes de sites actifs qui catalysent l'électrolyse de l'eau [231]. Les résultats précédents montrent l'effet important des traitements thermiques appliqués aux matériaux de base sur la structure en général et plus particulièrement sur l'activité électrochimique des électrodes modifiées fabriquées à partir de ces catalyseurs. Un échantillon représentatif (PANI-Ni-TS350-TC900) a été analysé par ICP, les résultats montre que la teneur en Ni est d'environ 32 % en poids (**Tableau 4.A2**).

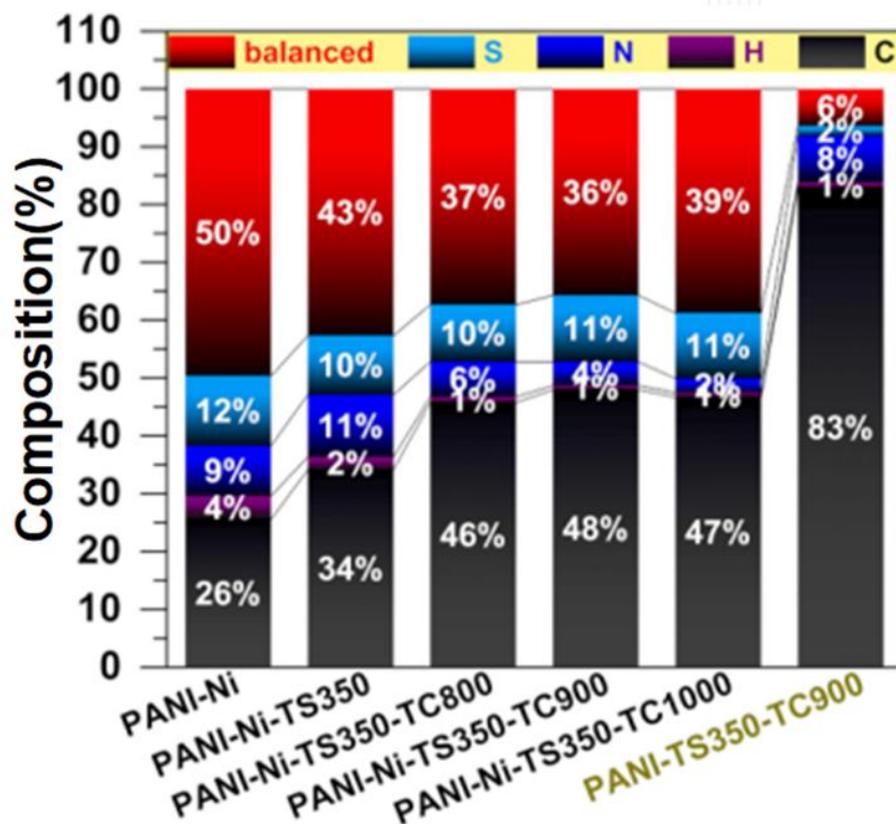


Figure 16 : Composition (en poids) d'éléments C, N, S et H obtenus par l'analyse CHNS pour les différents matériaux synthétisés.

V.2.2.5 Étude par Spectroscopie Raman

Les ajustements de spectres Raman pour le PANI-Ni-TS350-TC1000, PANI-Ni-TS350-TC900 et PANI-Ni-TS350-TC800 et de l'échantillon témoin de polyaniline calcinée (PANI - TS350-TC900) sont illustrés sur la **Figure 17**. En accord avec les résultats ci-dessus, il a été constaté que la température de la calcination affecte fortement la cristallisation des matériaux, avec des valeurs A_D/A_G de 2,8, 2,2 et 2,1 pour 800, 900 et 1000 °C, respectivement. En effet, la taille des cristallites dans le plan est $L_a = 16,4, 20,9$ et $21,7$ nm pour la même séquence. Plus la température de calcination augmente, plus le degré de graphitisation augmente.

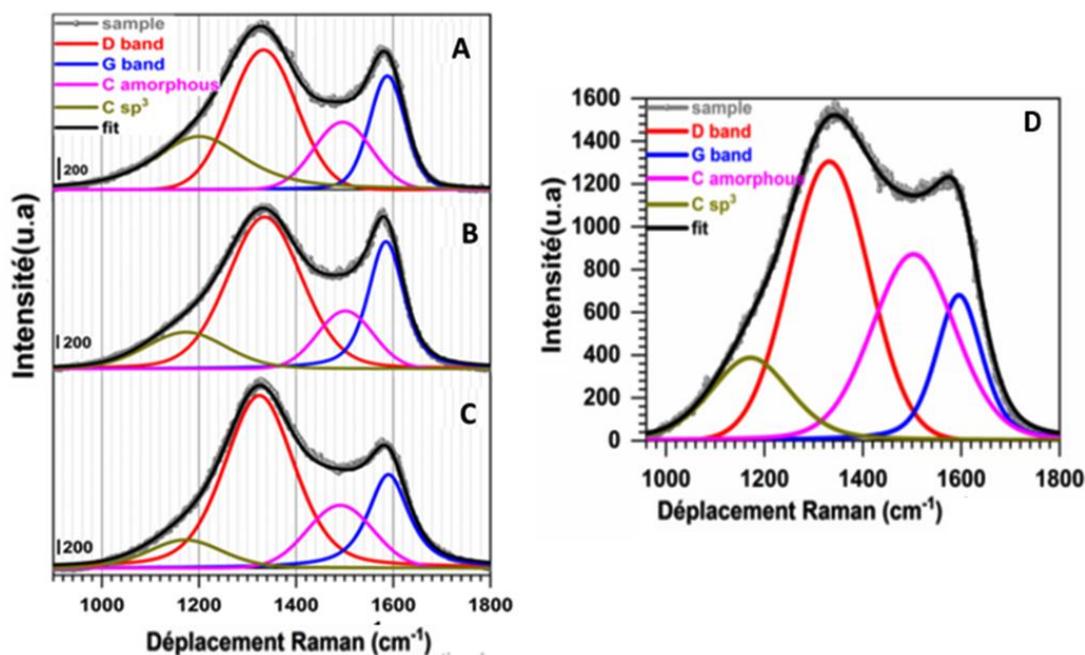


Figure 17 : Spectroscopie Raman : (A) PANI-Ni-TS350-TC1000, (B) PANI-Ni-TS350-TC900, (C) PANI-Ni-TS350-TC800 et PANI -TS350-TC900.

Tableau 3 : Données expérimentales obtenues par spectroscopie Raman des matériaux PANI-NI (0.165M Ni (+II)) stabilisés et calcinés a 800, 900 et 1000 °C pendant 6h.

Échantillons		D		G		A_D/A_G	L_a (nm)
		ν_G (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)	ν_G (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)		
[Ni(+II)] = 165 mM	PANI-Ni-TS350-TC1000-6h	1333	160	1588	87	2.1	21.7
	PANI-Ni-TS350-TC900-6h	1335	180	1585	87	2.2	20.9
	PANI-Ni-TS350-TC800-6h	1325	170	1590	100	2.8	16.4
[Ni(+II)] = 0 mM	PANI-TS350-TC900-6h	1332	190	1596	110	2.9	15.5

V.2.2.6 Analyse morphologique MEB

Les observations MEB à différents agrandissements du PANI-Ni-TS350-TC900 et PANI-Ni-TS350-TC800 sont présentées sur la **Figure 18** et les images étendues sur la **Figure 12-13. A2**. Celles de PANI-Ni-TS350-TC1000 sont déjà indiquées sur la **Figure 8** et la **Figure 9. A2**. La majorité des particules adoptent encore une forme conique avec une distribution hétérogène, la taille des cristaux est de quelques dizaines à quelques centaines de nm pour tous les échantillons étudiés. Les images MEB montrent que la quantité de nanoparticules métalliques est plus importante dans le matériau calciné à 900 °C, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par DRX.

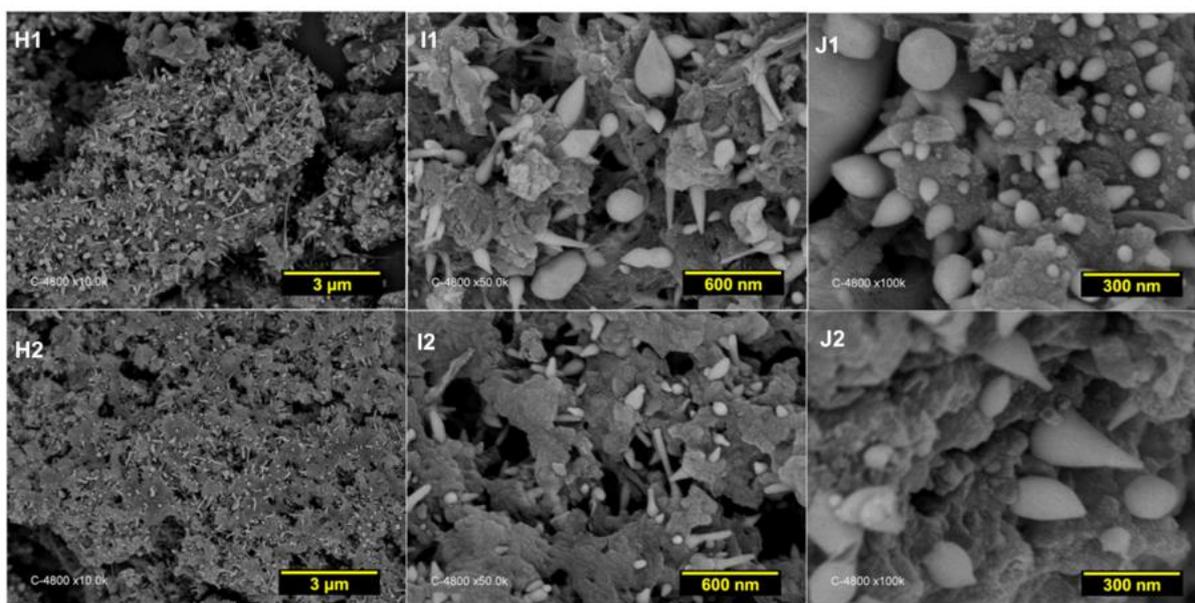


Figure 18 : Images MEB de : (H1, I1, J1) PANI-Ni-TS350-TC900, et (H2, I2, J2) PANI-Ni-TS350-TC800.

V.2.2.7 Analyse élémentaire EDX

Une analyse élémentaire plus approfondie par EDX (**Figure 19**) confirme la formation d'espèces de Ni_3S_2 avec co-localisation de Ni et S avec un rapport atomique Ni/S de $1,88 \pm 0,17$, et $1,83 \pm 0,47$ pour 900 et 800 °C, respectivement (**Tableau 8. A2**). La teneur en azote déterminée est de $5,2 \pm 1,3$, $4,0 \pm 1,2$ et $2,2 \pm 0,5$ % en poids pour 800, 900 et 1000 °C, respectivement. Elle confirme globalement l'analyse précédente par CHNS, ce qui étaye la diminution de la teneur en azote lors de la calcination à haute température (1000 °C). On constate également la présence de chlore pour le matériau brut (PANI-Ni), la quantité de chlore diminuant avec la stabilisation du matériau à 350 °C, tandis que la disparition de chlore est totale après calcination à hautes températures.

D'après la cartographie EDX (**Figure 20**), la dispersion des éléments carbone (C), azote (N) et oxygène (O) est homogène, par contre, les atomes S et Ni sont concentrés dans des mêmes zones, ce qui confirme l'assemblage de soufre et nickel, et la formation des phases NiS et Ni_3S_2 pour les matériaux obtenus par calcination soit à 800 ou 900 °C.

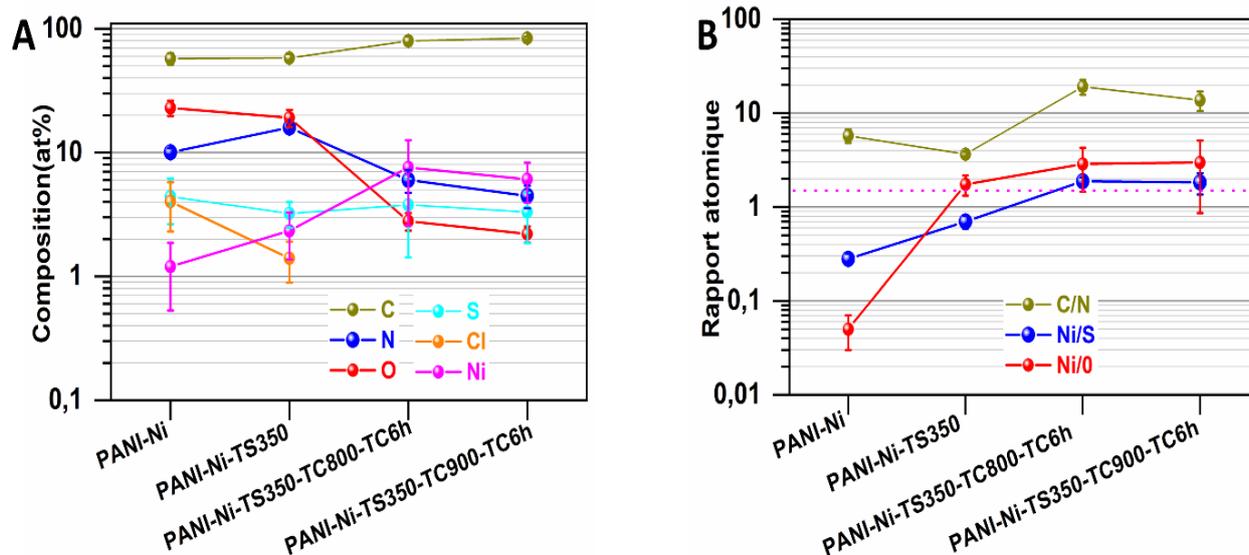


Figure 19 : Résultats de l'analyse EDX : (A) Compositions (%at) des différents éléments et (B) rapports atomiques C/N, Ni/S et Ni/O de PANI-Ni (0.165 M Ni^(+II)) stabilisé et calciné à 800, 900 et 1000°C sous N₂ pendant 6h.

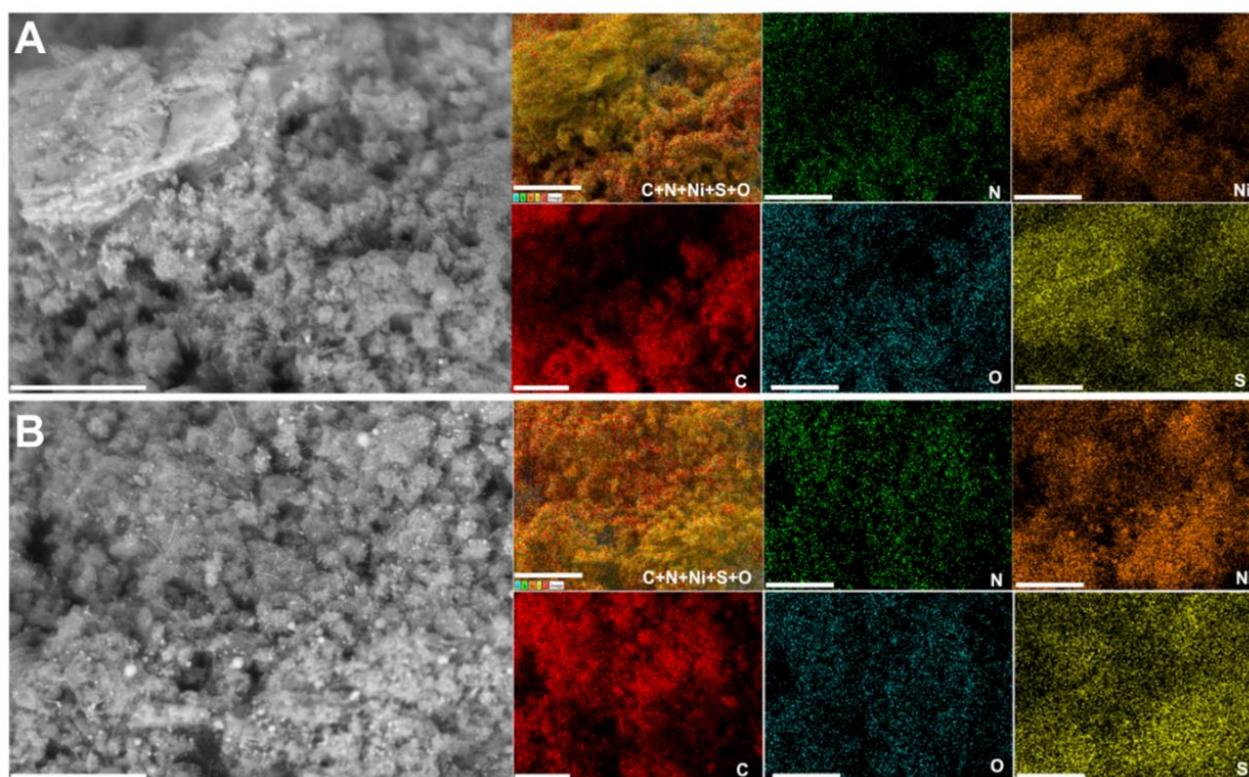


Figure 20 : Images MEB et cartographie EDX correspondante du matériau PANI-Ni-TS350-TC6h : (A) 800 °C et (B) 900 °C. Barre d'échelle = 10 μm.

Les résultats précédents montrent que nous avons pu modifier les conditions de synthèse des matériaux à base de polyaniline et de polyaniline-nickel pour développer de nouveaux

matériaux carbonés avec des propriétés physico-chimiques et électrochimiques variées qui peuvent être utilisés dans diverses applications électrochimiques. Plus précisément, nous avons démontré la capacité à utiliser différentes étapes de post-synthèse (prétraitement à 250-350 °C suivi d'une calcination à haute température) pour contrôler la croissance de particules nanostructurées de Ni₃S₂ à partir d'une matière première de polyaniline-nickel (II).

Nous avons ensuite décidé d'étudier plus attentivement les performances électrochimiques pour la production de l'hydrogène (H₂) sur la cathode et la production de l'oxygène (O₂) sur l'anode, dans une solution électrolytique de 1M KOH. Selon les conditions de synthèse optimisées (dégagés précédemment), le matériau PANI-Ni-TS350-TC900-TC6h est le catalyseur le plus performant dans un milieu alcalin (0.1M KOH).

V.3 Performances électrochimiques dans un électrolyte 1 M KOH

Le protocole de préparation des électrocatalyseurs est très crucial pour obtenir des électrodes avec une excellente durabilité pendant l'usage. Pour évaluer l'avantage de l'adéquation des électrocatalyseurs actuels, nous avons mis en œuvre des programmes d'essai de vieillissement / durabilité accélérés (ADT) par des mesures potentiostatiques ou galvanostatiques.

La **Figure 21A-B** illustre les résultats obtenus par VC avant et après vieillissement accéléré par chronopotentiométrie pendant 12h du PANI-NI-ST350-TC900-T6h. Les cyclovoltammogrammes avant et après la durabilité ont des profils similaires qui se caractérisent par un processus redox $\beta\text{-Ni(OH)}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \beta,\gamma\text{-NiO(OH)} + \text{e}^-$. La charge Q du processus faradique de pic de réduction du NiO(OH) augmente considérablement jusqu'à 36% après chronopotentiométrie de l'HER à $j = -10 \text{ mA cm}^{-2}$ pendant l'ADT (12h), tandis qu'une diminution de 5% est observée après chronopotentiométrie de l'OER à $j = +10 \text{ mA cm}^{-2}$ pendant l'ADT (12h). Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que pendant l'HER, soit une partie de la surface de Ni₃S₂ est réduite en nickel pur, ou bien les espèces de la surface des oxydes restantes sont complètement réduites en Ni et donc augmentent la valeur de l'ECSA. Pour l'ADT de l'OER, l'oxydation qui se produit à la surface de l'électrode peut entraîner une perte mineure des espèces catalytiques actives.

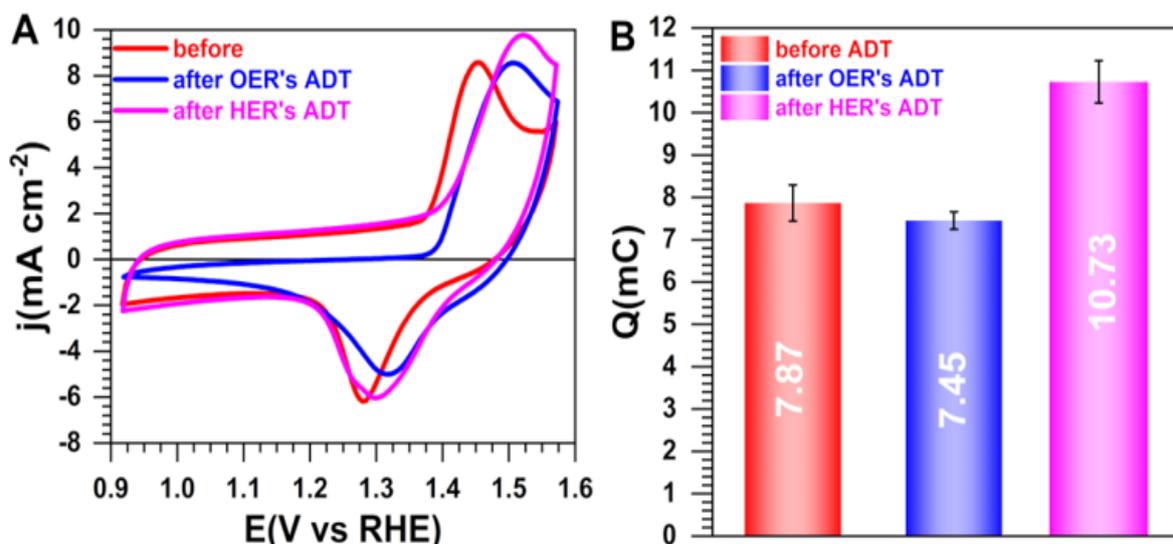


Figure 21 : (A) CVs à 50 mV s^{-1} entre 0.92 et 1.58 V vs. RHE dans 1M KOH avant et après l'essai de durabilité accélérée (ADT). (B) Charge électrique d'échange (Q) du processus faradique du pic de réduction NiO(OH) du PANI-Ni-TS350-TC900-TC6h.

La **Figure 22A** présente l'essai de durabilité accélérée (ADT) par chronopotentiométrie de l'HER à $j = -10 \text{ mA cm}^{-2}$ pendant 62h, l'activité électrocatalytique (**Figure 22B**) augmente substantiellement avec une diminution de la surtension de 100 et 150 mV après chronoampérométrie à $j = -10 \text{ mA cm}^{-2}$ pendant 12 et 62 h, respectivement. La valeur de la pente de Tafel donne une information importante sur l'étape de détermination de la vitesse (rds) dans une réaction électrochimique, et permet d'avoir une idée claire sur les mécanismes à l'interface électrode-électrolyte [232]. Dans notre cas, on remarque une diminution de la pente de Tafel de 167 mV dec^{-1} pour l'électrode initiale à 121 et 98 mV dec^{-1} respectivement après durabilité pendant 12h et 62h. Cela implique une nette amélioration de transfert de charge à l'interface électrode-électrolyte. Les valeurs obtenues de 84-160 mV dec^{-1} suggèrent que le rds est la réaction de Volmer caractérisée par la limitation de l'adsorption des molécules d'eau.

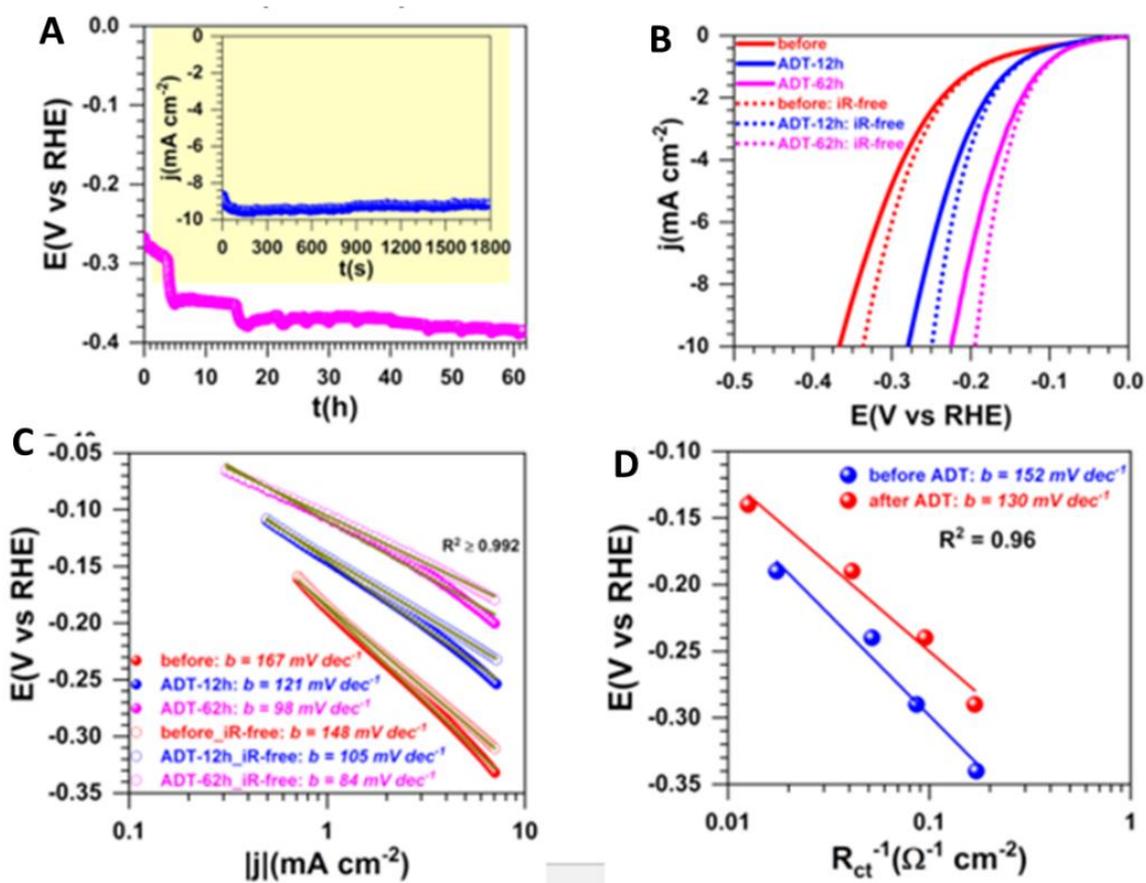


Figure 22 : (A) Chronopotentiométrie à $j = -10 \text{ mA cm}^{-2}$ pendant 62h : l'insertion correspond à la chronoampérométrie à $E_{\text{appl}} = -0,34 \text{ V vs. RHE}$. (B) Courbes de polarisation HER enregistrées à 5 mV s^{-1} . (C) Pentas de Tafel déterminées par la densité du courant. (D) Pentas de Tafel déterminés par (R_{ct}) du PANI-Ni-TS350-TC900-TC6h dans 1M KOH.

Les courbes de polarisation de l'OER enregistrées à 5 mV s^{-1} avant et après le test de durabilité, sans et avec correction par la chute ohmique, sont présentées sur la **Figure 23A**. La même tendance que l'HER a été observée pour la réaction de dégagement d'oxygène. On constate une amélioration de l'activité catalytique après durabilité par la chronopotentiométrie pendant 12h. Les pentes de Tafel déterminées à partir de la densité du courant diminuent également de manière significative.

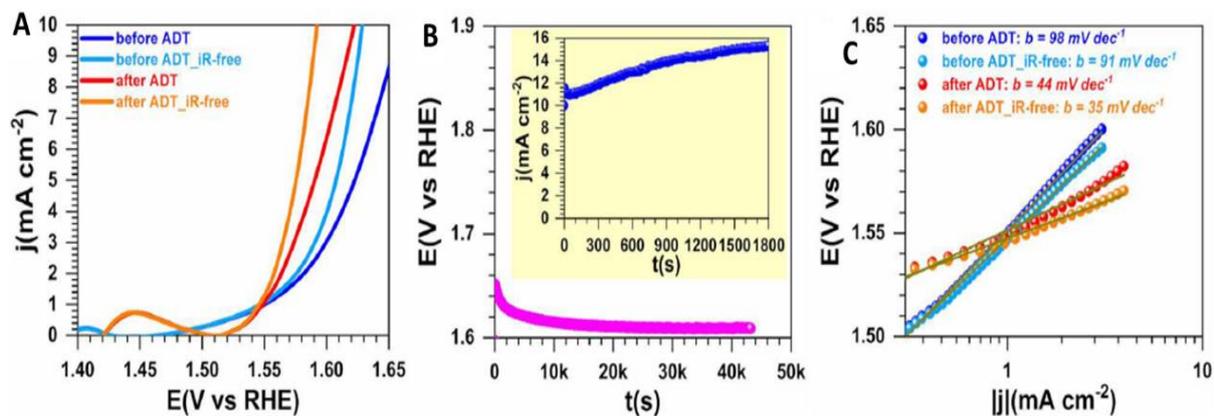


Figure 23 : (A) Courbes de polarisation de l'OER enregistrées à 5 mV s⁻¹. (B) Chronopotentiométrie à *j* = +10 mA cm⁻² pendant l'ADT : l'insertion correspond à la chronoampérométrie de l'OER à *E*_{appl} = 1,66 V vs. RHE (sans correction par l'iR). (C) Pentes de Tafel de l'OER du PANI-Ni-TS350-TC900-TC6h dans 1M KOH.

Une étude comparative des performances électrochimiques du matériau optimisé PANI-NI-TS350-TC900-TC6h (0,165M en Ni^(+II)) avec un catalyseur du Pt/Vulcan commercial a été réalisée (**Figure 24**). Le catalyseur à base de Ni₃S₂ est caractérisé par une surtension de 194 mV à une densité du courant -10 mA cm⁻² et une pente de Tafel de 84 mV dec⁻¹ pour l'HER. Pour l'OER la surtension est 360 mV à 10 mA cm⁻² et une pente de Tafel de 35 mV dec⁻¹. Pour Pt/Vulcan, l'activité catalytique est meilleure pour l'HER avec une surtension de 92 mV à -10 mA cm⁻² et une pente de Tafel de 49 mV dec⁻¹. Pour l'OER, la surtension est de 435 mV et la pente de Tafel de 62 mV dec⁻¹. Les résultats obtenus pour les catalyseurs à base de nickel sont donc satisfaisants par rapport aux catalyseurs références du marché (Pt/Vulcan).

Les performances actuelles de nos matériaux sont supérieures à celles de catalyseurs similaires à base de Ni₃S₂ rapportés dans la littérature, où la surtension pour l'HER est généralement entre 350-474 mV à *j* = -10 mA cm⁻² [123, 233], ce qui signifie que le Ni₃S₂ obtenu dans la présente étude a une activité plus élevée. Même si les performances globales de l'HER et de l'OER sont supérieures à celles de la plupart des matériaux à base de Ni₃S₂ [234, 235], ils sont toujours inférieures à d'autres systèmes à base de Ni qui utilisent des éléments catalytiques supplémentaires, par exemple phosphore, cuivre, fer, ruthénium, cobalt, etc., et surtout si l'encre catalytique est déposée sur des mousses de nickel [236-241].

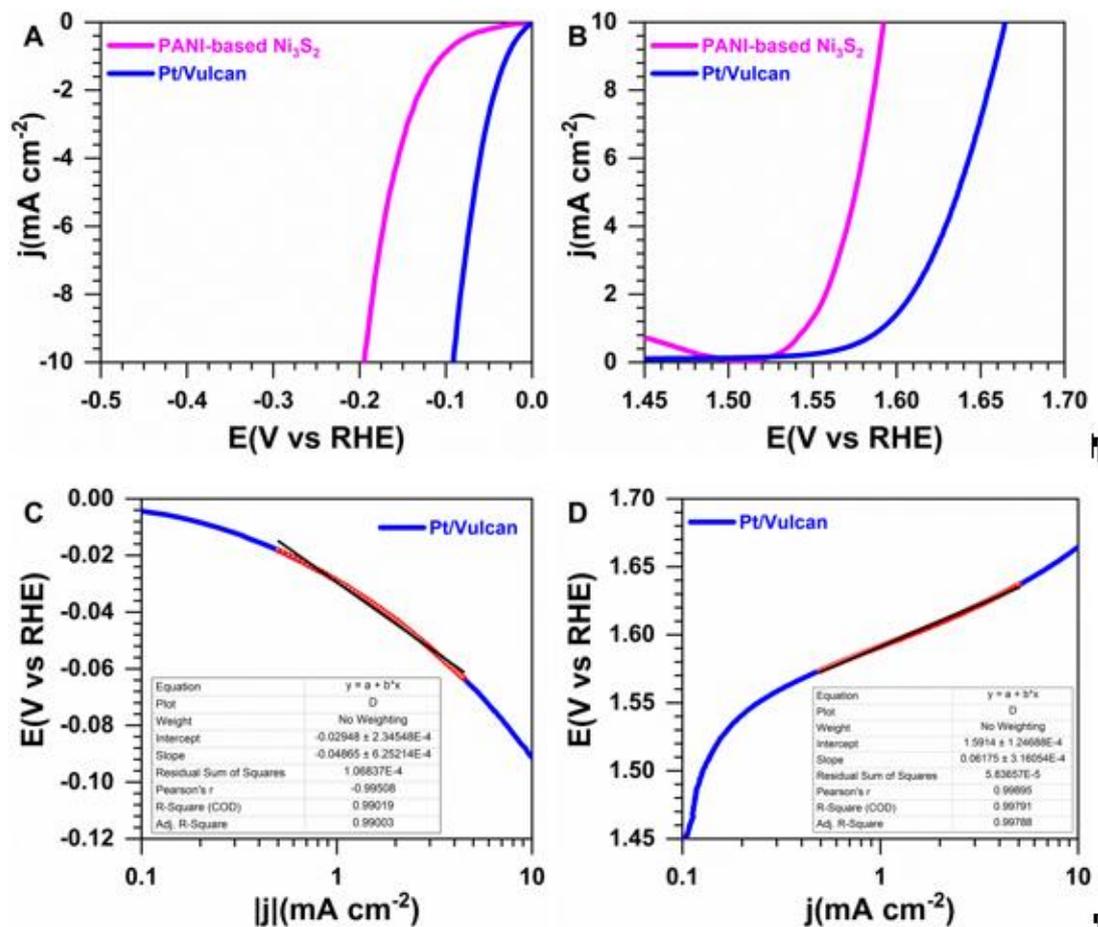


Figure 24 : Performances du Pt/Vulcan commercial et du matériau Ni₃S₂ à base de PANI synthétisé avec 0,165 M Ni(+II). (A) Courbes de polarisation HER sans iR enregistrées à 5 mV s⁻¹. (B) Courbes de polarisation OER enregistrées à 5 mV s⁻¹. (C) Pente du Tafel du HER (D) Pente du Tafel de l'OER, dans 1M KOH à 25 °C.

V.4 Caractérisation des nano-catalyseurs par spectroscopie XPS

Enfin nous nous sommes intéressés à étudier plus attentivement l'évolution de l'état d'oxydation des éléments impliqués et la composition chimique de la surface. Ceci est particulièrement important, puisque la catalyse est liée aux atomes de surface. Pour cela, nous avons utilisé réalisé une analyse XPS.

Les spectres XPS à basse résolution des matériaux tels que synthétisés, PANI-Ni, PANI-Ni-TS350, PANI-Ni-TS350-TC800, PANI-Ni-TS350-TC900 et PANI-TS350-TC900 sont présentés sur la **Figure 25**. On note la présence des pics correspondant au carbone, azote, oxygène et soufre. Le signal de Cl2p diminue après stabilisation thermique (TS) et disparaît complètement après calcination thermique à des températures élevées (TC=1000 °C).

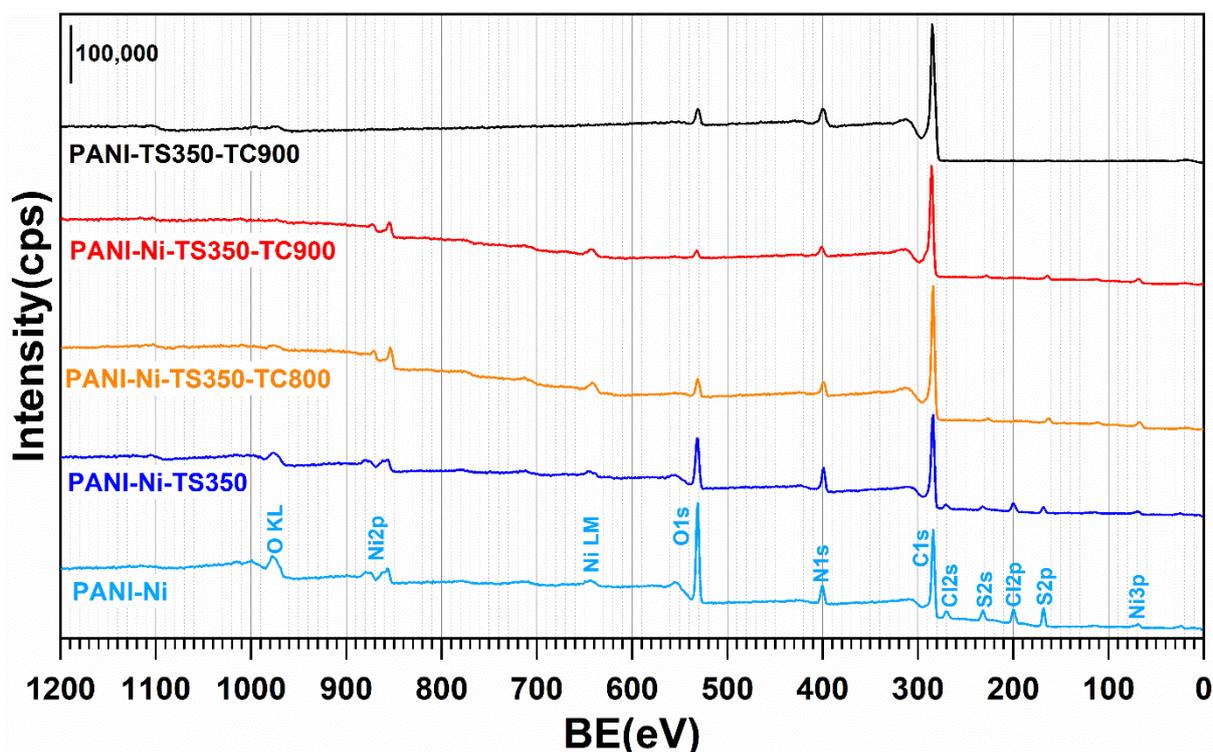


Figure 25 : Spectres XPS à basse résolution de différents matériaux synthétisés.

Les spectres comparatifs détaillés sont présentés **Figure 26**. Lorsqu'aucune calcination n'a été effectuée, l'analyse des spectres XPS de l'élément S2p révèle la présence de réactifs de polymérisation restants : $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, caractérisé par des pics situés à 168,5 eV ($\text{S}2\text{p}_{3/2}$) et 169,8 eV ($\text{S}2\text{p}_{1/2}$), le produit secondaire de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ avec des énergies de liaison de 169,3 eV ($\text{S}2\text{p}_{3/2}$) et 170,4 eV ($\text{S}2\text{p}_{1/2}$), ainsi que le composé NiSO_4 formé à 167,29 eV ($\text{S}2\text{p}_{3/2}$) et 168,65 eV ($\text{S}2\text{p}_{1/2}$) [242]. Après calcination (**Figure 26**), tous ces pics disparaissent complètement et pour donner lieu à l'apparition de nouveaux pics correspondant aux composés NiS (**Tableau 4**) [123, 231, 242, 243].

Tableau 4 : Pics de décomposition de S2p pour PANI-Ni-TS350-TC900

Composés	Pics de décomposition	
	S2p _{3/2}	S2p _{1/2}
NiS	161,4 eV	162,5 eV
Ni ₃ S ₂	162,3 eV	162,5 eV
Thiophène	163,8 eV	165,0 eV
Ni ₃ S ₂ (oxydé)	167,39	168,65

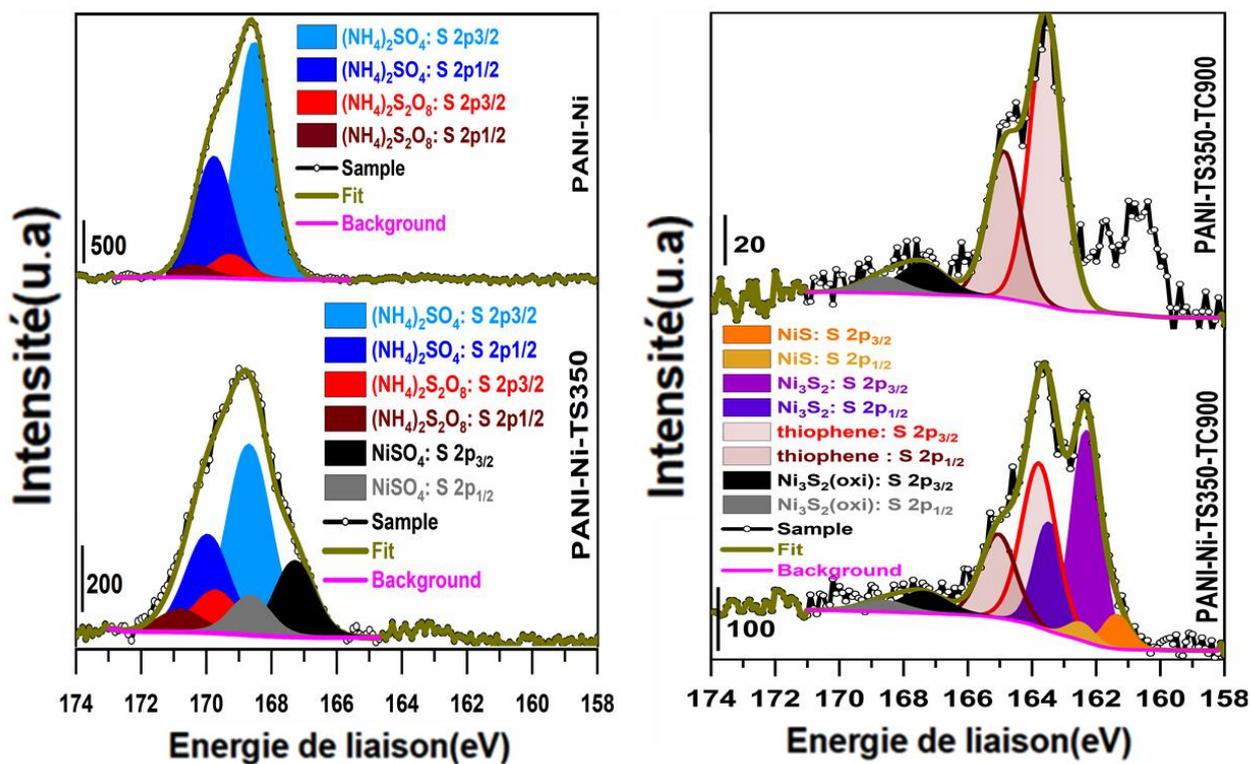


Figure 26 : Spectres XPS à haute résolution de S2p pour PANI-Ni, PANi-Ni-TS350, PANI- TS350-TC900 et PANI-Ni-TS350-TC900.

La présence de Ni_3S_2 a été confirmée après avoir examiné le diffractogramme XPS de $\text{Ni}2p$ (**Figure 27**) qui se caractérise par un pic à 854,3 eV ($\text{Ni}2p_{3/2}$) [123, 242, 243], le pic à 854,3 eV étant attribué au S $2p_{3/2}$ de la phase Ni pure. Le reste des pics à 855,9, 857,6 et 860,1 eV correspondent au nickel oxydé à la surface et des pics satellites [244-246].

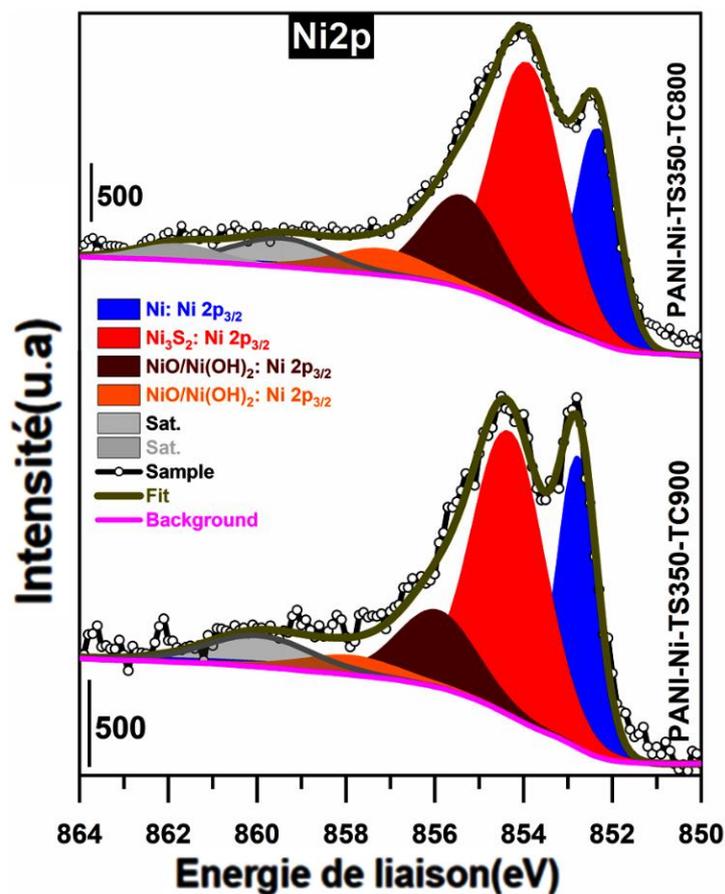


Figure 27 : Spectres à haute résolution de Ni2p de PANI-Ni-TS350-TC800 et PANI-Ni-TS350-TC900

La décomposition des spectres XPS haute résolution de l'élément N1s est présentée **Figure 28**. On constate la présence de l'imine ($-N = C$, N-pyridinique) à $\sim 398,8$ eV, l'amine ($-NH-C$, N-pyrrolique) à $\sim 399,7$ eV, le N-graphitique / polaron / bipolaron à 401,2 eV et le quaternaire ($-NH^+$) à 402,0 eV, l'azote oxydé à 403,0 eV, les pics satellites de shake-up ($\pi \rightarrow \pi^*$) du doublet de l'azote à 405,9 eV, produits dus à la création de lacunes dans les niveaux de cœur localisés [197, 200, 203-206, 247, 248].

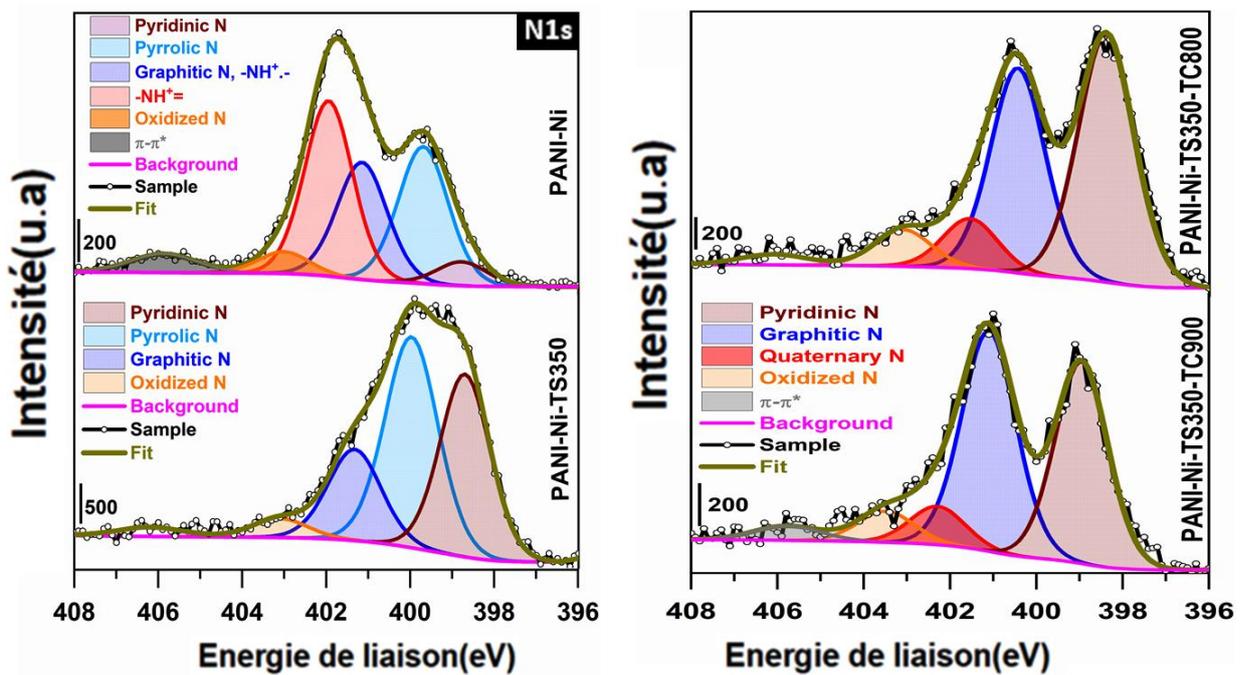


Figure 28 : Spectres XPS à haute résolution de N1s pour PANI-Ni, PANI-Ni-TS350, PANI-Ni-TS350-TC800 et PANI-Ni-TS350-TC900.

Les spectres C1s (**Figure 29**) peuvent être décomposés en plusieurs pics ; le pic centré à environ 284,3 eV appartient au carbone graphitique (atomes de carbone hybridés sp^2 , $C = C$), le pic à $\sim 285,2$ eV est attribué aux fonctions C-N / -C-O, ceux situés à 286,0 et 288,0 eV sont attribués au carbonyle ($C = O$) et les fonctions carboxylate ($O-C = O$) respectivement [194-197]. On remarque clairement l'augmentation de l'intensité du pic correspond à la liaison $C = C$, et la diminution du pic attribué aux liaisons C-N / -C-O après calcination à 900 °C sous N_2 . Le spectre XPS à haute résolution de l'élément O1s (**Figure 29B**) montre une diminution de la quantité d'oxygène en fonction du traitement thermique. La matière brute (PANI-Ni) présente une quantité élevée en oxygène qui diminue après stabilisation du matériau à 350 °C (PANI-Ni-TS350) et devient négligeable après calcination à 800 ou 900 °C (PANI-Ni-TS350-TC900), ce qui se traduit par la diminution de la quantité d'oxydes de nickel.

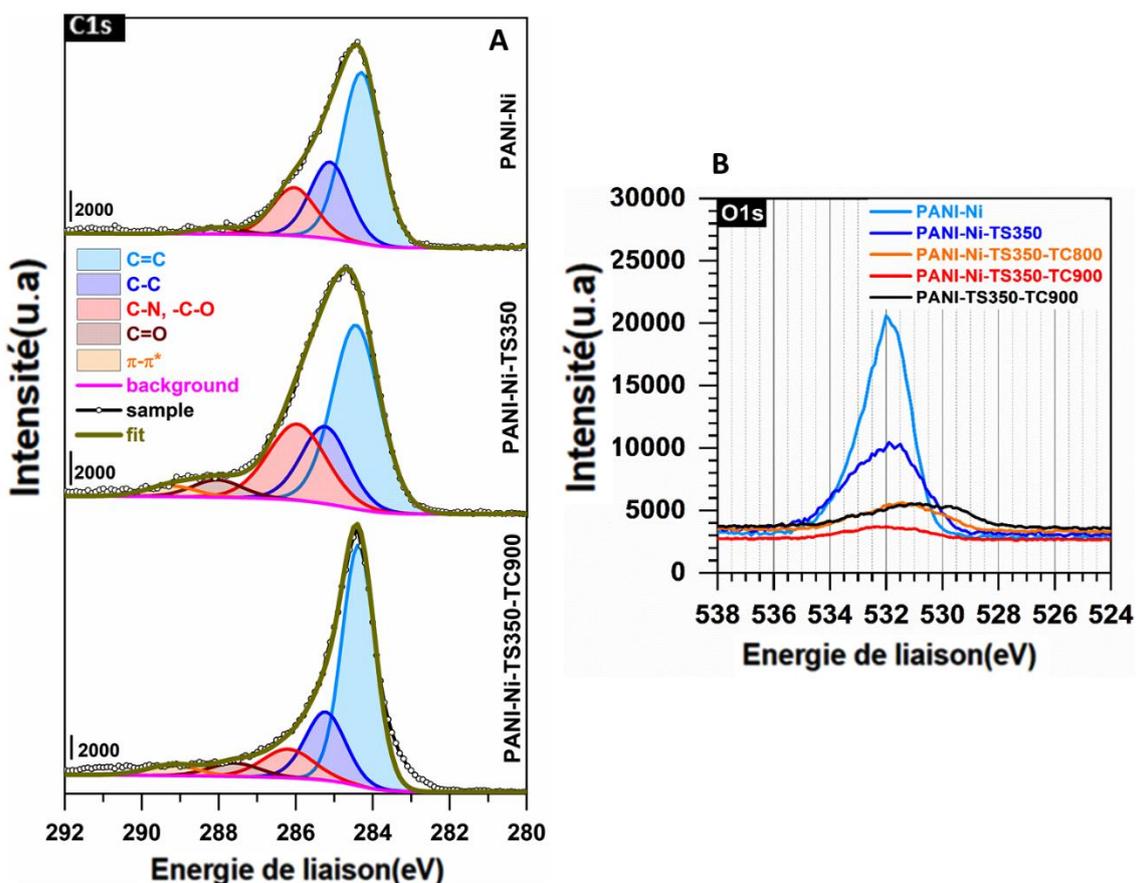


Figure 29 : Spectres XPS à haute résolution de : (A) C1s et (B) O1s pour différents matériaux étudiés.

Par l'analyse XPS, il est possible de quantifier les éléments présents dans les échantillons étudiés. La composition atomique globale externe (surface) est illustrée par **Figure 30A**. Le rapport atomique S/Ni est de 4,2, 1,8, 1,5 et 1,4 respectivement pour PANI-Ni, PANI-Ni-TS350, PANI-Ni-TS350-TC800 et PANI-Ni-TS350-TC900. Sur la base du rapport S/Ni théorique attendu de 0,67 dans le Ni_3S_2 , nous avons envisagé une structure noyau-coquille pour ces particules. Cette hypothèse est étayée par le fait que la majorité des particules de nickel-soufre générées ont une taille supérieure à des dizaines de nanomètres et que les sondes XPS ont une profondeur d'environ 10 nm. Cette hypothèse est également en accord avec le mécanisme vapeur-liquide-solide (VLS) suggéré pour expliquer la formation de ces nanoparticules à base de Ni. En effet, la teneur en soufre est de 1,45 et 0,24 at.% pour les échantillons calcinés à 900 °C en présence et en absence de nickel, ce qui signifierait qu'à cette température, une atmosphère d'espèces sulfureuses est présente dans le four qui pourraient effectivement se redéposer sur les particules de Ni.

Cette hypothèse explique l'augmentation surprenante de l'activité électrocatalytique lors du test de vieillissement accéléré. De plus, la composition atomique de surface évaluée des espèces à base de Ni (**Figure 30B**) indique que la température de calcination à 900 °C provoque une diminution de la quantité des oxydes de nickel et favorise la formation des nanoparticules de Ni (31% at) et de composés Ni_3S_2 (45% at) par rapport à la calcination à 800 °C (26% at de Ni et 42% at de Ni_3S_2).

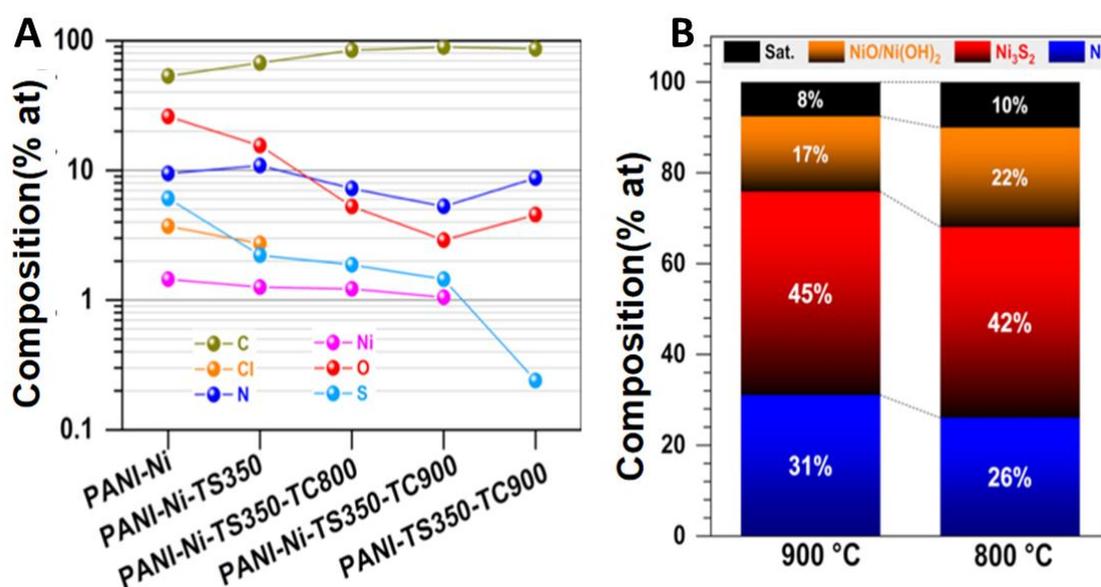


Figure 30 : Caractérisation de la surface par XPS. (A) Composition atomique globale de la surface de différents matériaux à base de PANI-Ni (0.156 M (Ni(+II))). (B) Composition atomique de la surface des espèces à base de Ni de PANI-Ni-TS350-TC900 et PANI-Ni-TS350-TC800.

La composition des groupements fonctionnels est rapportée **Figure 31A**. On remarque que l'azote total est de 5,3 à 8,7 % at, composé en majorité d'azote pyridinique (38-44 %) et d'azote graphitique (40-46 %), connus comme étant les principales espèces actives de l'azote, ce qui pourrait expliquer les performances électrocatalytiques obtenues avec les matériaux synthétisés dans cette étude [231, 248-250]. La présence d'azote pyridinique majoritairement est confirmée par la répartition atomique des espèces de carbone C=C qui représentent 58-68 % at (**Figure 31B**).

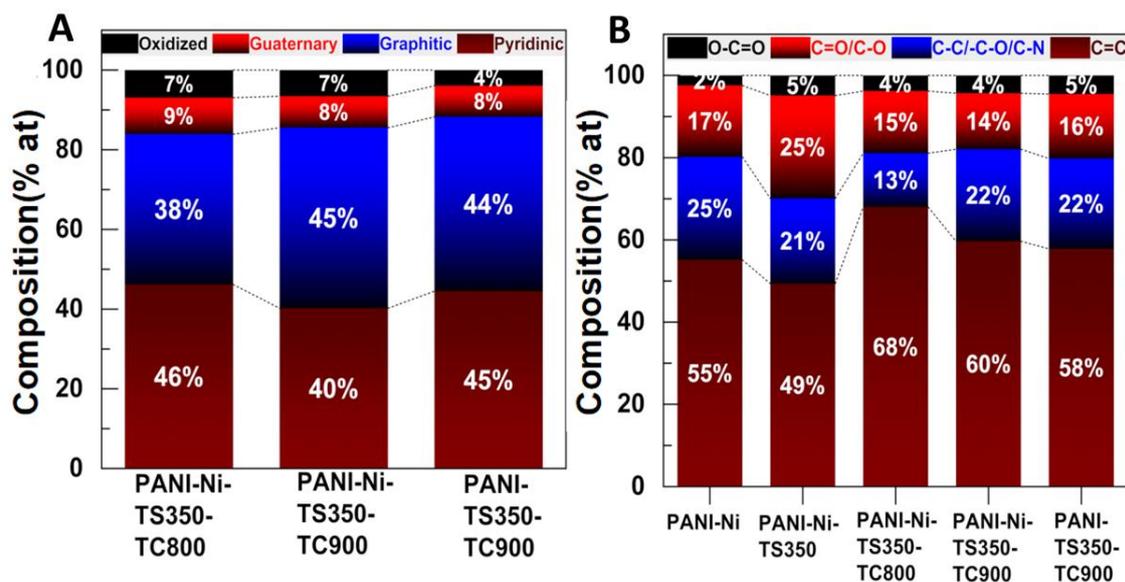


Figure 31 : Caractérisation et composition de la surface par XPS : (A) Espèces à base d'azote (N) et (B) Espèces à base de carbone pour les différents matériaux étudiés.

III.7 Caractérisation d'électrodes modifiées vis-à-vis de la détection de glucose

Après avoir optimisé les conditions de synthèse de la polyaniline et du PANI-Ni, il a été démontré en particulier que les propriétés électrochimiques de ces matériaux dépendent fortement des conditions de mise en œuvre. La deuxième étape de ce chapitre consiste à tester le matériau PANI-Ni optimisé vis-à-vis de la réaction de l'électrooxydation du glucose en milieu tampon neutre (Phosphate buffer (PBS, pH7)).

L'encre catalytique à base des matériaux synthétisés est préparée en mélangeant par ultrasons 360 μL d'isopropanol, 40 μL de Nafion en suspension et environ 4 mg de catalyseur en poudre. Environ 40 μL de l'encre homogène est déposée sur chaque face de l'électrode support en tissu de carbone (CP) en forme de L ($0,5 \times 0,5 \text{ cm}^2$), d'une surface totale de $0,5 \text{ cm}^2$, cela donne une charge d'environ 0.025 mg cm^{-2} .

Les caractérisations électrochimiques ont été effectuées dans une cellule de 10 mL de volume, avec une contre-électrode en platine, une électrode de référence Ag/AgCl et l'électrode modifiée à base de matériaux synthétisés comme l'électrode de travail, en milieu tampon (Ph=7) à l'air libre (sans barbotage de gaz inerte N_2).

Comme travail préliminaire pour stabiliser nos électrodes, 10 VCs successives ont été enregistrées dans l'intervalle de potentiel 0.9 à 1.63 V vs. RHE, dans un tampon synthétique à pH = 7 sans glucose à une vitesse de balayage de 50 mV s⁻¹. L'essai en présence de glucose (5μl) est effectué avec une vitesse de balayage de 5mV.s⁻¹, pendant 3 cycles.

La **Figure 32** présente les VCs de PANI, PANI-TS350-TC900-6h et PANI-Ni-TS350-TC900-TC6h en absence et en présence de glucose. Aucun pic n'est observé, soit en absence ou en présence du glucose pour les échantillons de polyaniline et de polyaniline calcinée à 900 °C. La polyaniline dopée par HCl est quasiment inactive en un milieu neutre ou basique. De ce fait, il devient impératif de penser à un autre traitement de la polyaniline pour apporter des nouvelles fonctionnalités au matériau. Pour PANI-Ni-TS350-TC900-TC6h un pic anodique est observé avec absence du pic cathodique lié au processus Ni(OH)₂/NiOOH. Une légère augmentation de densité de courant dans la zone faradique est observée, probablement due à l'injection de 5μL de la solution du glucose dans le milieu réactionnel.

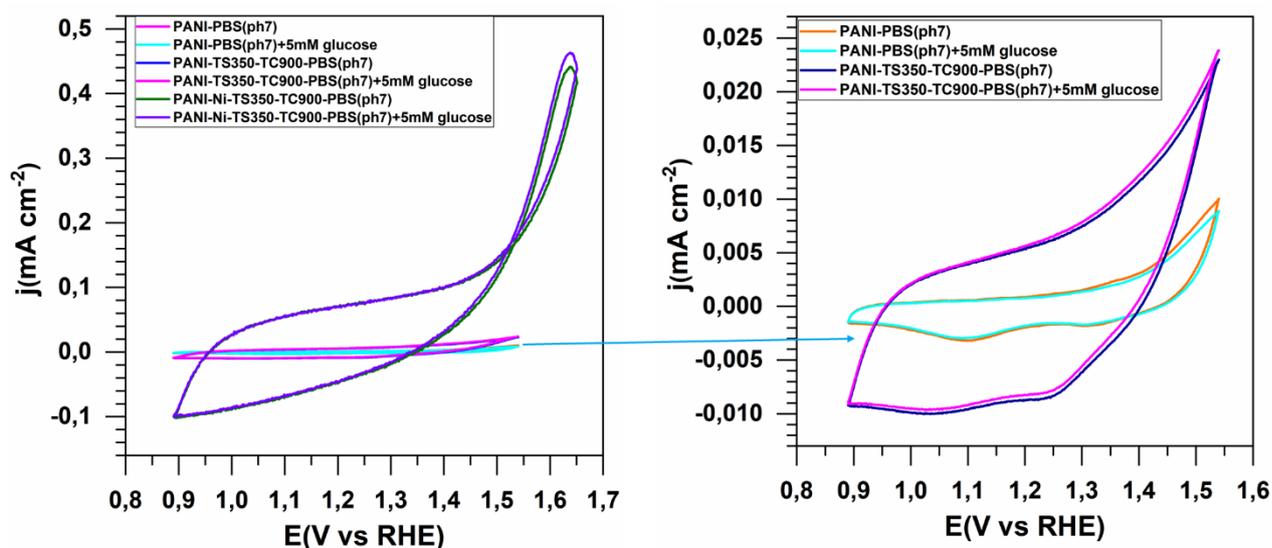


Figure 32 : Voltammétries cycliques à 5 mV s⁻¹ en milieu neutre (PBS, pH 7) en absence et présence du glucose (5 mM) pour PANI, PANI-TS350-TC900-TC6h et PANI-Ni-TS350-TC900-TC6h.

Le transfert électronique du PANI-Ni-TS350-TC900-TC6h en fonction de la concentration en glucose a été évalué. La **Figure 33** montre les VCs entre 0.90 et 1.63 V vs. RHE, à une vitesse de balayage 5 mV s⁻¹ pour différentes concentrations en glucose (0, 5 et 7.5 mM). On constate une légère augmentation de densité de courant pour le pic anodique Ni(OH)₂/NiOOH avec l'augmentation de la concentration en glucose. Les VCs sont presque confondues et nous ne permettent pas de tirer des conclusions ou appréciations.

Les résultats présentés constituent un résultat préliminaire sur l'utilisation de nos matériaux. Ils ne sont pas concluants pour préjuger de l'efficacité catalytique de nos matériaux à être utilisés pour la détection de faibles concentrations de glucose en milieu neutre. Le travail doit se poursuivre avec d'autres modifications (ex. milieu réactionnel ; milieu basique).

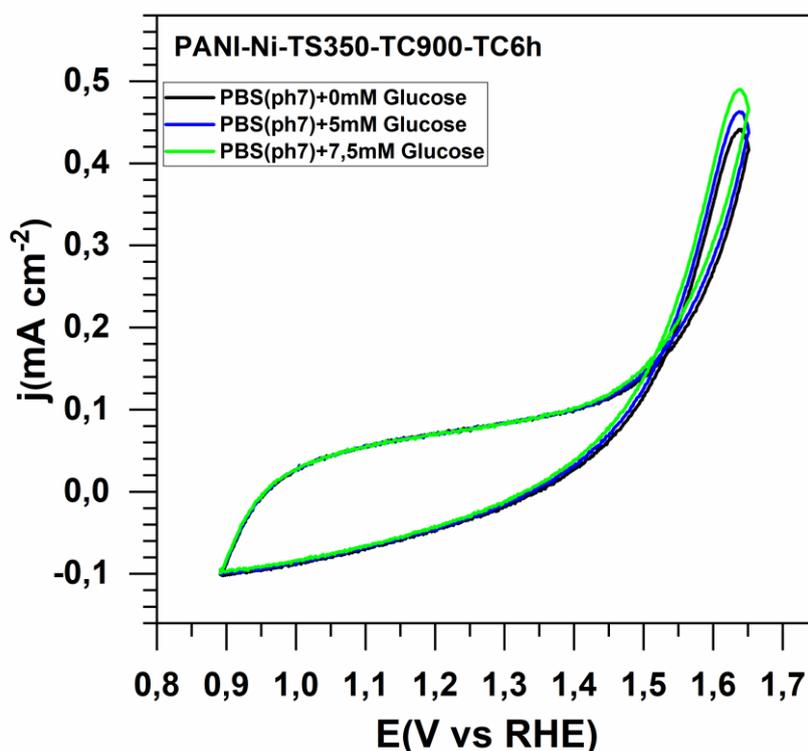


Figure 33 : Voltammétries cycliques à 5 mV s^{-1} en milieu neutre (PBS, pH 7) pour PANI-Ni-TS350-TC900-TC6h en fonction de la concentration du glucose (0, 5 et 7.5 mM).

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré l'effet des conditions de synthèse et du traitement thermique sur la polyaniline et le composé polyaniline- nickel pour la génération d'une nouvelle structure composée essentiellement de nanoparticules de sulfure de nickel Ni_3S_2 autosupportées par des réseaux nanostructurés azote-soufre-nickel-carbone. Les matériaux obtenus présentent de nouvelles fonctionnalités et une bonne activité électrochimique pour la réaction de dégagement d'hydrogène (H_2) et la réaction de dégagement d'oxygène (O_2) en milieu alcalin.

L'étape de stabilisation intermédiaire (à 350 °C sous air) est une étape cruciale pour obtenir des catalyseurs hautement actifs et durables après la calcination à 800-1000 °C sous azote gazeux. Les diverses caractérisations réalisés mettent en évidence la présence majoritaire de la phase Ni_3S_2 dans l'échantillon, ces particules présentent une forme conique de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Le développement de nouveaux matériaux d'électrode ayant des propriétés électrocatalytiques, synthétisés à partir de produits moins coûteux comme la polyaniline, et leur utilisation dans diverses applications électrochimiques font l'objet de nombreuses études.

Dans l'objectif de préparer une matrice de polymère conducteur sous la forme de poudre, nous nous sommes intéressés à la synthèse de la polyaniline (PANI) par polymérisation chimique de l'aniline, pour mettre en évidence l'influence des conditions de synthèse, comme la nature et la concentration de l'agent dopant et de l'oxydant, sur la morphologie, les propriétés physico-chimiques et électrochimiques. Une grande partie de ce travail a donc été consacrée à optimiser les paramètres de synthèse de ces matériaux. La PANI optimisée a été exploitée pour développer un nouveau matériau d'électrode très efficace, en introduisant les nanoparticules métalliques de nickel, générées par calcination à haute température (1000 °C), via un mécanisme de croissance Vapeur-Liquide- Solide (VLS).

Nous avons utilisé différentes méthodes de caractérisation physicochimiques (ATG-DSC, spectroscopie Raman, DRX, MEB, EDX, ICP, CHNS, BET et XPS) et électrochimiques (voltampérométrie, LSV et spectrométrie d'impédance électrochimique, EIS), pour évaluer les diverses propriétés des matériaux élaborés.

Dans la première partie, nos résultats montrent clairement la dépendance de propriétés morphologiques, la conductivité électrique et les performances électrochimiques de la polyaniline avec les conditions de mise en œuvre. La diffraction des rayons X a mis en évidence la structure de la polyaniline dopée/semi cristalline et la corrélation entre le taux de cristallinité et la conductivité électrique de la polyaniline. Plus le degré d'ordre des chaînes est élevé, meilleure est la conductivité électrique. La conductivité dépend aussi de l'état d'oxydation et du degré de dopage. La valeur de conductivité maximale (1.39 S cm^{-1}) est obtenue pour des conditions stœchiométriques en agent oxydant et agent dopant ($\text{HCl} = 0.5 \text{ M}$ et un rapport molaire $[\text{agent oxydant}]/[\text{aniline}] = 0,5$). Tandis que la faible valeur de conductivité électrique ($2,6 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$), est obtenue en utilisant le dichromate de potassium comme agent oxydant.

L'analyse thermique par ATG a montré que la polyaniline synthétisée présente une bonne stabilité thermique dans l'air jusqu'à 500 °C.

La nature de l'agent oxydant influence la morphologie du matériau. En effet, la caractérisation par MEB des poudres de polyaniline révèle que la polyaniline synthétisée avec l'oxydant APS permet d'obtenir des morphologies granulaires liées à des zones nanofibreuses,

formant une structure sous forme de chou-fleur avec une grande surface spécifique. Les résultats XPS montrent que l'utilisation de l'APS conduit à la formation de l'émeraldine sel (le meilleur rapport [agent oxydant]/[aniline] est de 0,5), tandis que la forme pernigraniline résulte de l'utilisation de $K_2Cr_2O_7$, confirmée par FTIR.

Les électrodes ont été fabriquées en déposant une encre catalytique sur la surface du carbone vitreux (0.196 cm^2) pour examiner leurs performances électrochimiques vis-à-vis de la réaction d'évolution de l'hydrogène. La caractérisation électrochimique par CV, LSV et EIS montre que le PANi-HCl0,5-R0,5-APS est le catalyseur le plus efficace. La stabilité électrochimique de ces électrodes dans le temps a été étudiée par LSV, en faisant varier le potentiel d'électrode de l'OCP à 1,0 V vs. RHE. Après 500 cycles, le PANi-HCl0,5-R0,5-APS a un potentiel d'électrode stable de -0,5 V vs. RHE à une densité de courant de -10 mA cm^{-2} et une pente Tafel d'environ 120 mV dec^{-1} . Ces résultats montrent une amélioration des performances catalytiques et une bonne stabilité électrochimique, confirmant l'importance d'optimiser la synthèse de la polyaniline pour des applications électrochimiques.

Dans la deuxième partie, nous avons présenté une méthode sacrificielle en deux étapes pour convertir thermiquement le produit de polymérisation de l'aniline en présence de $Ni^{(II)}$ (PANI-Ni) en un électrocatalyseur hétérogène plus actif. Nous avons en particulier étudié l'influence de la méthode de récupération de produits de polymérisation, la température de stabilisation, la durée et la température de calcination sur les propriétés physico-chimiques et électrochimiques des nouveaux matériaux développés.

Il a été observé qu'une étape de stabilisation sous air est une étape cruciale pour la récupération de catalyseurs hautement actifs et durables par la calcination à 800-1000 °C sous atmosphère inerte (N_2), 350 °C étant la température de stabilisation optimale.

Le matériau carboné issu de la calcination thermique à hautes températures (800-1000 °C) soit de la polyaniline seule ou du PANI-Ni, montre une excellente stabilité thermique jusqu'à 500 °C avec une perte de masse totale de 8 %, et sans aucune perte de masse à partir de 350 °C.

La formation de nanoparticules métalliques a été confirmée à la fois par une cartographie EDX et des caractérisations par DRX. La phase Ni_3S_2 est majoritairement présente dans les matériaux produits par calcination à hautes températures. L'analyse EDX exclut l'hypothèse de la présence de composés chimiques oxygénés à base de nickel tels que l'oxyde de nickel (II) (NiO), l'oxyhydroxyde de nickel ($NiO(OH)$), l'oxyde de nickel (III) (Ni_3O_4) ou le dioxyde de

nickel (NiO_2). La quantité de nickel estimée par l'analyse ICP est d'environ 8 et 32 % en poids dans le cas du PANI-Ni synthétisé respectivement en présence de 0.023 et 0.156M en Ni ($^{+II}$).

D'autres études par MEB ont montré que la majorité de particules de Ni_3S_2 de quelques dizaines de nm à quelques centaines de nm sont d'une forme conique, avec une dispersion bien homogène, ce qui suggère l'implication du mécanisme vapeur-liquide-solide (VLS).

L'analyse de l'état de surface par XPS a démontré que la distribution atomique des éléments Ni et S dans Ni_3S_2 est du type noyau-coquille avec un enrichissement des atomes S en surface. La formation des groupements azotique, tels que (-N = C, N-pyridinique), N-pyrrolique et N-graphitique, sont des sites avec des propriétés électrochimiques très actives.

L'activité électrocatalytique des électrodes fabriquées en tant que matériaux bifonctionnels a été évaluée par rapport à HER et OER en milieu alcalin 0,1M KOH. Le matériau optimisé est PANI-Ni-TS350-TC900-TC6h, constitué de nanoparticules de Ni_3S_2 autosupportées par des réseaux nanostructurés azote-soufre-nickel-carbone dérivés de la polyaniline-Nickel. Les études électrochimiques dans l'électrolyte 1M KOH ont démontré que la surtension nécessaire pour atteindre la densité de courant métrique usuelle de 10 mA cm^{-2} est de 194 mV pour HER (pente du Tafel = 84 mV dec^{-1}) et 360 mV pour OER (pente du Tafel = 35 mV dec^{-1}) après 62 h de fonctionnement continu. Au lieu de diminuer, il a été étonnamment constaté que la performance du catalyseur a augmenté pendant la mesure du vieillissement accéléré. La performance actuelle est supérieure à celles de catalyseurs similaires à base de Ni_3S_2 décrites dans la littérature récente, où la surtension du HER est généralement de 350-475mV à 10 mA cm^{-2} . Ces résultats sont satisfaisants en comparaison avec un catalyseur commercial de référence en Pt/Vulcan testé dans nos conditions pour HER (surtension = 92mV et pente de Tafel).

Nos résultats ouvrent donc la voie à la synthèse de nouveaux matériaux à base de catalyseurs inorganiques abondants avec des performances et stabilité pour les applications de production d'hydrogène au niveau mondial similaire aux catalyseurs actuels à base de métaux nobles, mais limités par leur rareté et leur prix élevé.

Perspectives :

Pour la suite de ce projet de recherche, il serait intéressant de réaliser des matrices de polyaniline par une autre méthode de synthèse cette fois-ci électrochimique, pour obtenir des films fins directement déposés sur le support conducteur en carbone (carbon paper). L'incorporation des nanoparticules devrait être aussi étudiée pour évaluer leurs performances

catalytiques en HER (H_2) et vis-à-vis de l'oxydation électrocatalytique du glucose. Il serait alors intéressant de faire une comparaison des performances électrochimiques entre les 2 méthodes de synthèse de polyaniline (chimique et électrochimique). L'activité électrochimique de nouvelles électrodes vis-à-vis l'électro-oxydation du glucose sera évaluée en exploitant la voltammetrie cyclique et le chronopotentiométrie dans un milieu neutre et alcalin (0.1 M KOH).

Annexes

Annexe 1

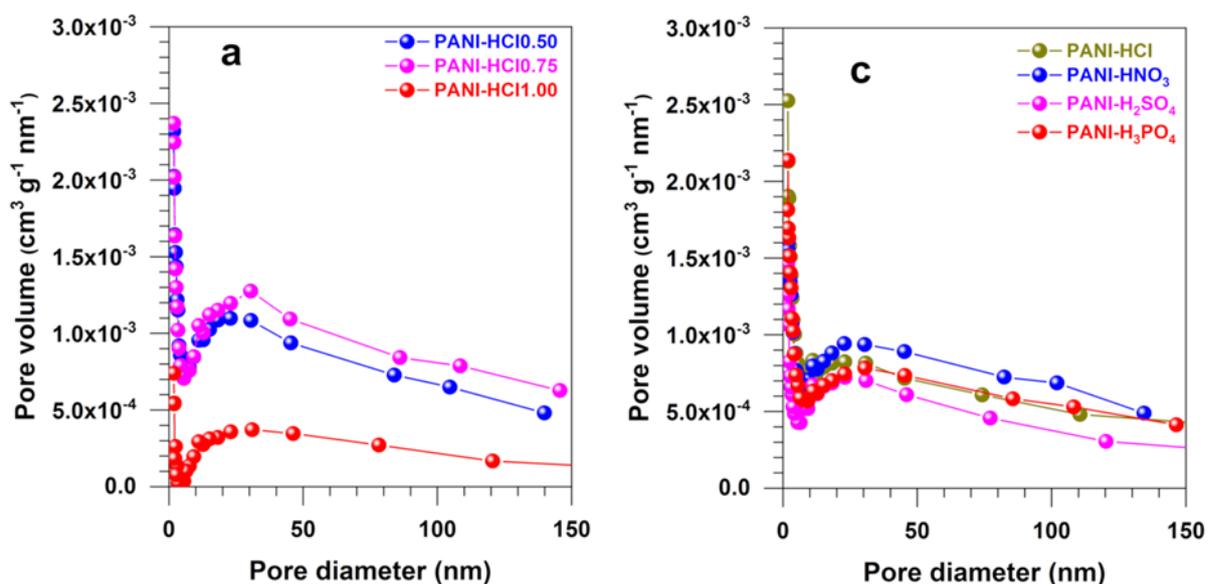


Figure 1. A₁ : Courbes de distribution de la taille des pores. (a) PANI synthétisée à différentes concentrations en HCl (0,3 à 1,00 M) avec APS comme agent oxydant ($R = [APS]/[ANI] = 2$). (b) PANI synthétisés avec HCl à 0,5 M, $[APS] = 0,2$ M pour différents rapports $R = [APS]/[ANI]$.

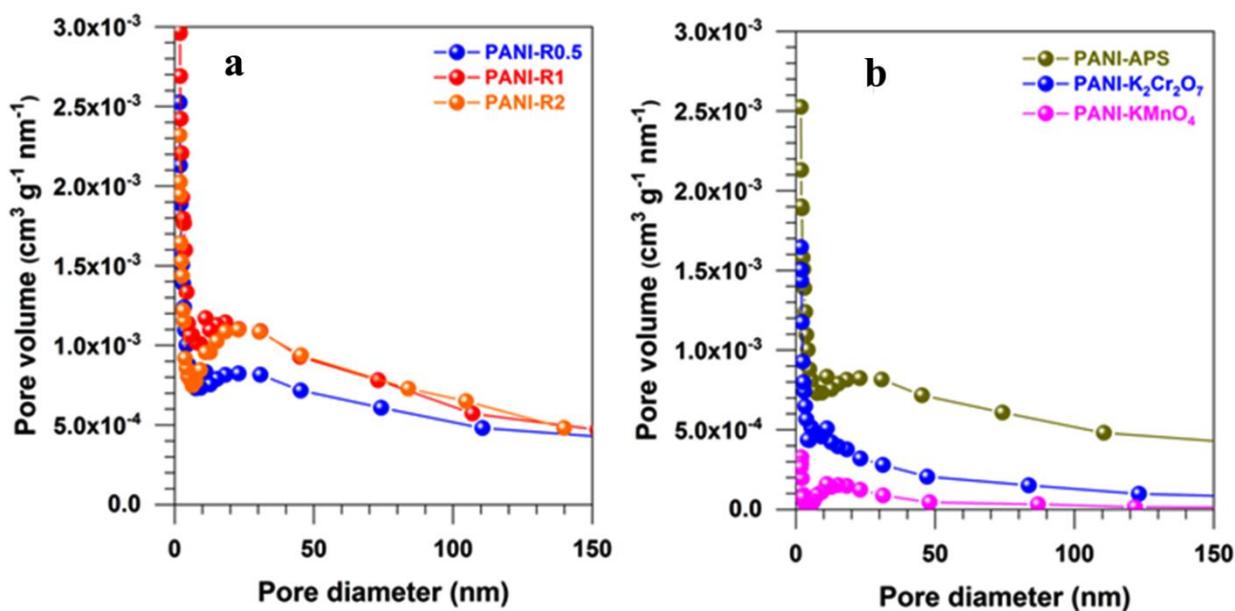


Figure 2. A₁ : Courbes de distribution de la taille des pores. (a) PANI synthétisée avec différents agents dopants à 0,5 M, $[APS] = 0,2$ M et $R = [APS]/[ANI] = 0,5$. (b) PANI synthétisée avec différents agents oxydants $R = [agent\ oxydant]/[ANI] = 0,5$, HCl à 0,5 M et $[ANI] = 0,4$ M.

Tableau 1. A₁ : Pics caractéristiques (FTIRs) de la polyaniline synthétisée sous diverses conditions.

Échantillons	Nombre d'onde (cm ⁻¹)								
PANI-HCl0.30_APS_R2	3444	2928	2854	1579	1497	1310	1142	826	511
PANI-HCl0.50_APS_R2	3454	2925	2849	1568	1481	1300	1123	803	511
PANI-HCl0.75_APS_R2	3437	2925	2849	1579	1489	1292	1126	803	511
PANI-HCl1.00_APS_R2	3454	2925	2854	1582	1481	1292	1126	803	511
PANI-R0.40_HCl0.50_APS	3454	2925	2847	1568	1474	1292	1118	795	498
PANI-R0.50_HCl0.50_APS	3454	2925	2847	1560	1465	1292	1118	795	498
PANI-R0.67_HCl0.50_APS	3445	2925	2847	1560	1474	1292	1118	795	511
PANI-R1_HCl0.50_APS	3446	2925	2854	1568	1474	1292	1118	803	511
PANI-R2_HCl0.50_APS	3454	2925	2849	1568	1481	1300	1123	803	511
PANI-HCl_R0.50_APS	3454	2925	2847	1560	1465	1292	1118	795	498
PANI-HNO ₃ _R0.50_APS	3446	2925	2854	1576	1466	1292	1119	795	498
PANI-H ₂ SO ₄ _R0.50_APS	3461	2925	2849	1568	1475	1292	1123	795	498
PANI-H ₃ PO ₄ _R0.50_APS	3446	2925	2854	1576	1474	1292	1118	795	498
PANI-HCl_R0.50_APS	3454	2925	2847	1560	1465	1292	1118	795	498
PANI-K ₂ Cr ₂ O ₇ _R0.50_HCl	3425	2928	2849	1588	1502	1319	1159	841	510
PANI-KMnO ₄ _R0.50_HCl	3437	2925	2849	1588	1502	1306	1147	804	498

Tableau 2. A₁ : Taille des cristallites et l'espace interchaînes (d) déterminés à partir la formule de Scherer et Bragg pour l'orientation cristallographique (110) de la polyaniline synthétisée sous diverses conditions.

Échantillons	2θ(°)	d(°)	L (nm)
PANI-HCl0.30_APS_R2	25.28	3.17	3.77
PANI-HCl0.50_APS_R2	25.69	3.12	4.73
PANI-HCl0.75_APS_R2	25.69	3.12	4.12
PANI-HCl1.00_APS_R2	25.54	3.14	2.32
PANI-R0.40_HCl0.50_APS	25.44	3.15	5.88
PANI-R0.50_HCl0.50_APS	25.69	3.12	6.40
PANI-R0.67_HCl0.50_APS	25.45	3.15	5.92
PANI-R1_HCl0.50_APS	25.76	3.11	5.90
PANI-R2_HCl0.50_APS	25.69	3.12	4.73
PANI-HCl_R0.50_APS	25.69	3.12	6.40
PANI-HNO ₃ _R0.50_APS	25.36	3.16	5.24
PANI-H ₂ SO ₄ _R0.50_APS	25.41	3.15	5.90
PANI-H ₃ PO ₄ _R0.50_APS	25.51	3.14	5.50
PANI-HCl_R0.50_APS	25.69	3.12	6.40
PANI-K ₂ Cr ₂ O ₇ _R0.50_HCl	20.78	3.84	0.80
PANI-KMnO ₄ _R0.50_HCl	24.15	3.31	0.74

Tableau 3. A₁ : Données physico-chimiques de la polyaniline synthétisée sous diverses conditions, extraites de l'analyse ATG-DSC et BET.

Échantillons	ATG-DSC					BET		
	Domaine T (°C)	Perte de masse (%)		T (°C)	ΔH (J g ⁻¹)	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	R_{BHJ} (nm)	V_{total} (cm ³ g ⁻¹)
		Parcial	Totale					
PANI-HCl0.30_APS_R2	120-230	12.7	40.6	140.2	193.2	□	□	□
	230-365	13.8		271.2	82.7			
	365-500	14.1		377.6	229.1			
PANI-HCl0.50_APS_R2	120-230	11.5	40.2	142.6	19.9	23	14.14	0.13
	230-365	14.8		175.7	112.9			
	365-500	13.9		275.3	291.0			
PANI-HCl0.75_APS_R2	120-230	11.7	40.3	143.4	22.2	25	14.82	0.16
	230-365	15.1		173.3	112.2			
	365-500	13.5		275.4	110.2			
PANI-HCl1.00_APS_R2	120-230	11.3	39.3	147.4	17.1	6	15.16	0.06
	230-365	15.3		182.8	77.7			
	365-500	12.4		275.6	90.3			
PANI-R0.50_HCl0.50_APS	120-230	16.9	51.8	152.2	199.7	21	10.82	0.11
	230-365	16.1		274.2	155.2			
	365-500	18.9		422.1	54.10			
PANI-R1_HCl0.50_APS	120-230	13.6	38.2	141.4	28.6	26	10.68	0.13
	230-365	14.3		170.9	152.8			
	365-500	10.3		273.6	127.9			
PANI-R2_HCl0.50_APS	120-230	11.5	40.2	142.2	19.9	23	14.15	0.13
	230-365	14.8		157.7	112.9			
	365-500	13.9		275.3	291.0			
PANI-HCl_R0.50_APS	120-230	16.9	51.8	152.2	199.7	21	10.82	0.13
	230-365	16.1		274.2	155.2			
	365-500	18.9		422.1	54.10			
PANI-HNO ₃ _R0.50_APS	120-175	12.2	33.2	137.0	1.77	20	14.02	0.12
	175-265	10.9		163.3	204.5			
	265-500	10.0		228.0	216.6			
PANI-H ₂ SO ₄ _R0.50_APS	120-225	16.0	46.8	140.5	14.32	16	11.87	0.10
	225-380	17.0		168.5	194.8			
	380-500	13.8		284.9	1.33			
PANI-H ₃ PO ₄ _R0.50_APS	120-225	14.9	42.0	136.9	1.77	18	13.60	0.11
	225-325	16.1		163.6	204.1			
	325-500	11.0		228.0	216.6			
PANI-APS_R0.50_HCl	120-230	16.9	51.8	152.2	199.7	21	10.82	0.13
	230-365	16.1		274.2	155.2			
	365-500	18.9		422.1	54.1			
PANI-K ₂ Cr ₂ O ₇ _R0.50_HCl	120-275	12.0	31.5	126.1	63.7	11	9.64	0.04
	275-500	19.5		195.4	34.0			
PANI-KMnO ₄ _R0.50_HCl	120-250	10.5	41.3	134.9	2.7	2	10.82	0.01
	250-350	12.9		271.7	0.5			
	365-500	17.8		329.4	11.6			

Tableau 4. A₁ : Conductivité électrique (δ) et les données de l'analyse EIS de polyaniline synthétisé sous divers conditions.

Échantillons	EC	EIS			
	$\delta(\text{S cm}^{-1})$	$R_{\Omega}(\Omega \text{ cm}^2)$	$R_{ct}(\Omega \text{ cm}^2)$	$Q_{CPE}(\mu\text{F s}^{a-1})$	a
PANI-HCl0.30_APS_R2	3.7×10^{-4}	1.4	10.3	1.6	0.90
PANI-HCl0.50_APS_R2	0.25	1.6	20.1	1.6	0.92
PANI-HCl0.75_APS_R2	0.18	1.3	26.2	1.2	0.92
PANI-HCl1.00_APS_R2	0.15	1.3	31.4	1.2	0.91
PANI-R0.50_HCl0.50_APS	1.39	2.4	15.2	1.8	0.90
PANI-R0.67_HCl0.50_APS	0.75	2.2	41.5	1.8	0.94
PANI-R1.00_HCl0.50_APS	0.64	2.1	17.5	1.8	0.94
PANI-R2.00_HCl0.50_APS	0.25	1.6	20.1	1.6	0.89
PANI-HCl_R0.50_APS	1.39	2.4	15.2	1.8	0.90
PANI-HNO ₃ _R0.50_APS	0.26	2.0	20.2	1.5	0.89
PANI-H ₂ SO ₄ _R0.50_APS	0.50	2.0	41.5	1.4	0.91
PANI-H ₃ PO ₄ _R0.50_APS	0.33	2.3	18.2	1.4	0.92
PANI-APS_R0.50_HCl	1.39	2.4	15.2	1.8	0.90
PANI-K ₂ Cr ₂ O ₇ _R0.50_HCl	2.6×10^{-5}	2.0	345.0	1.4	0.90
PANI-KMnO ₄ _R0.50_HCl	2.1×10^{-3}	1.4	75.4	1.3	0.93

Annexe 2

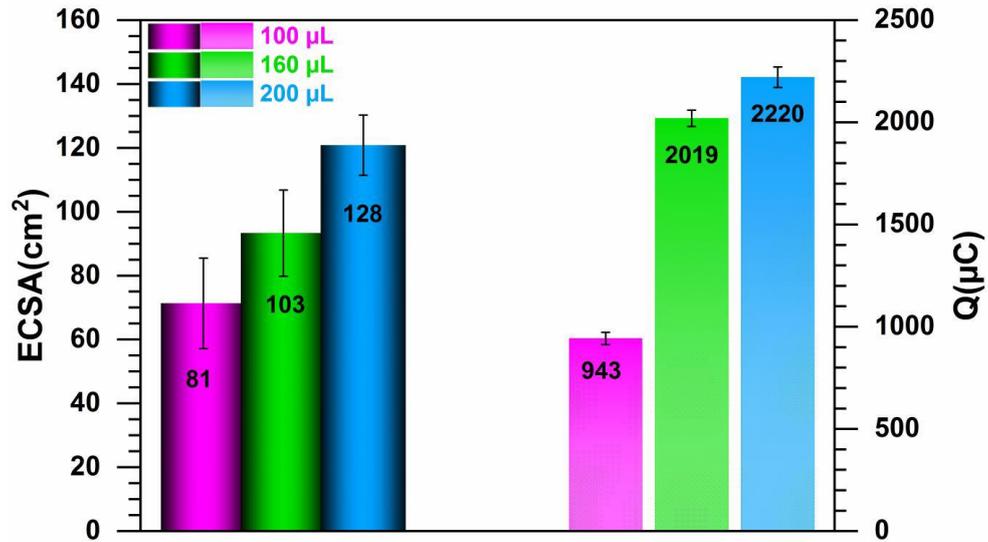


Figure 1 A₂ : Surface électrochimiquement active (ECSA) par la méthode de capacité à double couche (, charge électrique d'échange (Q) du processus faradique $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightarrow \beta,\gamma\text{-NiO}(\text{OH}) + \text{e}^-$ de PANI-Ni-TS290-TC1000-TC2h avec différents volume d'encre dans 0,1 M KOH à 25 °C.

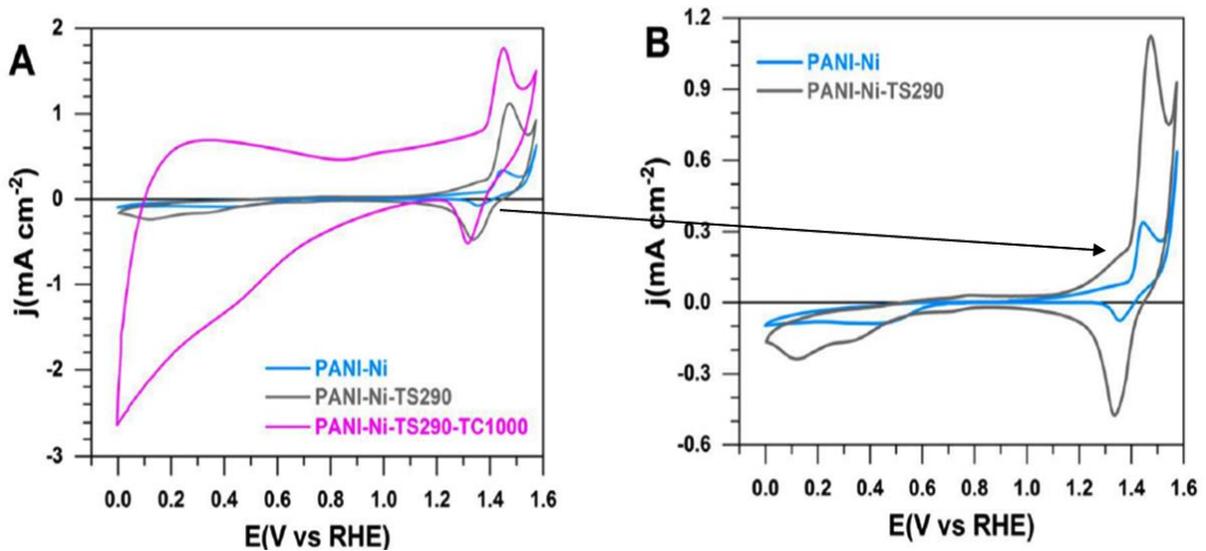


Figure 2. A₂ : (A) CVs à 50 mV s⁻¹ de PANI-Ni, PANI-Ni-TS290-TC1000-TC2h et PANI-Ni-TS290-TC1000-TC2h (V=100 µL), dans 0,1M KOH à 25 °C.

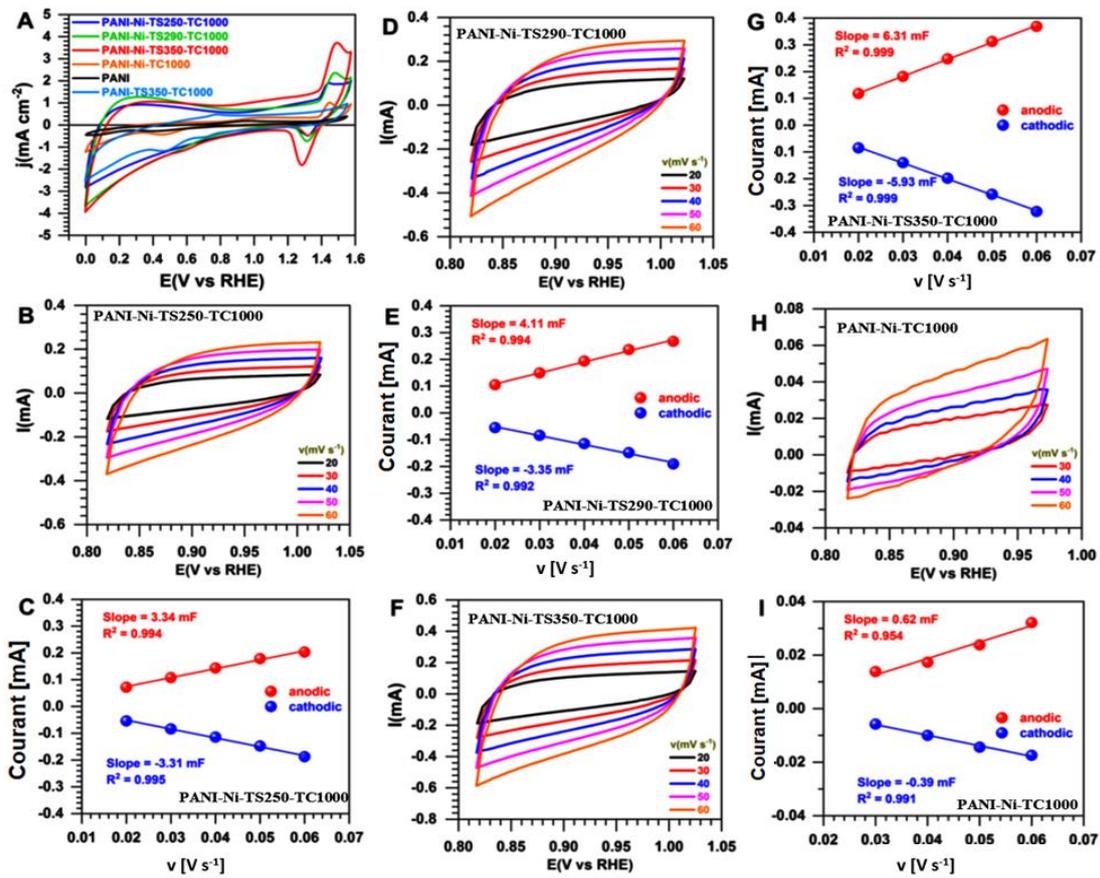


Figure 3. A₂ : (A) CVs enregistrés à 50 mV s^{-1} entre 0 et 1.58 V vs. RHE. (B-I) Mesures de capacité à double couche (C_{dl}) : (B, D, F, H) CVs enregistrés à différentes vitesses de balayage dans la région non faradique, (C, E, G, I) Courants anodiques (I_a) et cathodiques (I_c) à 0.93 V vs. RHE ; ($I_a = f(v)$).

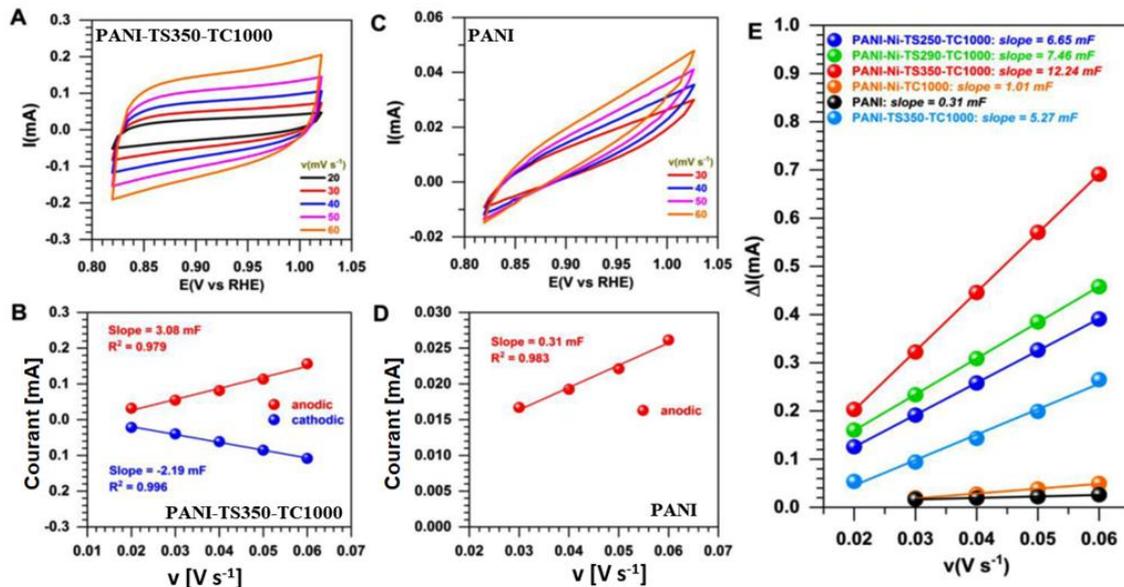


Figure 4. A₂ : (A, C) CVs enregistrés à différentes vitesses de balayage dans la région non faradique, (B, D) Courants anodique (I_a) et cathodique (I_c) à 0,93 V vs. RHE ; ($I_a = f(v)$), (E) tracé de la valeur absolue du courant de charge ($I = I_a - I_c$)

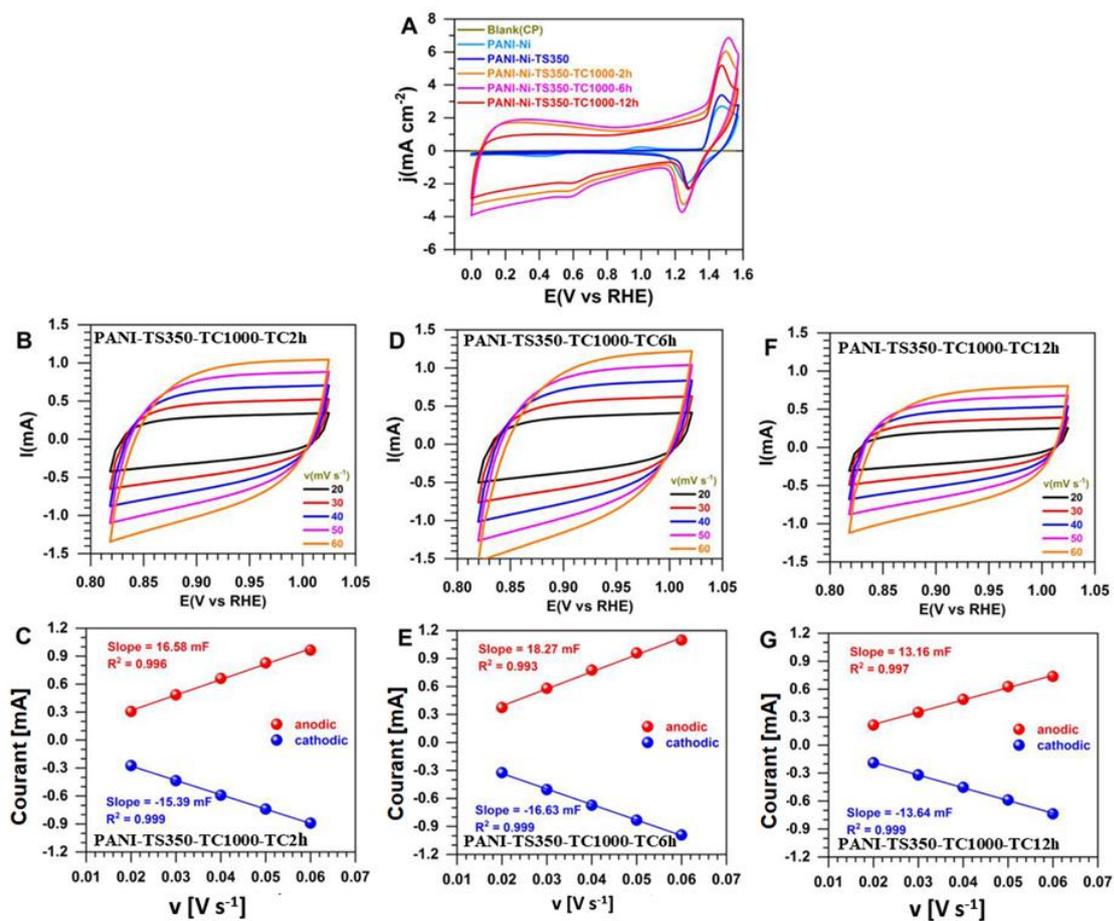


Figure 5. A₂ : (A) CV enregistrés à 50 mV s^{-1} entre 0 et 1.58 V vs. RHE, (B-G) Mesures de capacité à double couche pour la détermination de la surface électrochimiquement active (ECSA) : (B, D, F) CVs enregistrés à différentes vitesses de balayage, (C, E, G) Courants anodiques (I_a) et cathodiques (I_c) à 0.93 V vs. RHE ; ($I_a = f(v)$).

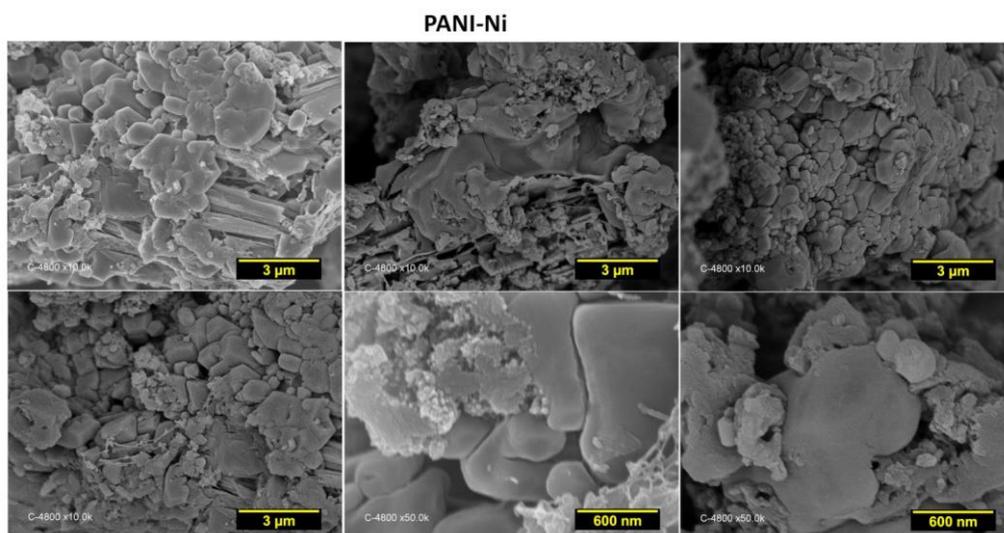


Figure 6. A₂ : Images MEB de PANI-Ni, synthèse avec $0,165 \text{ M Ni}^{(II)}$.

PANI-Ni-ST350

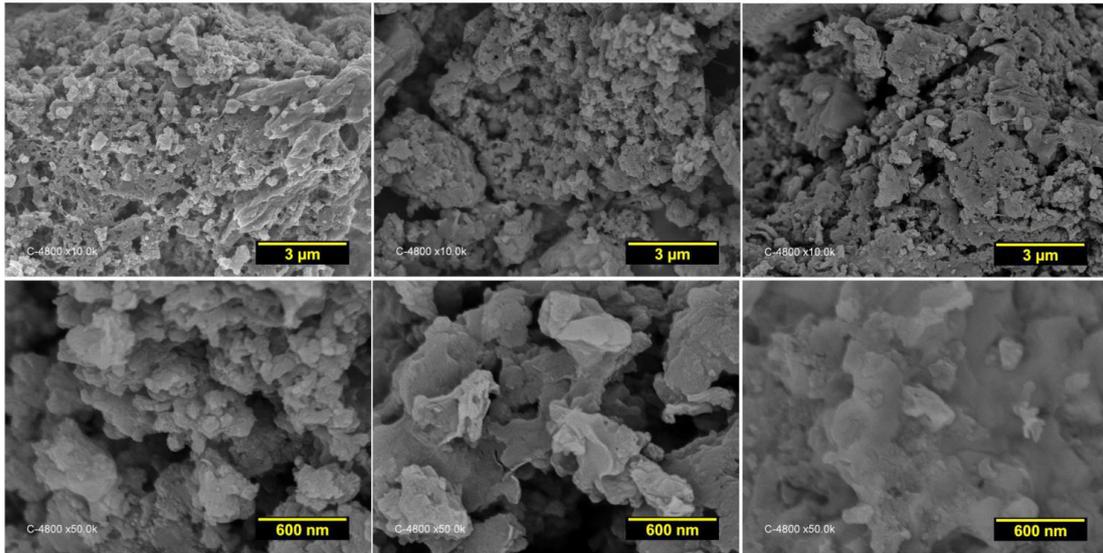


Figure 7. A₂ : Images MEB de PANI-Ni-TS350, synthèse avec 0,165 M Ni(+II).

PANI-Ni-ST350-TC1000-TC2h

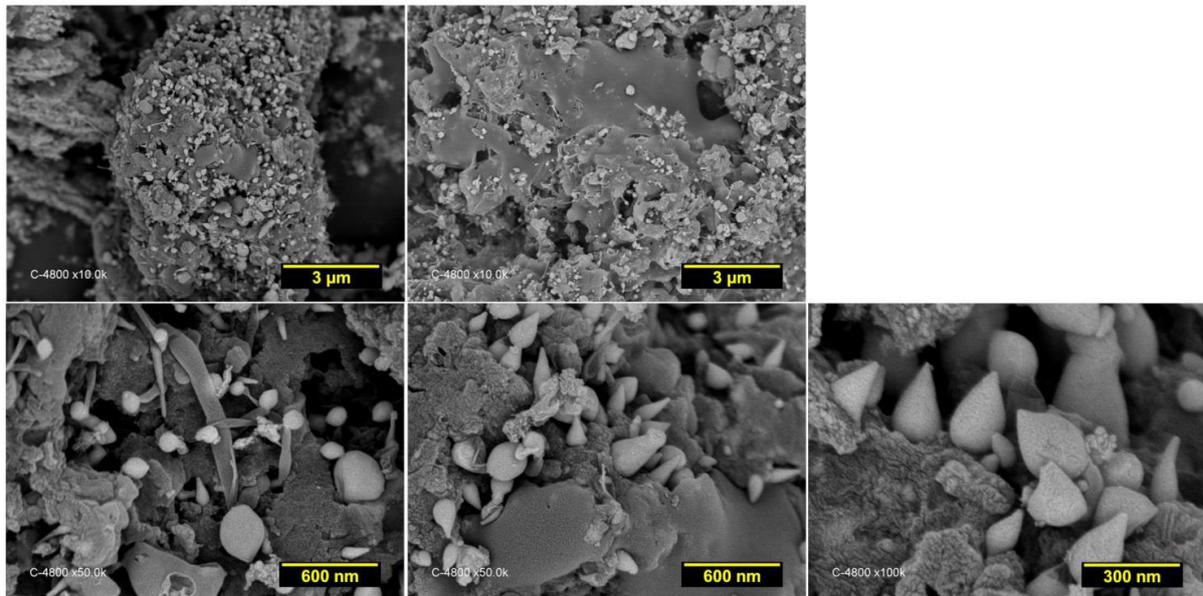


Figure 8. A₂ : Images MEB de PANI-Ni-TS350-TC1000-TC2h, synthèse avec 0,165 M Ni(+II)

PANI-Ni-ST350-TC1000-TC6h

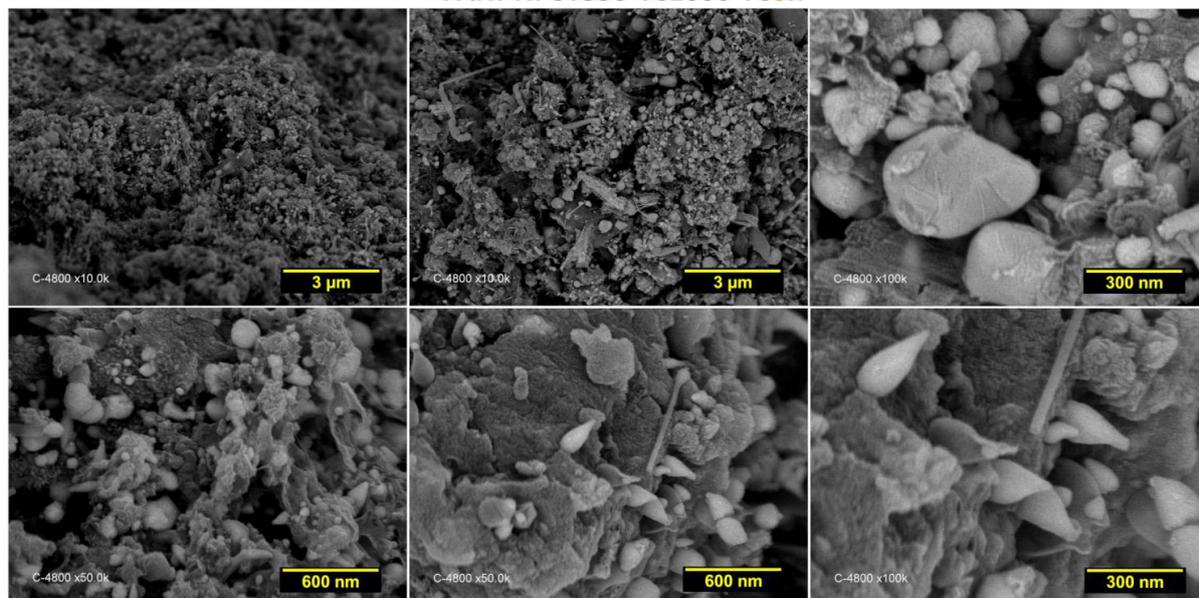


Figure 9. A₂ : Images MEB de PANI-Ni-TS350-TC1000-TC6h, synthèse avec 0,165 M Ni(+II).

PANI-Ni-ST350-TC1000-TC12h

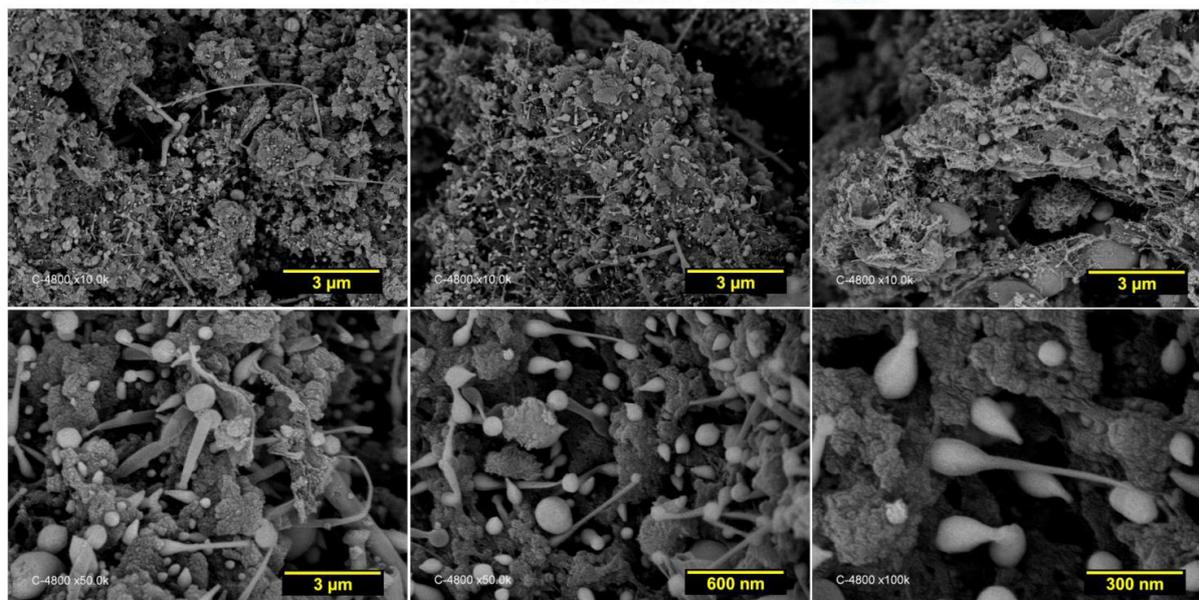


Figure 10. A₂ : Images MEB de PANI-Ni-TS350-TC1000-TC12h, synthèse avec 0,165 M Ni(+II).

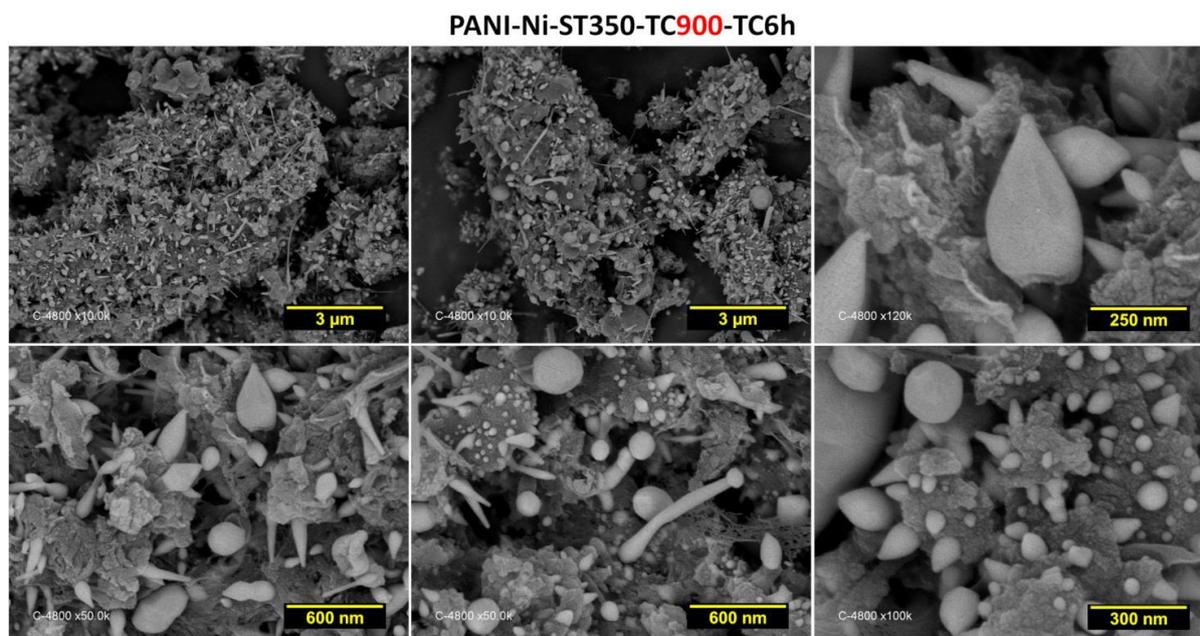
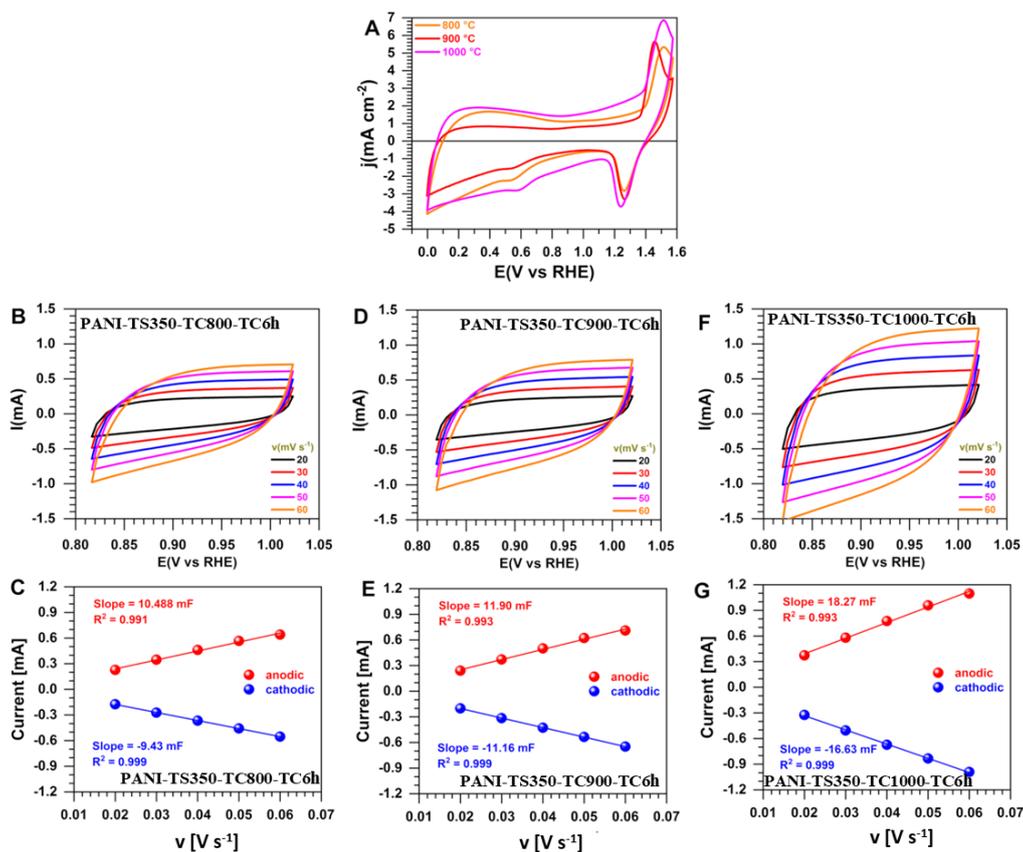


Figure 12. A₂ : Images MEB de PANI-Ni-TS350-TC900-TC6h, synthèse avec 0,165 M Ni(II).

PANI-Ni-TS350-TC800-TC6h

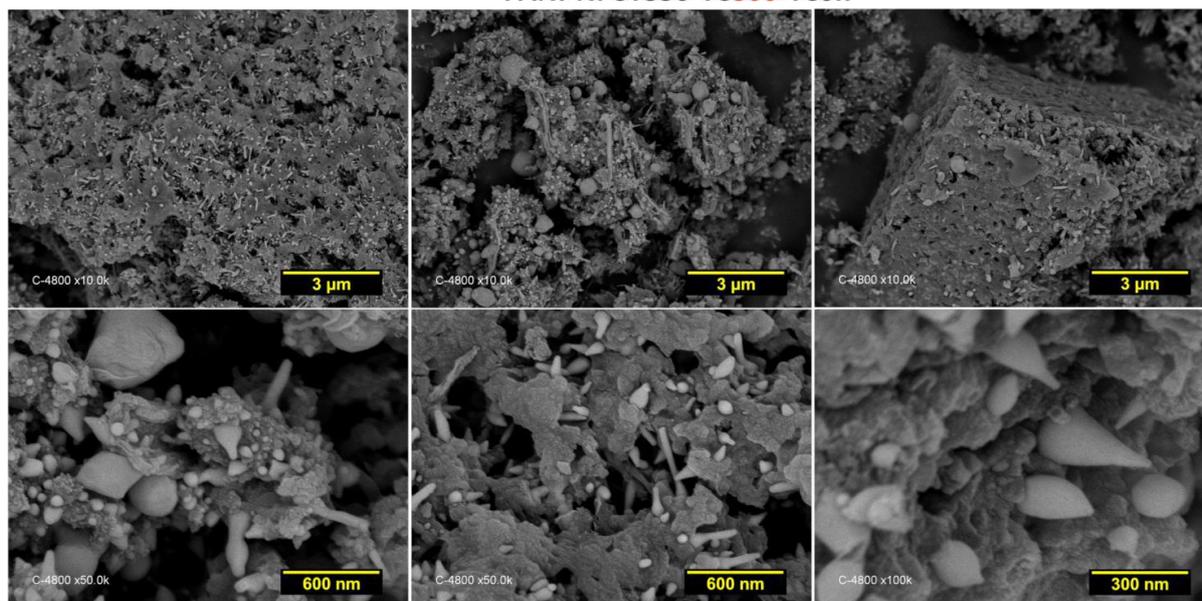


Figure 13. A₂ : Images MEB de PANI-Ni-TS350-TC800-TC6h, synthèse avec 0,165 M Ni(+II).

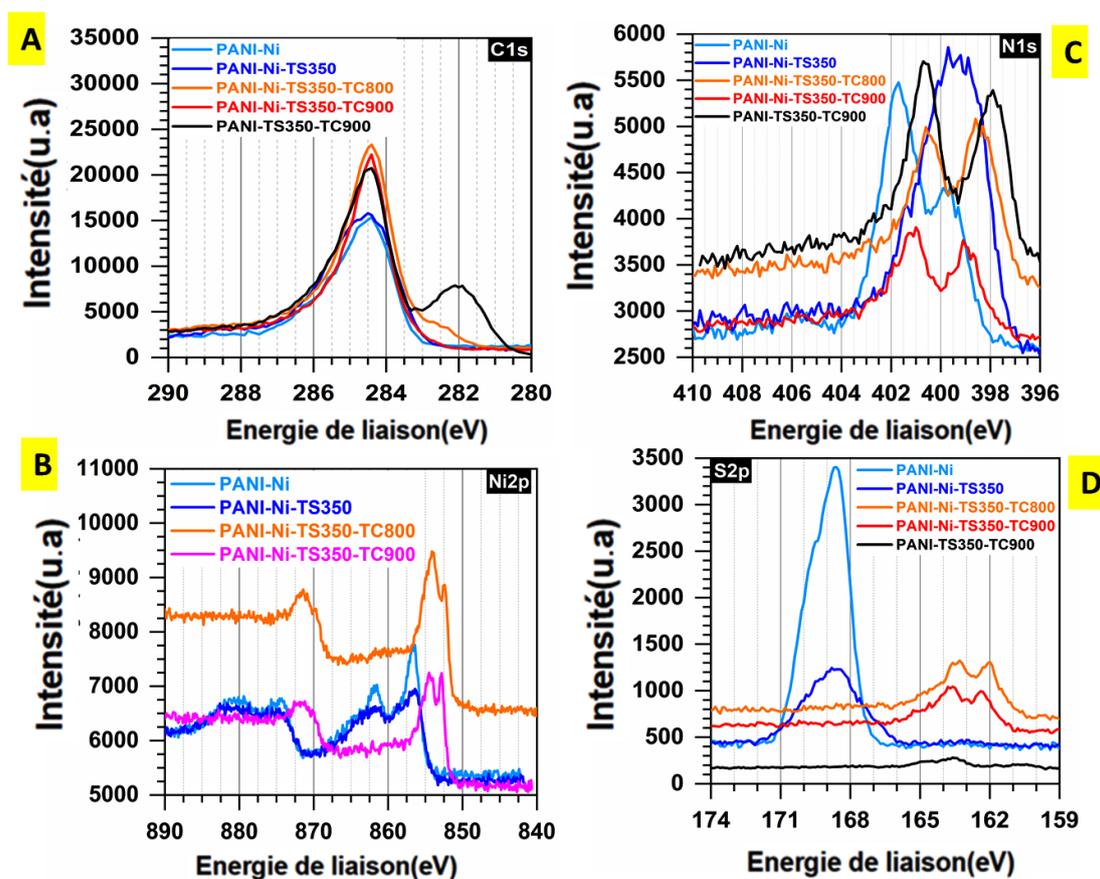


Figure 14. A₂ : Composition et Caractérisation structurale par XPS, superposition des spectres haute résolution de. (A) C1s, (B) Ni2p, (C) N1s et (D) S2p pour PANI-Ni, PANi-Ni-TS350, PANI-Ni-TS350-TC800, PANI-Ni-TS350-TC900 et PANI-TS350-TC900.

Tableau 1. A₂ : Données extraites à partir de l'ajustement des spectres EIS ($R_{\square} + Q_{CPE}/R_{ct}$).

		KOH [mol L ⁻¹]	E (V vs RHE)	R _□ (Ω cm ²)	R _{ct} (Ω cm ²)	Q _{CPE} (μF s ⁽¹⁻ⁿ⁾)	n
[Ni(+II)] = 23 mM	PANi-Ni-TS250-TC1000	0.1	-0.28	14.9	220	33	0.81
			-0.33	14.8	105	47	0.81
			-0.38	14.5	43	40	0.81
			-0.43	14.6	24	36	0.82
	PANi-Ni-TS290-TC1000		-0.28	14.3	132	78	0.80
			-0.33	14.4	53	86	0.83
			-0.38	14.3	28	91	0.84
			-0.43	14.2	17	104	0.85
	PANi-Ni-TS350-TC1000		-0.28	13.3	104		0.76
			-0.33	13.2	47	72	0.78
			-0.38	13.2	25	68	0.77
			-0.43	13.1	15	67	0.79
[Ni(+II)] = 165 mM	PANi-R	-0.64	15.7	395	0.18	0.82	
		-0.69	15.6	238	0.26	0.87	
		-0.74	15.6	142	0.27	0.87	
		-0.79	15.6	91	0.30	0.86	
[Ni(+II)] = 0 mM	PANi-TS350-TC1000	-0.54	13.8	44	21	0.52	
		-0.59	13.9	26	12	0.52	
		-0.64	13.8	17	20	0.53	
		-0.69	13.2	12	20	0.56	
[Ni(+II)] = 165 mM	PANi-Ni-TS350-TC900	1	-0.28	9.9	29	98	0.72
			-0.33	9.8	20	72	0.72
			-0.38	9	12	67	0.71
			-0.43	9.9	9	56	0.72
	PANi-Ni-TS350-TC900 (avant ADT-HER)		-0.19	3.0	56	79	0.83
			-0.24	3.0	19	84	0.87
			-0.29	3.1	12	78	0.83
			-0.34	3.0	6	69	0.83
	PANi-Ni-TS350-TC900 (après ADT-HER)		-0.14	3.1	79	80	0.88
			-0.19	3.3	24	84	0.85
			-0.24	3.3	10	71	0.85
			-0.29	3.3	6	64	0.82
	PANi-Ni-TS350-TC900 (avant ADT-OER)		1.51	3.6	102	41	0.81
			1.56	3.5	32	29	0.80
			1.61	3.4	8	19	0.79
			1.69	3.3	3	12	0.76
	PANi-Ni-TS350-TC900 (après ADT-OER)		1.51	3.0	72	64	0.82
			1.56	3.1	10	31	0.74
			1.61	2.9	3	14	0.65
			1.69	2.8	2	1	0.58

Tableau 2. A₂ : Résultats d'analyse BET des différents matériaux synthétisés.

Échantillons		S _{BET} (m ² g ⁻¹)	R _{BJH} (nm)	V _{tot} (cm ³ g ⁻¹)	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ g ⁻¹)
[Ni(+II)] = 23 mM	PANI-Ni	4	32	0.031	0.015	0.016
	PANI-Ni-TS290	4	52	0.030	0.009	0.021
	PANI-Ni-TS290- TC1000	302	12	0.182	0.113	0.069
	PANI-Ni- TC1000	24	27	0.146	0.082	0.064
[Ni(+II)] = 0 mM	PANI-TS290- TC1000	65	27	0.162	0.090	0.072
[Ni(+II)] = 165 mM	PANI-Ni-TS350- TC1000-2h	190	16	0.170	0.145	0.025
	PANI-Ni-TS350- TC1000-6h	210	14	0.168	0.154	0.014
	PANI-Ni-TS350- TC1000-12h	215	13	0.154	0.153	0.001
	PANI-Ni-TS350- TC900-6h	195	22	0.165	0.133	0.032
	PANI-Ni-TS350- TC800-6h	216	15	0.153	0.149	0.004
[Ni(+II)] = 0 mM	PANI-TS350- TC900-6h	155	17	0.165	0.148	0.017

Tableau 3. A₂ : Résultats d'analyse CHNS des matériaux synthétisés avec 0,023 (+II).

Échantillons		PANI-Ni-TS350- TC1000	PANI-Ni-TS290- TC1000	PANI-Ni-TC1000
Masse Totale (% en poids)	C	67.07±0.12	69.63±0.09	72.85±0.02
	H	0.95±0.03	1.29±0.02	1.15±0.01
	N	6.38±0.11	5.32±0.04	5.50±0.03
	S	5.19±0.32	4.71±0.16	4.30±0.02
	totale	79.60±0.52	80.95±0.08	83.80±0.03
	balancée	20.40±0.52	19.05±0.08	16.20±0.03
Rapport atomique	C/N	12.26±0.19	15.27±0.13	15.46±0.08
	C/H	5.93±0.22	4.54±0.07	5.31±0.05
	C/S	34.54±2.06	39.49±1.36	45.25±0.19
	N/S	2.82±0.12	2.59±0.07	2.93±0.03

Tableau 4. A₂ : Quantité de Ni (% en poids) PANI-Ni-TS350-TC1000-2h et PANI-Ni-TS350-TC900-6h par de l'analyse ICP

Échantillon		Ni (% en poids)	% RSD
[Ni(+II)] = 23 mM	PANI-Ni-TS350-TC1000-2h	6.9	0.52
[Ni(+II)] = 165 mM	PANI-Ni-TS350-TC900-6h	31.8	1.33

Tableau 5. A₂ : Analyse CHNS du PANI-Ni (0,165 M Ni^(+II)) stabilisé et calciné à 1000 °C pendant 2, 6 et 12h.

Échantillons		PANI- Ni	PANI- Ni- TS350	PANI- Ni- TS350- TC1000- TC2h	PANI- Ni- TS350- TC1000- TC6h	PANI- Ni- TS350- TC1000- TC12h
Masse Totale (% en poids)	C	25.6±0.2	34.2±0.1	50.4±0.4	46.7±0.1	48.0±0.3
	H	4.1±0.1	2.2±0.2	0.5±0.1	0.7±0.1	0.5±0.1
	N	8.7±0.1	10.8±0.2	3.0±0.1	2.4±0.1	2.5±0.1
	S	12.1±0.3	10.2±0.2	10.3±0.1	11.4±0.4	12.3±0.2
	total	50.4±0.1	57.4±0.4	64.2±0.4	61.3±0.6	63.2±0.2
	balance	49.6±0.1	42.6±0.4	35.8±0.4	38.7±0.6	36.8±0.2
C+H+N+S (%. at)	C	29.8±0.5	46.6±1.7	80.3±0.8	75.5±0.9	79.4±0.1
	H	56.2±0.6	35.5±2.5	9.4±0.8	14.3±0.6	9.4±0.1
	N	8.7±0.1	12.6±0.7	4.2±0.1	3.3±0.1	3.5±0.1
	S	5.3±0.1	5.2±0.1	6.1±0.1	6.9±0.2	7.6±0.1
Rapport atomique	C/N	3.45±0.01	3.70±0.08	19.33±0.13	22.56±0.55	22.57±0.51
	C/H	0.53±0.02	1.32±0.14	8.55±0.83	5.27±0.30	8.41±0.01
	H/N	6.50±0.16	2.83±0.37	2.27±0.20	4.28±0.14	2.68±0.06
	C/S	5.67±0.17	8.91±0.16	13.07±0.04	11.00±0.43	10.45±0.20
	N/S	1.64±0.05	2.41±0.09	0.68±0.01	0.49±0.01	0.46±0.02

Tableau 6. A₂ : Analyse CHNS du PANI-Ni (0,165 M Ni(+II)) stabilisé et calciné à 800, 900 et 1000 °C pendant 6 h.

Échantillons		PANI- Ni-TS350-TC900-TC6h	PANI- Ni-TS350-TC800-TC6h	PANI- Ni-TS350-TC1000-TC6h
Masse Totale (% en poids)	C	64.6±7.1	60.1±17.2	46.7±0.1
	H	4.0±1.2	5.2±1.3	0.7±0.1
	N	2.3±0.5	2.8±1.0	2.4±0.1
	S	6.6±2.4	6.9±3.8	11.4±0.4
	total	0	0	61.3±0.6
	balancée	22.5±6.3	25.0±15.2	38.7±0.6
C+H+N+S (%. at)	C	83.95±2.38	79.84±7.11	75.5±0.9
	H	4.47±0.93	6.00±1.26	14.3±0.6
	N	2.20±0.33	2.79±0.45	3.3±0.1
	S	3.30±1.45	3.78±2.36	6.9±0.2
Rapport atomique	C/N	0	0	22.56±0.55
	C/H	6.09±2.17	7.58±5.01	5.27±0.30
	H/N	19.14±3.47	13.74±3.18	4.28±0.14
	C/S	1.88±0.17	1.83±0.47	11.00±0.43
	N/S	2.87±1.41	2.98±2.12	0.49±0.01

Tableau 7. A₂ : Analyse EDX du PANI-Ni (0,165 M Ni(+II)) stabilisé et calciné à 1000 °C pendant 2, 6 et 12h.

Echantillons		PANI- Ni	PANI- Ni-TS350	PANI- Ni-TS350-TC1000-TC2h	PANI- Ni-TS350-TC1000-TC6h	PANI- Ni-TS350-TC1000-TC12h
% massique	C(wt%)	44.6±6.6	46.2±5.8	70.3±10.7	69.4±8.3	62.8±11.9
	N(wt%)	9.1±0.6	14.8±1.3	2.8±0.8	2.2±0.5	1.7±0.7
	O(wt%)	23.6±2.2	20.1±2.2	2.2±0.7	2.5±0.5	1.9±0.4
	S(wt%)	9.0±5.2	6.8±1.2	5.7±1.9	5.4±1.8	8.4±3.1
	Cl(wt%)	9.3±4.1	3.2±1.0	0	0	0
	Ni(wt%)	4.5±2.3	8.9±3.1	19.0±8.9	20.2±8.0	25.2±9.5
% Atomique	C(at%)	57.34±6	58.01±4.56	87.17±4.11	87.22±2.71	84.38±5.74
	N(at%)	10.05±0.7	15.90±0.81	3.07±1.03	2.39±0.38	1.95±0.79
	O(at%)	22.97±3.2	19.15±3.03	2.00±0.38	2.31±0.35	1.89±0.25
	S(at%)	4.41±2.77	3.22±0.7	2.72±1.10	2.74±0.82	4.49±2.32
	Cl(at%)	4.02±1.72	1.40±0.51	0	0	0
	Ni(at%)	1.20±0.67	2.33±0.96	5.04±2.58	5.34±2.43	7.31±3.72
Rapport atomique	C/N	5.75±0.95	3.65±0.22	32.56±16.7	36.98±5.24	47.72±15.03
	Ni/S	0.28±0.04	0.70±0.11	1.74±0.42	1.88±0.41	1.62±0.19
	Ni/O	0.05±0.02	0.12±0.03	2.75±1.59	2.44±1.40	4.11±2.75

Tableau 8. A₂ : Analyse EDX du PANI-Ni (0,165 M Ni(+II)) stabilisé et calciné à 800, 900 et 1000 °C pendant 6 h.

Echantillons		PANI- Ni-TS350-TC1000-TC6h	PANI- Ni-TS350-TC900-TC6h	PANI- Ni-TS350-TC800-TC6h
% massique	C(wt%)	69.4±8.3	64.6±7.1	60.1±17.2
	N(wt%)	2.2±0.5	4.0±1.2	5.2±1.3
	O(wt%)	2.5±0.5	2.3±0.5	2.8±1.0
	S(wt%)	5.4±1.8	6.6±2.4	6.9±3.8
	Cl(wt%)	0	0	0
	Ni(wt%)	20.2±8.0	22.5±6.3	25.0±15.2
% Atomique	C(at%)	87.22±2.71	83.95±2.38	79.84±7.11
	N(at%)	2.39±0.38	4.47±0.93	6.00±1.26
	O(at%)	2.31±0.35	2.20±0.33	2.79±0.45
	S(at%)	2.74±0.82	3.30±1.45	3.78±2.36
	Cl(at%)	0	0	0
	Ni(at%)	5.34±2.43	6.09±2.17	7.58±5.01
Rapport atomique	C/N	36.98±5.24	19.14±3.47	13.74±3.18
	Ni/S	1.88±0.41	1.88±0.17	1.83±0.47
	Ni/O	2.44±1.40	2.87±1.41	2.98±2.12

Tableau 9.A₂ : Performance comparative des catalyseurs à base de Ni, décrites dans la littérature vis-à-vis la réaction de dégagement de l'hydrogène (HER) en milieu alcalin.

Réf	Catalyseur	Substrats (Surface)	Loading (mg cm ⁻²)	Electrolyte	Surtension a 10 mA cm ⁻² (mV)	Pente de Tafel (mV dec ⁻¹)
[251]	Ni ₃ S ₂ à base CNNs: avant ADT	(1 cm ²)	0.5	1 M KOH	335	148
	Ni ₃ S ₂ à base CNNs: après ADT				194	84
	Pt/Vulcan		0.1		92	49
[234]	nanoparticules Ni encapsulées dans NTC	GCE (0.07 cm ²)	0.36	1 M KOH	266	102
[240]	Ni ₂ P nanoarray	Ni (Mousse) (2.5 × 2.5 cm ²)	-	1 M KOH	37	76
[233]	Ni/Ni ₃ S ₂	Ti (Grille) (2 cm ²)	-	1 M KOH	441	195
	NiCu _{0.57} /Ni ₃ S ₂				239	86
[123]	NiS	GCE (0.07 cm ²)	0.283	1 M KOH	474	124
	Ni ₃ S ₂				335	97
	NiS ₂				454	128
[252]	NiS	Ni (Mousse)	1	1 M KOH	94	139
[253]	PANi-NiCo	Papier carbone (1 cm ²)	0.5	1M KOH	180	79

Tableau 10. A₂ Tableau 9.A₂ : Performance comparative des catalyseurs à base de Ni, décrites dans la littérature vis-a- vis la réaction de dégagement de l'oxygène (OER) en milieu alcalin.

Réf	Catalyseur	Substrats (surface)	Loading (mg cm ⁻²)	Electrolyte	Surtension à 10 mA cm ⁻² (mV)	Pente de Tafel (mV dec ⁻¹)
[251]	Ni ₃ S ₂ à base CNNs: avant ADT	Tissu carbone (1 cm ²)	0.5	1 M KOH	398	91
	Ni ₃ S ₂ à base CNNs: après ADT				360	35
	Pt/Vulcan		0.1		435	62
[235]	Fe-Ni ₂ P@N,P-CNSs	GCE (0.196 cm ²)	-	0.1 M KOH	390	96
[239]	Nanofeuilles de Ni:FeOOH sur 3D N-Doped Mousse de graphite	N-dopé Mousse de graphite (2 cm ²)	-	1 M KOH	214	36
[241]	Ru ₁ Ni ₁ - nanofibres de carbone dopées à l'azote	GCE (0.196 cm ²)	0.612	1 M KOH	290	-
[237]	Nickel phosphide (Ni-P)	tissu carbone	25.8	1 M KOH	190	-

Références bibliographiques

- [1] M. Khodadadi Yazdi and G. Hashemi Motlagh, "Synthesis, characterization, and thermal aging behavior of HCl-doped polyaniline/TRGO nanocomposites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 134, no. 17, 2017.
- [2] P. Mishra *et al.*, "Electrocatalytic biofuel cell based on highly efficient metal-polymer nano-architected bioelectrodes," *Nano Energy*, vol. 39, pp. 601-607, 2017.
- [3] H. Wang, J. Lin, and Z. X. Shen, "Polyaniline (PANi) based electrode materials for energy storage and conversion," *Journal of science: Advanced materials and devices*, vol. 1, no. 3, pp. 225-255, 2016.
- [4] K. E. Ramohlola *et al.*, "Polyaniline-metal organic framework nanocomposite as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction," *Composites Part B: Engineering*, vol. 137, pp. 129-139, 2018.
- [5] D. A. Dalla Corte, C. Torres, P. dos Santos Correa, E. S. Rieder, and C. de Fraga Malfatti, "The hydrogen evolution reaction on nickel-polyaniline composite electrodes," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 4, pp. 3025-3032, 2012.
- [6] Z. A. Boeva and V. G. Sergeev, "Polyaniline: Synthesis, properties, and application," *Polymer Science Series C*, vol. 56, no. 1, pp. 144-153, 2014.
- [7] W. Bai, X. Zhang, and J. Zheng, "In situ polymerization of aniline on morphology-controlled ultrafine manganese oxyhydroxide for high-performance electrochemical sensing applications," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 166, no. 8, p. H336, 2019.
- [8] A. Pron, F. Genoud, C. Menardo, and M. Nechtschein, "The effect of the oxidation conditions on the chemical polymerization of polyaniline," *Synthetic metals*, vol. 24, no. 3, pp. 193-201, 1988.
- [9] J. Niziol, M. Sniechowski, A. Podraza-Guba, and J. Pielichowski, "Alternative oxidizers in polyaniline synthesis," *Polymer Bulletin*, vol. 66, no. 6, pp. 761-770, 2011.
- [10] N. Gospodinova and L. Terlemezyan, "Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline," *Progress in polymer science*, vol. 23, no. 8, pp. 1443-1484, 1998.
- [11] M. Canales, J. Torras, G. Fabregat, A. Meneguzzi, and C. Alemán, "Polyaniline emeraldine salt in the amorphous solid state: polaron versus bipolaron," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 118, no. 39, pp. 11552-11562, 2014.

- [12] A. Rosas-Camacho and L. Norena-Franco, "Synthesis and measurement of the optical and electrical properties of polyaniline and polypyrrole thin films," *Revista Mexicana de Física*, vol. 59, no. 1, pp. 147-151, 2013.
- [13] A. K. Mishra, "Conducting polymers: concepts and applications," *Journal of Atomic, Molecular, Condensate and Nano Physics*, vol. 5, no. 2, pp. 159-193, 2018.
- [14] A. G. MacDiarmid, R. Mammone, R. Kaner, and L. Porter, "The concept of 'doping' of conducting polymers: The role of reduction potentials," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, vol. 314, no. 1528, pp. 3-15, 1985.
- [15] T.-H. Le, Y. Kim, and H. Yoon, "Electrical and electrochemical properties of conducting polymers," *Polymers*, vol. 9, no. 4, p. 150, 2017.
- [16] S. Rasmussen, "Early history of polypyrrole: The first conducting organic polymer," *Bull. Hist. Chem*, vol. 40, pp. 45-55, 2015.
- [17] A. Asha, S. L. Goyal, and N. Kishore, "Synthesis and fourier transform infra-red spectroscopy of polyaniline doped with TiO₂," *Journal of Integrated Science and Technology*, vol. 1, no. 1, pp. 25-27, 2013.
- [18] T. P. Kaloni, G. Schreckenbach, and M. S. Freund, "Band gap modulation in polythiophene and polypyrrole-based systems," *Scientific reports*, vol. 6, p. 36554, 2016.
- [19] Y. Atassi, M. Tally, and M. Ismail, "Synthesis and characterization of chloride doped polyaniline by bulk oxidative chemical polymerization. Doping effect on electrical conductivity," *arXiv preprint arXiv:0809.3552*, 2008.
- [20] D. W. Hatchett and M. Josowicz, "Composites of intrinsically conducting polymers as sensing nanomaterials," *Chemical reviews*, vol. 108, no. 2, pp. 746-769, 2008.
- [21] N. K. Jangid, N. S. Chauhan, K. Meghwal, R. Ameta, and P. Punjabi, "A review: conducting polymers and their applications," *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, vol. 5, no. 3, pp. 383-412, 2014.
- [22] N. Harfouche, "Electrodéposition de revêtements composites à base de polyaniline pour des applications de batterie Lithium-ion et de protection contre la corrosion" ,Thèse de doctorat d'état.Université de Toulon; Université Ferhat Abbas (Sétif, Algérie), 2016.
- [23] L. Seid, "Synthèse, caractérisation et étude de l'adsorption des cations métalliques Co²⁺ et Cd²⁺ par le polypyrrole chimique et l'application d'électrodes modifiées en électrocatalyse," Thèse de Doctorat en sciences, Université Ferhat Abbas (Sétif, Algérie),2015.

- [24] W. MEYER, I. SCHNELL, and G. WEGNER, "Ion-Conductive Polymers."
- [25] K. M. Ziadan, "Conducting polymers application," *New polymers for special applications*, pp. 3-24, 2012.
- [26] M. Khalid, A. Honorato, and H. Varela, "Polyaniline: synthesis methods, doping and conduction mechanism," Chapter, IntechOpen, ed, 2018.
- [27] D. L. Gochnauer, et GILANI, T. H. Conduction mechanism in electrically conducting polymers. *American J. Undergrad. Res*, vol. 14, p. 49-56, 2018.
- [28] S. Bouzzine, G. Salgado-Morán, M. Hamidi, M. Bouachrine, A. G. Pacheco, and D. Glossman-Mitnik, "DFT study of polythiophene energy band gap and substitution effects," *Journal of Chemistry*, vol. 2015, 2015.
- [29] M. Catedral, A. Tapia, R. Sarmago, J. Tamayo, and E. Del Rosario, "Effect of dopant ions on the electrical conductivity and microstructure of polyaniline (emeraldine salt)," *Science Diliman*, vol. 16, no. 2, 2004.
- [30] P. François-Xavier, "Synthèse de polyaniline en systèmes micellaires: application à la protection des métaux," Thèse de Doctorat, Université de Toulon, 2014.
- [31] S. Padmapriya, S. Harinipriya, K. Jaidev, V. Sudha, D. Kumar, and S. Pal, "Storage and evolution of hydrogen in acidic medium by polyaniline," *International Journal of Energy Research*, vol. 42, no. 3, pp. 1196-1209, 2018.
- [32] S. S. Shinde and J. A. Kher, "A review on polyaniline and its noble metal composites," *Int. J. Innovative Res. Sci. Eng. Technol*, vol. 3, no. 9, pp. 16570-16576, 2014.
- [33] R. Pauliukaite, C. M. Brett, and A. P. Monkman, "Polyaniline fibres as electrodes.: Electrochemical characterisation in acid solutions," *Electrochimica acta*, vol. 50, no. 1, pp. 159-167, 2004.
- [34] J. Chu *et al.*, "Synthesis and electrochromic properties of conducting polymers: polyaniline directly grown on fluorine-doped tin oxide substrate via hydrothermal techniques," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 177, pp. 70-74, 2018.
- [35] X.-R. Zeng and T.-M. Ko, "Structures and properties of chemically reduced polyanilines," *Polymer*, vol. 39, no. 5, pp. 1187-1195, 1998.
- [36] A. Ray, G. Asturias, D. Kershner, A. Richter, A. MacDiarmid, and A. Epstein, "Polyaniline: Doping, structure and derivatives," *Synthetic Metals*, vol. 29, no. 1, pp. 141-150, 1989.
- [37] S.-B. Yoon, E.-H. Yoon, and K.-B. Kim, "Electrochemical properties of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline forms of polyaniline/multi-wall carbon

- nanotube nanocomposites for supercapacitor applications," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 24, pp. 10791-10797, 2011.
- [38] J. De Albuquerque, L. Mattoso, R. Faria, J. Masters, and A. MacDiarmid, "Study of the interconversion of polyaniline oxidation states by optical absorption spectroscopy," *Synthetic Metals*, vol. 146, no. 1, pp. 1-10, 2004.
- [39] P. Gaikwad *et al.*, "Synthesis of H₂SO₄ doped polyaniline film by potentiometric method," *Bulletin of Materials Science*, vol. 29, no. 2, pp. 169-172, 2006.
- [40] E. Gomes and M. Oliveira, "Chemical polymerization of aniline in hydrochloric acid (HCl) and formic acid (HCOOH) media. Differences between the two synthesized polyanilines," *Am. J. Polym. Sci*, vol. 2, no. 2, pp. 5-13, 2012.
- [41] P. Kong *et al.*, "Conjugated HCl-doped polyaniline for photocatalytic oxidative coupling of amines under visible light," *Catalysis Science & Technology*, vol. 9, no. 3, pp. 753-761, 2019.
- [42] A. GUL, F. KANWAL, and T. JAMIL, "Synthesis of Acid Doped Conducting Polyaniline," *Journal of The Chemical Society of Pakistan*, vol. 29, no. 6, p. 553, 2011.
- [43] M. S. Ram and S. Palaniappan, "A process for the preparation of polyaniline salt doped with acid and surfactant groups using benzoyl peroxide," *Journal of materials science*, vol. 39, no. 9, pp. 3069-3077, 2004.
- [44] F. Zeng, Z. Qin, B. Liang, T. Li, N. Liu, and M. Zhu, "Polyaniline nanostructures tuning with oxidants in interfacial polymerization system," *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 25, no. 5, pp. 512-519, 2015.
- [45] K. Deb, A. Bera, and B. Saha, "Tuning of electrical and optical properties of polyaniline incorporated functional paper for flexible circuits through oxidative chemical polymerization," *RSC advances*, vol. 6, no. 97, pp. 94795-94802, 2016.
- [46] R. Ullah *et al.*, "Synthesis of polyaniline by using CuCl₂ as oxidizing agent," *Synthetic metals*, vol. 198, pp. 203-211, 2014.
- [47] G. D. Nestorović, K. B. Jeremić, and S. M. Jovanović, "Kinetics of aniline polymerization initiated with iron (III) chloride," *Journal of the Serbian Chemical Society*, vol. 71, no. 8-9, pp. 895-904, 2006.
- [48] I. Y. Sapurina and M. Shishov, "Oxidative polymerization of aniline: molecular synthesis of polyaniline and the formation of supramolecular structures," *New Polymers for Special Applications*, vol. 740, no. 7, p. 272, 2012.

- [49] J. Deng, J. Guo, and P. Liu, "Growth of polyaniline nanomaterials in rapid-mixing polymerization," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 521, pp. 247-250, 2017.
- [50] A. A. Ferreira and E. A. Sanches, "Multimorphologies of hydrochloride polyaniline synthesized by conventional and interfacial polymerization," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1143, pp. 294-305, 2017.
- [51] J. Huang and R. B. Kaner, "Nanofiber formation in the chemical polymerization of aniline: a mechanistic study," *Angewandte Chemie*, vol. 116, no. 43, pp. 5941-5945, 2004.
- [52] H. F. Alesary, H. K. Ismail, A. F. Khudhair, and M. Q. Mohammed, "Effects of dopant ions on the properties of polyaniline conducting polymer," *Oriental Journal of Chemistry*, vol. 34, no. 5, p. 2525, 2018.
- [53] G. M. Do Nascimento, *Spectroscopy of polyaniline nanofibers*. INTECH: Croatia, 2010.
- [54] R. Ansari and M. Keivani, "Polyaniline conducting electroactive polymers thermal and environmental stability studies," *Journal of Chemistry*, vol. 3, no. 4, pp. 202-217, 2006.
- [55] P. C. Maity and M. Khandelwal, "Synthesis time and temperature effect on polyaniline morphology and conductivity," *American Journal of Materials Synthesis and Processing*, vol. 1, no. 4, pp. 37-42, 2016.
- [56] I. Šeděnková, E. N. Konyushenko, J. Stejskal, M. Trchová, and J. Prokeš, "Solid-state oxidation of aniline hydrochloride with various oxidants," *Synthetic metals*, vol. 161, no. 13-14, pp. 1353-1360, 2011.
- [57] M. Bláha, M. Trchová, P. Bober, Z. Morávková, J. Prokeš, and J. Stejskal, "Polyaniline: Aniline oxidation with strong and weak oxidants under various acidity," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 194, pp. 206-218, 2017.
- [58] I. Sapurina and J. Stejskal, "The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures," *Polymer International*, vol. 57, no. 12, pp. 1295-1325, 2008.
- [59] M. M. Gvozdenović, B. Z. Jugović, J. S. Stevanović, T. L. Trišović, and B. N. Grgur, "Electrochemical polymerization of aniline," *Electropolymerization*, vol. 2011, pp. 77-96, 2011.
- [60] W. Zhang *et al.*, "Structure, stability and electrochromic properties of polyaniline film covalently bonded to indium tin oxide substrate," *Applied Surface Science*, vol. 367, pp. 542-551, 2016.

- [61] C. Brett, A.-M. O. Brett, J. Pereira, and C. Rebelo, "Properties of polyaniline formed at tin dioxide electrodes in weak acid solution: effect of the counterion," *Journal of applied electrochemistry*, vol. 23, no. 4, pp. 332-338, 1993.
- [62] N. Gospodinova, L. Terlemezyan, P. Mokreva, and K. Kossev, "On the mechanism of oxidative polymerization of aniline," *Polymer*, vol. 34, no. 11, pp. 2434-2437, 1993.
- [63] G. Ćirić-Marjanović, "Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications," *Synthetic metals*, vol. 177, pp. 1-47, 2013.
- [64] P. E. d. G. Alonso, "Alternative synthesis methods of electrically conductive bacterial cellulose-polyaniline composites for potential drug delivery application," Thèse de Doctorat, Université Madeira Funchal – Portugal, 2017.
- [65] S. M. Hammo, "Effect of Acidic Dopants properties on the Electrical Conductivity of Poly aniline," *Tikrit Journal of Pure Science*, vol. 17, no. 2, pp. 76-78, 2012.
- [66] M. N. Obaid and S. M. Hassan, "AC electrical properties of pure and doped polyaniline salt prepared by electro-chemical polymerization," *Advances in Environmental Biology*, vol. 11, no. 2, pp. 17-26, 2017.
- [67] M. Niranjana, S. Chapi, L. Yesappa, K. Archana, S. Raghu, and H. Devendrappa, "In-situ chemical synthesis of PANI dodecyl-benzene sulfonic acid doped vanadium pentoxide: Optical and electrical properties," 2017.
- [68] A. Varela-Álvarez, J. A. Sordo, and G. E. Scuseria, "Doping of polyaniline by acid–base chemistry: density functional calculations with periodic boundary conditions," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 32, pp. 11318-11327, 2005.
- [69] N. Colak and B. Sökmen, "Doping of chemically synthesized polyaniline," *Designed monomers and polymers*, vol. 3, no. 2, pp. 181-189, 2000.
- [70] C. H. Silva, A. M. D. C. Ferreira, V. R. Constantino, and M. L. Temperini, "Hybrid materials of polyaniline and acidic hexaniobate nanoscrolls: high polaron formation and improved thermal properties," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 22, pp. 8205-8214, 2014.
- [71] H. Bai and G. Shi, "Gas sensors based on conducting polymers," *Sensors*, vol. 7, no. 3, pp. 267-307, 2007.
- [72] S. P. Khedkar and S. Radhakrishnan, "Application of dip-coating process for depositing conducting polypyrrole films," *Thin Solid Films*, vol. 303, no. 1-2, pp. 167-172, 1997.
- [73] M. Elmahmoudy, "Micro-and nano-patterning of conducting polymers for biomedical applications," Thèse de Doctorat, Université, de Lyon ,2017.

- [74] Z. Stempien, T. Rybicki, E. Rybicki, M. Kozanecki, and M. Szykowska, "In-situ deposition of polyaniline and polypyrrole electroconductive layers on textile surfaces by the reactive ink-jet printing technique," *Synthetic Metals*, vol. 202, pp. 49-62, 2015.
- [75] Z. Li and L. Gong, "Research Progress on Applications of Polyaniline (PANI) for Electrochemical Energy Storage and Conversion," *Materials*, vol. 13, no. 3, p. 548, 2020.
- [76] Y. Gao, J. Ying, X. Xu, and L. Cai, "Nitrogen-enriched carbon nanofibers derived from polyaniline and their capacitive properties," *Applied Sciences*, vol. 8, no. 7, p. 1079, 2018.
- [77] S. Mutyala and M. Jayaraman, "Synthesis of nitrogen doped carbon and its enhanced electrochemical activity towards ascorbic acid electrooxidation," *International Journal of Electrochemistry*, vol. 2014, 2014.
- [78] S. Mentus, G. Ćirić-Marjanović, M. Trchova, and J. Stejskal, "Conducting carbonized polyaniline nanotubes," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 24, p. 245601, 2009.
- [79] J. J. Langer and S. Golczak, "Highly carbonized polyaniline micro- and nanotubes," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92, no. 2, pp. 330-334, 2007.
- [80] K. H. Kim *et al.*, "Apparent power law scaling of variable range hopping conduction in carbonized polymer nanofibers," *Scientific reports*, vol. 6, p. 37783, 2016.
- [81] Z. Jiang, J. Yu, T. Huang, and M. Sun, "Recent advance on polyaniline or polypyrrole-derived electrocatalysts for oxygen reduction reaction," *Polymers*, vol. 10, no. 12, p. 1397, 2018.
- [82] J.-T. Ren, L. Chen, C.-C. Weng, and Z.-Y. Yuan, "Ultrafine molybdenum phosphide nanocrystals on a highly porous N, P-codoped carbon matrix as an efficient catalyst for the hydrogen evolution reaction," *Materials Chemistry Frontiers*, vol. 2, no. 11, pp. 1987-1996, 2018.
- [83] K. Cong *et al.*, "Electrochemical stability of the polymer-derived nitrogen-doped carbon: an elusive goal?," *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, vol. 4, no. 2, p. 5, 2015.
- [84] Z. Rozlivkova, M. Trchova, M. Exnerova, and J. Stejskal, "The carbonization of granular polyaniline to produce nitrogen-containing carbon," *Synthetic Metals*, vol. 161, no. 11-12, pp. 1122-1129, 2011.
- [85] N. Brandon and Z. Kurban, "Clean energy and the hydrogen economy," *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 375, no. 2098, p. 20160400, 2017.

- [86] M. Höök and X. Tang, "Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change—A review," *Energy policy*, vol. 52, pp. 797-809, 2013.
- [87] D. Decroocq, "Économies d'énergie et émission de CO₂ dans le traitement–utilisation des hydrocarbures," *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science*, vol. 333, no. 12, pp. 797-810, 2001.
- [88] M. Hoel and S. Kverndokk, "Depletion of fossil fuels and the impacts of global warming," *Resource and energy economics*, vol. 18, no. 2, pp. 115-136, 1996.
- [89] M. El-Shafie, S. Kambara, and Y. Hayakawa, "Hydrogen production technologies overview," *Journal of Power and Energy Engineering*, vol. 7, no. 01, p. 107, 2019.
- [90] F. Safari and I. Dincer, "A review and comparative evaluation of thermochemical water splitting cycles for hydrogen production," *Energy Conversion and Management*, vol. 205, p. 112182, 2020.
- [91] F. Mueller-Langer, E. Tzimas, M. Kaltschmitt, and S. Peteves, "Techno-economic assessment of hydrogen production processes for the hydrogen economy for the short and medium term," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 16, pp. 3797-3810, 2007.
- [92] C.-J. Winter, "Hydrogen energy—Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change," *International journal of hydrogen energy*, vol. 34, no. 14, pp. S1-S52, 2009.
- [93] M. Richter, "Utilities' business models for renewable energy: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, no. 5, pp. 2483-2493, 2012.
- [94] I. Dincer and C. Zamfirescu, "Sustainable hydrogen production options and the role of IAHE," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 21, pp. 16266-16286, 2012.
- [95] S. Satyapal, J. Petrovic, C. Read, G. Thomas, and G. Ordaz, "The US Department of Energy's National Hydrogen Storage Project: Progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements," *Catalysis today*, vol. 120, no. 3-4, pp. 246-256, 2007.
- [96] Z. W. Seh, J. Kibsgaard, C. F. Dickens, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, and T. F. Jaramillo, "Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design," *Science*, vol. 355, no. 6321, 2017.
- [97] M. Wang, G. Wang, Z. Sun, Y. Zhang, and D. Xu, "Review of renewable energy-based hydrogen production processes for sustainable energy innovation," *Global Energy Interconnection*, vol. 2, no. 5, pp. 436-443, 2019.

- [98] F. Suleman, I. Dincer, and M. Agelin-Chaab, "Comparative impact assessment study of various hydrogen production methods in terms of emissions," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 19, pp. 8364-8375, 2016.
- [99] O. Bičáková and P. Straka, "The resources and methods of hydrogen production," *Acta Geodyn. Geomater*, vol. 7, no. 158, p. 175, 2010.
- [100] V. Balzani and N. Armaroli, "The hydrogen issue," *ChemSusChem*, vol. 4, pp. 21-36, 2011.
- [101] X. Zou and Y. Zhang, "Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting," *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 15, pp. 5148-5180, 2015.
- [102] S. Mitsushima and V. Hacker, "Role of Hydrogen Energy Carriers," in *Fuel Cells and Hydrogen*: Elsevier, 2018, pp. 243-255.
- [103] C. Acar and I. Dincer, "Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources," *International journal of hydrogen energy*, vol. 39, no. 1, pp. 1-12, 2014.
- [104] A. Eftekhari, "Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 16, pp. 11053-11077, 2017.
- [105] A. P. Murthy, J. Theerthagiri, and J. Madhavan, "Highly water dispersible polymer acid-doped polyanilines as low-cost, nafion-free ionomers for hydrogen evolution reaction," *ACS Applied Energy Materials*, vol. 1, no. 4, pp. 1512-1521, 2018.
- [106] A. Kahyarian, B. Brown, and S. Nestic, "Mechanism of the hydrogen evolution reaction in mildly acidic environments on gold," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, no. 6, p. H365, 2017.
- [107] J. Wei *et al.*, "Heterostructured electrocatalysts for hydrogen evolution reaction under alkaline conditions," *Nano-micro letters*, vol. 10, no. 4, p. 75, 2018.
- [108] K. Ojha, S. Saha, P. Dagar, and A. K. Ganguli, "Nanocatalysts for hydrogen evolution reactions," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 20, no. 10, pp. 6777-6799, 2018.
- [109] V. R. Stamenkovic, D. Strmcnik, P. P. Lopes, and N. M. Markovic, "Energy and fuels from electrochemical interfaces," *Nat Mater*, Review vol. 16, no. 1, pp. 57-69, 2017.
- [110] Z. W. Seh, J. Kibsgaard, C. F. Dickens, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, and T. F. Jaramillo, "Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design," *Science*, vol. 355, no. 6321, 2017.
- [111] P. C. K. Vesborg and T. F. Jaramillo, "Addressing the terawatt challenge: scalability in the supply of chemical elements for renewable energy," *RSC Advances*, vol. 2, no. 21, pp. 7933-7947, 2012.

- [112] W. Sheng, M. Myint, J. G. Chen, and Y. Yan, "Correlating the hydrogen evolution reaction activity in alkaline electrolytes with the hydrogen binding energy on monometallic surfaces," *Energy & Environmental Science*, vol. 6, no. 5, pp. 1509-1512, 2013.
- [113] B. Hasa, J. Vakros, and A. Katsaounis, "Study of low temperature alcohol electro-reforming," *Materials Today: Proceedings*, vol. 5, no. 14, Part 1, pp. 27337-27344, 2018.
- [114] A. Caravaca, W. E. Garcia-Lorefice, S. Gil, A. de Lucas-Consuegra, and P. Vernoux, "Towards a sustainable technology for H₂ production: Direct lignin electrolysis in a continuous-flow Polymer Electrolyte Membrane reactor," *Electrochemistry Communications*, vol. 100, pp. 43-47, 2019.
- [115] S. Ghosh, T. Maiyalagan, and R. N. Basu, "Nanostructured conducting polymers for energy applications: towards a sustainable platform," *Nanoscale*, vol. 8, pp. 6921-6947, 2016.
- [116] S. Ghosh, S. Bera, S. Bysakh, and R. N. Basu, "Highly Active Multimetallic Palladium Nanoalloys Embedded in Conducting Polymer as Anode Catalyst for Electrooxidation of Ethanol," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 39, pp. 33775-33790, 2017.
- [117] S. Ghosh, A.-L. Teillout, D. Floresyona, P. de Oliveira, A. Hagège, and H. Remita, "Conducting polymer-supported palladium nanoplates for applications in direct alcohol oxidation," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 14, pp. 4951-4959, 2015.
- [118] J. Quílez-Bermejo, C. González-Gaitán, E. Morallón, and D. Cazorla-Amorós, "Effect of carbonization conditions of polyaniline on its catalytic activity towards ORR. Some insights about the nature of the active sites," *Carbon*, vol. 119, pp. 62-71, 2017.
- [119] F. Zhou, S. Guan, Y. Yan, and M. Pan, "Polyaniline-derived nitrogen-and oxygen-decorated hierarchical porous carbons as an efficient electrode material for supercapacitors," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol 196, no 24, pp951-959 , 2020.
- [120] R. Wang, Z. Chen, N. Hu, C. Xu, Z. Shen, and J. Liu, "Nanocarbon-based electrocatalysts for rechargeable aqueous Li/Zn-air batteries," *ChemElectroChem*, vol. 5, no. 14, pp. 1745-1763, 2018.

- [121] S. Mutyala, J. Mathiyarasu, and A. Mulchandani, "Methanol tolerant, high performance, noble metal free electrocatalyst developed from polyaniline and ferric chloride for the oxygen reduction reaction," *RSC advances*, vol. 5, no. 112, pp. 92648-92655, 2015.
- [122] C. Torres, B. Moreno, E. Chinarro, and C. de Fraga Malfatti, "Nickel-polyaniline composite electrodes for hydrogen evolution reaction in alkaline media," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 32, pp. 20410-20419, 2017.
- [123] J.-X. Feng, S.-Y. Tong, Y.-X. Tong, and G.-R. Li, "Pt-like hydrogen evolution electrocatalysis on PANI/CoP hybrid nanowires by weakening the shackles of hydrogen ions on the surfaces of catalysts," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 140, no. 15, pp. 5118-5126, 2018.
- [124] N. Jiang, Q. Tang, M. Sheng, B. You, D.-e. Jiang, and Y. Sun, "Nickel sulfides for electrocatalytic hydrogen evolution under alkaline conditions: a case study of crystalline NiS, NiS₂, and Ni₃S₂ nanoparticles," *Catalysis Science & Technology*, vol. 6, no. 4, pp. 1077-1084, 2016.
- [125] D. Tian, S. Chen, W. Zhu, C. Wang, and X. Lu, "Metal-organic framework derived hierarchical Ni/Ni₃S₂ decorated carbon nanofibers for high-performance supercapacitors," *Materials Chemistry Frontiers*, vol. 3, no. 8, pp. 1653-1660, 2019.
- [126] N. Wang, G. Han, Y. Chang, W. Hou, Y. Xiao, and H. Li, "Preparing Ni₃S₂ composite with neural network-like structure for high-performance flexible asymmetric supercapacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 317, pp. 322-332, 2019.
- [127] Y. Zhang, J. Fu, H. Zhao, R. Jiang, F. Tian, and R. Zhang, "Tremella-like Ni₃S₂/MnS with ultrathin nanosheets and abundant oxygen vacancies directly used for high speed overall water splitting," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 257, p. 117899, 2019.
- [128] D. Wei and A. Ivaska, "Electrochemical biosensors based on polyaniline," *Chemia analityczna*, vol. 51, pp. 839-852, 2006.
- [129] A. Fakhry, "Synthèse par voie électrochimique de nanostructures de polymères conducteurs sans emploi d'une matrice support: applications aux (bio) capteurs", thèse de Doctorat, Université de Paris 6, 2014.
- [130] KJ Babu, M Sasya, N Nesakumar, P Shankar *et al.*, "Non-enzymatic detection of glucose in fruits using TiO₂-Mn₃O₄ hybrid nano interface," *Applied Nanoscience*, vol. 7, no. 6, pp. 309-316, 2017.

- [131] R. Ramya and M. Sangaranarayanan, "Electrochemical sensing of glucose using polyaniline nanofiber dendrites-amperometric and impedimetric analysis," *Journal of applied polymer science*, vol. 129, no. 2, pp. 735-747, 2013.
- [132] A. S. Ahammad, A. Al Mamun, T. Akter, et al., "Enzyme-free impedimetric glucose sensor based on gold nanoparticles/polyaniline composite film," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 20, no. 7, pp. 1933-1939, 2016.
- [133] P. Singh and S. Shukla, "Opto-chemical glucose sensing over NiO/polyaniline hybrid matrix using optical fiber approach," *Optik*, vol. 165, pp. 94-101, 2018.
- [134] H. Zheng, M. Wang, J. Chen, M. Liu, Y. Ye, and Z. Yan, "Improved Sensitivity and Selectivity Glucose Biosensor Based on PANI-GRA Nanocomposite Film Decorated with Pt Nanoparticles," *Int. J. Electrochem. Sci*, vol. 13, pp. 6272-6285, 2018.
- [135] M. Zhang, A. Halder, X. Cao, C. Hou, and Q. Chi, "Graphene-paper based electrochemical sensors," in *Electrochemical Sensors Technology: InTechOpen*, 2017.
- [136] L. F. Ang, L. Y. Por, and M. F. Yam, "Development of an amperometric-based glucose biosensor to measure the glucose content of fruit," *PLoS One*, vol. 10, no. 3, p. e0111859, 2015.
- [137] Z. Chen, C. Wright, O. Dincel, T.-Y. Chi, and J. Kameoka, "A Low-Cost Paper Glucose Sensor with Molecularly Imprinted Polyaniline Electrode," *Sensors*, vol. 20, no. 4, p. 1098, 2020.
- [138] Z. Zhu, L. Garcia-Gancedo, A. J. Flewitt, H. Xie, F. Moussy, and W. I. Milne, "A critical review of glucose biosensors based on carbon nanomaterials: carbon nanotubes and graphene," *Sensors*, vol. 12, no. 5, pp. 5996-6022, 2012.
- [139] M. A. Deshmukh, B.-C. Kang, and T.-J. Ha, "Non-enzymatic electrochemical glucose sensors based on polyaniline/reduced-graphene-oxide nanocomposites functionalized with silver nanoparticles," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 8, no. 15, pp. 5112-5123, 2020.
- [140] S. Park, H. Boo, and T. D. Chung, "Electrochemical non-enzymatic glucose sensors," *Analytica chimica acta*, vol. 556, no. 1, pp. 46-57, 2006.
- [141] K. Dhara and D. R. Mahapatra, "Electrochemical nonenzymatic sensing of glucose using advanced nanomaterials," *Microchimica Acta*, vol. 185, no. 1, p. 49, 2018.
- [142] C. Chen *et al.*, "Recent advances in electrochemical glucose biosensors: a review," *Rsc Advances*, vol. 3, no. 14, pp. 4473-4491, 2013.
- [143] P. Bollella, L. Gorton, R. Ludwig, and R. Antiochia, "A third generation glucose biosensor based on cellobiose dehydrogenase immobilized on a glassy carbon electrode

- decorated with electrodeposited gold nanoparticles: Characterization and application in human saliva," *Sensors*, vol. 17, no. 8, p. 1912, 2017.
- [144] K. E. Toghill and R. G. Compton, "Electrochemical non-enzymatic glucose sensors: a perspective and an evaluation," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 5, no. 9, pp. 1246-1301, 2010.
- [145] W. Zhao, D. He, Y. Wang, Y. Hu, X. Du, and X. Hao, "Effects of acid dopants on the capacitance of polyaniline by using graphene hydrogels as substrates," *RSC advances*, vol. 5, no. 119, pp. 98241-98247, 2015.
- [146] D. Liu, H. Wang, P. Du, and P. Liu, "Independently double-crosslinked carbon nanotubes/polyaniline composite films as flexible and robust free-standing electrodes for high-performance supercapacitors," *Carbon*, vol. 122, pp. 761-774, 2017.
- [147] H. Guan, L.-Z. Fan, H. Zhang, and X. Qu, "Polyaniline nanofibers obtained by interfacial polymerization for high-rate supercapacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 2, pp. 964-968, 2010.
- [148] A. A. Alguail, A. H. Al-Eggiely, and B. N. Grgur, "Polyaniline–lead sulfate based cell with supercapattery behavior," *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 21, no. 5, pp. 575-582, 2017.
- [149] S. L. G. Lissy, S. Pitchumani, and K. Jayakumar, "The effect of film thickness and counter ions on the double layer and redox capacitance of polyaniline thin film electrode," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 76, no. 2, pp. 143-150, 2002.
- [150] S.-X. Zhou *et al.*, "Facile synthesis of self-assembled polyaniline nanorods doped with sulphuric acid for high-performance supercapacitors," *Vacuum*, vol. 143, pp. 63-70, 2017.
- [151] X. He, B. Sun, B. Gao, A. Pang, H. Suo, and C. Zhao, "Various micromorphologies and electrochemical properties of polyaniline/carbon cloth composite nanomaterial were induced for supercapacitors," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 792, pp. 88-94, 2017.
- [152] M. Khalid, M. A. Tumelero, I. Brandt, V. C. Zoldan, J. J. Acuña, and A. A. Pasa, "Electrical conductivity studies of polyaniline nanotubes doped with different sulfonic acids," *Indian Journal of Materials Science*, vol. 2013, 2013.
- [153] P. Chutia and A. Kumar, "Electrical, optical and dielectric properties of HCl doped polyaniline nanorods," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 436, pp. 200-207, 2014.

- [154] L. Arbenz, "Caractérisation non destructive de la conductivité électrique locale d'une pièce en acier forgé de géométrie non triviale", Thèse de Doctorat, Université de Lille, 2020.
- [155] M. Sahli, "Synthèse, élaboration et caractérisation des nanocomposites à base de magnésium pour le stockage solide d'hydrogène," Thèse de Doctorat, Université des Frères Mentouri de Constantine (Algérie), 2015.
- [156] C. Corcoran, H. Tavassol, M. Rigsby, P. Bagus, and A. Wieckowski, "Application of XPS to study electrocatalysts for fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 195, no. 24, pp. 7856-7879, 2010.
- [157] L. Cançado *et al.*, "General equation for the determination of the crystallite size L a of nanographite by Raman spectroscopy," *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 16, p. 163106, 2006.
- [158] J. Ma, A. Habrioux, N. Guignard, and N. Alonso-Vante, "Functionalizing effect of increasingly graphitic carbon supports on carbon-supported and TiO₂-carbon composite-supported Pt nanoparticles," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 41, pp. 21788-21794, 2012.
- [159] Y. Holade, "Transformation électrocatalytique de sucres couplée à la réduction enzymatique de l'oxygène moléculaire pour la production d'énergie," Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 2015.
- [160] J. PS and D. Sutrave, "A brief study of cyclic voltammetry and electrochemical analysis," *Int. J. ChemTech Res*, vol. 11, pp. 77-88, 2018.
- [161] K. J. Lee, N. Elgrishi, B. Kandemir, and J. L. Dempsey, "Electrochemical and spectroscopic methods for evaluating molecular electrocatalysts," *Nature Reviews Chemistry*, vol. 1, no. 5, pp. 1-14, 2017.
- [162] M. S. Houache, E. Cossar, S. Ntais, and E. A. Baranova, "Electrochemical modification of nickel surfaces for efficient glycerol electrooxidation," *Journal of Power Sources*, vol. 375, pp. 310-319, 2018.
- [163] S. Trasatti and O. Petrii, "Real Surface Area Measurements in Electrochemistry," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 63, no. 5, pp. 711-734, 1991.
- [164] C. C. McCrory, S. Jung, J. C. Peters, and T. F. Jaramillo, "Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 45, pp. 16977-16987, 2013.

- [165] U. Sidwaba *et al.*, "A Novel Polyaniline Nanocomposite with Doping Effects of Poly (Methyl Methacrylate) and TiO₂ Nanoparticles," in *Journal of Nano Research*, 2016, vol. 44, pp. 281-292.
- [166] Y. K. Choi, H. J. Kim, S. R. Kim, Y. M. Cho, and D. J. Ahn, "Enhanced thermal stability of polyaniline with polymerizable dopants," *Macromolecules*, vol. 50, no. 8, pp. 3164-3170, 2017.
- [167] K. L. Bhowmik, K. Deb, A. Bera, R. K. Nath, and B. Saha, "Charge transport through polyaniline incorporated electrically conducting functional paper," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 11, pp. 5855-5860, 2016.
- [168] T. Chen, C. Dong, X. Li, and J. Gao, "Thermal degradation mechanism of dodecylbenzene sulfonic acid-hydrochloric acid co-doped polyaniline," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 94, no. 10, pp. 1788-1794, 2009.
- [169] H. Zeghioud, S. Lamouri, Y. Mahmoud, and T. Hadj-Ali, "Preparation and characterization of a new polyaniline salt with good conductivity and great solubility in dimethyl sulfoxide," *Journal of the Serbian Chemical Society*, vol. 80, no. 11, pp. 1435-1448, 2015.
- [170] M. K. Yazdi and G. H. Motlagh, "Improved Electrical and Thermal Aging Properties of DBSA-Doped PANI Using MWCNT and GO," *Journal of Electronic Materials*, pp. 1-9, 2020.
- [171] H. R. Tantawy, D. E. Aston, J. R. Smith, and J. L. Young, "Comparison of electromagnetic shielding with polyaniline nanopowders produced in solvent-limited conditions," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 5, no. 11, pp. 4648-4658, 2013.
- [172] B. Rajender and S. Palaniappan, "Organic solvent soluble methyltriphenylphosphonium peroxydisulfate: a novel oxidant for the synthesis of polyaniline and the thus prepared polyaniline in high performance supercapacitors," *New Journal of Chemistry*, vol. 39, no. 7, pp. 5382-5388, 2015.
- [173] J. Pouget, M. Jozefowicz, A. Epstein, et al., "X-ray structure of polyaniline," *Macromolecules*, vol. 24, no. 3, pp. 779-789, 1991.
- [174] S. Sinha, S. Bhadra, and D. Khastgir, "Effect of dopant type on the properties of polyaniline," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 112, no. 5, pp. 3135-3140, 2009.
- [175] B. Lubentsov and O. Timofeeva, "Conducting polymer interaction with gaseous substances II. PANI-H₂O, PANI-NH₃," *Synthetic metals*, vol. 45, no. 2, pp. 235-240, 1991.

- [176] X. Wang, D. Liu, J. Deng, X. Duan, J. Guo, and P. Liu, "Improving cyclic stability of polyaniline by thermal crosslinking as electrode material for supercapacitors," *RSC advances*, vol. 5, no. 96, pp. 78545-78552, 2015.
- [177] A.-u.-H. A. Shah, M. Kamran, S. Bilal, and R. Ullah, "Cost effective chemical oxidative synthesis of soluble and electroactive polyaniline salt and its application as anticorrosive agent for steel," *Materials*, vol. 12, no. 9, p. 1527, 2019.
- [178] A. Parveen and A. S. Roy, "Effect of morphology on thermal stability of core-shell polyaniline/TiO₂ nanocomposites," 2013.
- [179] S. Shahabuddin, N. Muhamad Sarih, S. Mohamad, and J. Joon Ching, "SrTiO₃ nanocube-doped polyaniline nanocomposites with enhanced photocatalytic degradation of methylene blue under visible light," *Polymers*, vol. 8, no. 2, p. 27, 2016.
- [180] M. M. Sk, C. Y. Yue, and R. K. Jena, "Facile growth of heparin-controlled porous polyaniline nanofiber networks and their application in supercapacitors," *Rsc Advances*, vol. 4, no. 10, pp. 5188-5197, 2014.
- [181] J. Wu, Y. Sun, W. Xu, and Q. Zhang, "Investigating thermoelectric properties of doped polyaniline nanowires," *Synthetic metals*, vol. 189, pp. 177-182, 2014.
- [182] D. W. Hatchett, M. Josowicz, and J. Janata, "Acid doping of polyaniline: spectroscopic and electrochemical studies," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, no. 50, pp. 10992-10998, 1999.
- [183] J. Xing, M. Liao, C. Zhang, M. Yin, D. Li, and Y. Song, "The effect of anions on the electrochemical properties of polyaniline for supercapacitors," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, no. 21, pp. 14030-14041, 2017.
- [184] J. Casanovas, M. Canales, C. A. Ferreira, and C. Alemán, "A first principle analysis of the structure of oligoanilines doped with alkylsulfonic acids," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 113, no. 30, pp. 8795-8800, 2009.
- [185] A. Lasia, "Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications". In: Conway B.E., Bockris J.O., White R.E. (eds) *Modern Aspects of Electrochemistry. Modern Aspects of Electrochemistry*, Springer, Boston, MA, vol 32, pp. 143-248, 2002.
- [186] M. E. Orazem and B. Tribollet, "Electrochemical impedance spectroscopy," *New Jersey*, pp.383-389, 2008.
- [187] A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Fundamentals and applications," *Electrochemical Methods*, vol. 2, no. 482, pp. 580-632, 2001.
- [188] A. Wieckowski, E. R. Savinova, and C. G. Vayenas, *Catalysis and electrocatalysis at nanoparticle surfaces*. cRc Press, 2003.

- [189] M. A. C. Mazzeu, L. K. Faria, A. d. M. Cardoso, A. M. Gama, M. R. Baldan, and E. S. Gonçalves, "Structural and morphological characteristics of polyaniline synthesized in pilot scale," *Journal of Aerospace Technology and Management*, vol. 9, no. 1, pp. 39-47, 2017.
- [190] S. Kargirwar, S. Thakare, M. Choudhary, S. Kondawar, and S. Dhakate, "Morphology and electrical conductivity of self-doping polyanilines synthesized via self-assembly process," *Adv Mat Lett*, vol. 2, pp. 397-401, 2011.
- [191] A. Kawahara, S. Tsuji, and H. Honda, "Effect of Mono and Multivalent Dopants on Electrical Conductivity and Solid-State ¹H NMR Spectra of Polyaniline," *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*, pp. 1-14, 2016.
- [192] Z. Zhang, Z. Wei, and M. Wan, "Nanostructures of polyaniline doped with inorganic acids," *Macromolecules*, vol. 35, no. 15, pp. 5937-5942, 2002.
- [193] J. Shen, S. Shahid, A. Sarihan, D. A. Patterson, and E. A. Emanuelsson, "Effect of polyacid dopants on the performance of polyaniline membranes in organic solvent nanofiltration," *Separation and Purification Technology*, vol. 204, pp. 336-344, 2018.
- [194] R. C. Fu, H. Huang, and Z. C. Guo, "The Parameters of Preparing Polyaniline Doped by Hydrochloric Acid," in *Advanced Materials Research*, 2013, vol. 652, pp. 730-733: Trans Tech Publ.
- [195] A. Andersson, D. Abraham, R. Haasch, S. MacLaren, J. Liu, and K. Amine, "Surface characterization of electrodes from high power lithium-ion batteries," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 149, no. 10, p. A1358, 2002.
- [196] K. Kumar, C. Canaff, J. Rousseau et al., "Effect of the Oxide–Carbon Heterointerface on the Activity of Co₃O₄/NRGO Nanocomposites toward ORR and OER," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 15, pp. 7949-7958, 2016.
- [197] S. Stankovich et al., "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide," *carbon*, vol. 45, no. 7, pp. 1558-1565, 2007.
- [198] R. Rajagopalan and J. O. Iroh, "Characterization of polyaniline–polypyrrole composite coatings on low carbon steel: a XPS and infrared spectroscopy study," *Applied Surface Science*, vol. 218, no. 1-4, pp. 58-69, 2003.
- [199] X. Fan, W. Peng, Y. Li, et al., "Deoxygenation of exfoliated graphite oxide under alkaline conditions: a green route to graphene preparation," *Advanced Materials*, vol. 20, no. 23, pp. 4490-4493, 2008.
- [200] H. Chan, P. Ho, S. Ng, B. Tan, and K. Tan, "A new water-soluble, self-doping conducting polyaniline from poly (o-aminobenzylphosphonic acid) and its sodium salts:

- synthesis and characterization," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 117, no. 33, pp. 8517-8523, 1995.
- [201] B. Sreedhar, M. Sairam, D. Chattopadhyay, P. P. Mitra, and D. M. Rao, "Thermal and XPS studies on polyaniline salts prepared by inverted emulsion polymerization," *Journal of applied polymer science*, vol. 101, no. 1, pp. 499-508, 2006.
- [202] X.-L. Wei, M. Fahlman, and A. Epstein, "XPS study of highly sulfonated polyaniline," *Macromolecules*, vol. 32, no. 9, pp. 3114-3117, 1999.
- [203] Y. Y. Smolin, M. Soroush, and K. K. Lau, "Oxidative chemical vapor deposition of polyaniline thin films," *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 8, no. 1, pp. 1266-1276, 2017.
- [204] J. Yue and A. Epstein, "XPS study of self-doped conducting polyaniline and parent systems," *Macromolecules*, vol. 24, no. 15, pp. 4441-4445, 1991.
- [205] H. R. Tantawy *et al.*, "X-ray photoelectron spectroscopy analysis for the chemical impact of solvent addition rate on electromagnetic shielding effectiveness of HCl-doped polyaniline nanopowders," *Journal of Applied Physics*, vol. 118, no. 17, p. 175501, 2015.
- [206] M. Keane, A. N. de Brito, N. Correia, S. Svensson, and S. Lunell, "Experimental and theoretical study of the N1s and C1s shake-up satellites in pyridine and aniline," *Chemical physics*, vol. 155, no. 3, pp. 379-387, 1991.
- [207] G. Soto, E. Samano, R. Machorro, M. Farias, and L. Cota-Araiza, "Study of composition and bonding character of CN_x films," *Applied surface science*, vol. 183, no. 3-4, pp. 246-258, 2001.
- [208] S.-A. Chen and G.-W. Hwang, "Water-soluble self-acid-doped conducting polyaniline: structure and properties," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 117, no. 40, pp. 10055-10062, 1995.
- [209] Y. T. Dong, J. X. Feng, and G. R. Li, "Transition Metal Ion-Induced High Electrocatalytic Performance of Conducting Polymer for Oxygen and Hydrogen Evolution Reactions," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 218, no. 22, p. 1700359 (1-9), 2017.
- [210] M. Fleischmann, K. Korinek, and D. Pletcher, "The oxidation of organic compounds at a nickel anode in alkaline solution," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 31, no. 1, pp. 39-49, 1971.

- [211] M. Alsabet, M. Grden, and G. Jerkiewicz, "Electrochemical growth of surface oxides on nickel. Part 1: formation of α -Ni (OH)₂ in relation to the polarization potential, polarization time, and temperature," *Electrocatalysis*, vol. 2, no. 4, pp. 317-330, 2011.
- [212] M. Wu, Q. Wang, K. Li, Y. Wu, and H. Liu, "Optimization of stabilization conditions for electrospun polyacrylonitrile nanofibers," *Polymer degradation and stability*, vol. 97, no. 8, pp. 1511-1519, 2012.
- [213] M. E. Orazem and B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, 2 ed. Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc. , 2017, p. 367.
- [214] C. t. Beevers and H. Lipson, "The Crystal structure of nickel sulphate hexahydrate, NiSO₄· 6H₂O," *Z Kristallogr*, vol. 83, pp. 123-135, 1932.
- [215] W. Zhou *et al.*, "One-step synthesis of Ni₃S₂ nanorod @Ni(OH)₂ nanosheet core-shell nanostructures on a three-dimensional graphene network for high-performance supercapacitors," *Energy & Environmental Science*, vol. 6, no. 7, pp. 2216-2221, 2013.
- [216] X. Ou, L. Gan, and Z. Luo, "Graphene-templated growth of hollow Ni₃S₂ nanoparticles with enhanced pseudocapacitive performance," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 45, pp. 19214-19220, 2014.
- [217] D. Tian, S. Chen, W. Zhu, C. Wang, and X. Lu, "Metal-organic framework derived hierarchical Ni/Ni₃S₂ decorated carbon nanofibers for high-performance supercapacitors," *Materials Chemistry Frontiers*, vol. 3, no. 8, pp. 1653-1660, 2019.
- [218] Q. Wang, R. Gao, and J. Li, "Porous, self-supported Ni₃S₂/Ni nanoarchitected electrode operating through efficient lithium-driven conversion reactions," *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 14, p. 143107, 2007.
- [219] W. Zhou *et al.*, "Ni₃S₂ nanorods/Ni foam composite electrode with low overpotential for electrocatalytic oxygen evolution," *Energy & Environmental Science*, vol. 6, no. 10, pp. 2921-2924, 2013.
- [220] N. Jiang, Q. Tang, M. Sheng, B. You, D.-e. Jiang, and Y. Sun, "Nickel sulfides for electrocatalytic hydrogen evolution under alkaline conditions: a case study of crystalline NiS, NiS₂, and Ni₃S₂ nanoparticles," *Catalysis Science & Technology*, vol. 6, no. 4, pp. 1077-1084, 2016.
- [221] J. Wang, Y. Wang, Z. Yao, *et al.*, "Enhanced Hydrogen Evolution Activity of Ni/Ni₃S₂ Nanosheet Grown on Ti Mesh by Cu Doped Ni," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 166, no. 2, pp. F168-F173, January 1, 2019 2019.

- [222] Y. Wang, D. C. Alsmeyer, and R. L. McCreery, "Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra," *Chemistry of Materials*, doi: vol. 2, no. 5, pp. 557-563, 1990.
- [223] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, and U. Pöschl, "Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information," *Carbon*, vol. 43, no. 8, pp. 1731-1742, 2005.
- [224] L. C. Nistor, J. Landuyt, V. G. Ralchenko, T. V. Kononenko, E. D. Obraztsova, and V. E. Strel'nitsky, "Direct observation of laser-induced crystallization of a-C:H films," (in English), *Applied Physics A*, vol. 58, no. 2, pp. 137-144, 1994.
- [225] T. Jawhari, A. Roid, and J. Casado, "Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials," *Carbon*, vol. 33, no. 11, pp. 1561-1565, 1995.
- [226] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cancado, A. Jorio, and R. Saito, "Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, no. 11, pp. 1276-1290, 2007.
- [227] M. Veres, S. Tóth, and M. Koós, "New aspects of Raman scattering in carbon-based amorphous materials," *Diamond and related materials*, vol. 17, no. 7-10, pp. 1692-1696, 2008.
- [228] R. Wagner and s. W. Ellis, "Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth," *Applied physics letters*, vol. 4, no. 5, pp. 89-90, 1964.
- [229] G. Nam *et al.*, "Metal-free Ketjenblack incorporated nitrogen-doped carbon sheets derived from gelatin as oxygen reduction catalysts," *Nano letters*, vol. 14, no. 4, pp. 1870-1876, 2014.
- [230] B. Zhang, Y. Yu, ZL. Xu, S Abouali, *et al.*, "Correlation between atomic structure and electrochemical performance of anodes made from electrospun carbon nanofiber films," *Advanced Energy Materials*, vol. 4, no. 7, p. 1301448, 2014.
- [231] Z. Deng, Q. Yi, Y. Zhang, *et al.*, "Carbon paper-supported NiCo/C–N catalysts synthesized by directly pyrolyzing NiCo-doped polyaniline for oxygen reduction reaction," *Nano*, vol. 13, no. 01, p. 1850006, 2018.
- [232] N. Markovic, V. Radmilovic, and P. Ross, "Physical and electrochemical characterization of bimetallic nanoparticle electrocatalysts," in *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*: Marcel Dekker New York, 2003, pp. 311-342.

- [233] J. Wang, Y. Wang, Z. Yao, *et al.*, "Enhanced hydrogen evolution activity of Ni/Ni₃S₂ nanosheet grown on Ti Mesh by Cu Doped Ni," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 166, no. 2, p. F168, 2019.
- [234] C. J. Oluigbo, M. Xie, N. Ullah, *et al.*, "Novel one-step synthesis of nickel encapsulated carbon nanotubes as efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 5, pp. 2685-2693, 2019.
- [235] Y. Xiao, S. Deng, M. Li, *et al.*, "Immobilization of Fe-doped Ni₂P particles within biomass agarose-derived porous N, P-carbon nanosheets for efficient bifunctional oxygen electrocatalysis," *Frontiers in chemistry*, vol. 7, p. 523, 2019.
- [236] S. Jung, C. C. McCrory, I. M. Ferrer, J. C. Peters, and T. F. Jaramillo, "Benchmarking nanoparticulate metal oxide electrocatalysts for the alkaline water oxidation reaction," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, no. 8, pp. 3068-3076, 2016.
- [237] X. Wang, W. Li, D. Xiong, D. Y. Petrovykh, and L. Liu, "Bifunctional nickel phosphide nanocatalysts supported on carbon fiber paper for highly efficient and stable overall water splitting," *Advanced Functional Materials*, vol. 26, no. 23, pp. 4067-4077, 2016.
- [238] S. Hao, L. Chen, C. Yu, *et al.*, "NiCoMo hydroxide nanosheet arrays synthesized via chloride corrosion for overall water splitting," *ACS Energy Letters*, vol. 4, no. 4, pp. 952-959, 2019.
- [239] M. P. Suryawanshi, U. V. Ghorpade, S. W. Shin, U. P. Suryawanshi, E. Jo, and J. H. Kim, "Hierarchically coupled Ni: FeOOH nanosheets on 3D N-doped graphite foam as self-supported electrocatalysts for efficient and durable water oxidation," *ACS Catalysis*, vol. 9, no. 6, pp. 5025-5034, 2019.
- [240] X. Yu, ZY. Yu, XL. Zhang, *et al.*, "'Superaerophobic' nickel phosphide nanoarray catalyst for efficient hydrogen evolution at ultrahigh current densities," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 141, no. 18, pp. 7537-7543, 2019.
- [241] M. Li, H. Wang, W. Zhu, W. Li, C. Wang, and X. Lu, "RuNi Nanoparticles Embedded in N-Doped Carbon Nanofibers as a Robust Bifunctional Catalyst for Efficient Overall Water Splitting," *Advanced Science*, vol. 7, no. 2, p. 1901833, 2020.
- [242] X.-R. Yu, F. Liu, Z.-Y. Wang, and Y. Chen, "Auger parameters for sulfur-containing compounds using a mixed aluminum-silver excitation source," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 50, no. 2, pp. 159-166, 1990.
- [243] G. D. Park, J. S. Cho, and Y. C. Kang, "Sodium-ion storage properties of nickel sulfide hollow nanospheres/reduced graphene oxide composite powders prepared by a spray

- drying process and the nanoscale Kirkendall effect," *Nanoscale*, vol. 7, no. 40, pp. 16781-16788, 2015.
- [244] A. P. Grosvenor, M. C. Biesinger, R. S. C. Smart, and N. S. McIntyre, "New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides," *Surface Science*, vol. 600, no. 9, pp. 1771-1779, 2006.
- [245] M. C. Biesinger, B. P. Payne, L. W. Lau, A. Gerson, and R. S. C. Smart, "X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems," *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, vol. 41, no. 4, pp. 324-332, 2009.
- [246] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. Lau, A. R. Gerson, and R. S. C. Smart, "Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni," *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 7, pp. 2717-2730, 2011.
- [247] E. J. Biddinger, D. Von Deak, and U. S. Ozkan, "Nitrogen-containing carbon nanostructures as oxygen-reduction catalysts," *Topics in Catalysis*, vol. 52, no. 11, pp. 1566-1574, 2009.
- [248] L. Lai, J.R. Potts, D. Zhan, *et al.*, "Exploration of the active center structure of nitrogen-doped graphene-based catalysts for oxygen reduction reaction," *Energy & Environmental Science*, vol. 5, no. 7, pp. 7936-7942, 2012.
- [249] R. Silva, D. Voiry, M. Chhowalla, and T. Asefa, "Efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction: polyaniline-derived N-and O-doped mesoporous carbons," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 21, pp. 7823-7826, 2013.
- [250] Y. Wang, M. Wang, Z. Zhang, *et al.*, "Phthalocyanine precursors to construct atomically dispersed iron electrocatalysts," *ACS Catalysis*, vol. 9, no. 7, pp. 6252-6261, 2019.
- [251] R. Djara, Y. Holade, A. Merzouki, *et al.*, "Nanostructured Carbon-Nitrogen-Sulfur-Nickel Networks Derived From Polyaniline as Bifunctional Catalysts for Water Splitting," *Frontiers in Chemistry*, vol. 8, p. 385, 2020.
- [252] X. Y. Yu, L. Yu, H. B. Wu, and X. W. Lou, "Formation of nickel sulfide nanoframes from metal-organic frameworks with enhanced pseudocapacitive and electrocatalytic properties," *Angewandte Chemie*, vol. 127, no. 18, pp. 5421-5425, 2015

- [253] R. Djara, N. Masquelez, MA. Lacour et al., "Self-Supported Electrocatalysts Derived from Nickel-Cobalt Modified Polyaniline Polymer for H₂-Evolution and O₂-Evolution Reactions," *ChemCatChem*, no 12, pp. 1-9, 2020

Abstract

In this research work, polyaniline was synthesized by chemical oxidative method under various conditions such as concentration and nature of the doping agent and oxidant in order to study the influence of these parameters on the physico-chemical and electrochemical properties of doped polyaniline, as well as to optimize the ideal material in terms of electronic conductivity and porosity. The optimized material is used to obtain electrocatalytic interfaces based on carbonized PANi in which metallic nanoparticles composed of nickel (Ni) and sulfur (S) are incorporated, by an innovative method based on the high-temperature thermal calcination at around 1000 °C of PANI-Ni. The effect of heat treatment conditions has been investigated. The main results confirm the successful generation of self-supporting nickel nanoparticles and Ni₃S₂ phase into carbon-nitrogen-sulfur-nickel network.

Keywords: Polyaniline, oxidizing agent, electrochemical properties, heat treatment, calcination.

Résumé

Dans ce travail de recherche, des séries de synthèse de la polyaniline par la méthode chimique oxydative sous diverses conditions tels que la concentration et la nature de l'agent dopant et de l'oxydant ont été effectuées dans le but d'étudier l'influence de ces paramètres sur les propriétés physico-chimiques et électrochimiques, ainsi que d'optimiser le matériau idéal en terme de conductivité électronique et de porosité. Le matériau optimisé est mis à profit pour obtenir des interfaces électrocatalytiques à base de PANi carbonisée dans laquelle des nanoparticules métalliques composées de nickel (Ni) et de soufre (S) sont incorporées par une méthode innovante basée sur la calcination thermique à haute température de l'ordre de 1000 °C du PANI-Ni. L'effet de l'ensemble des conditions du traitement thermique ont été élucidé. Les principaux résultats confirment la génération réussie de nanoparticules de nickel et de la phase Ni₃S₂ autoportantes dans un réseau de carbone-azote-soufre-nickel.

Mots clefs: Polyaniline, agent oxydant, propriétés électrochimiques, traitement thermique, calcination.

ملخص

في هذا البحث العلمي، تم إجراء سلسلة من تخليق البولي أنيلين بالطريقة الكيميائية المؤكسدة في ظل عدة متغيرات مثل تركيز وطبيعة العامل المنشط، والعامل المؤكسد من أجل دراسة تأثير هذه العوامل التركيبية على الخصائص الفيزيائية والكيميائية والكهروكيميائية وكذلك لتحديد المواد المثالية من حيث الموصلية الإلكترونية والمسامية. استخدمت المادة المحسنة للحصول على واجهات تحفيز كهربائية على أساس البولي أنيلين المتقدم، حيث يتم دمج الجسيمات النانوية المعدنية القائمة على النيكل (Ni) والكبريت (S) بطريقة مبتكرة تعتمد أساساً على التكليل الحراري عند درجة حرارة عالية حوالي 1000 درجة مئوية للمركب. لقد تم توضيح تأثير جميع ظروف المعالجة الحرارية. تؤكد النتائج الرئيسية على التوليد الناجح لجسيمات النيكل النانوية وNi₃S₂ ذاتية الدعم والمتصلة في شبكة مكونة من كربون-نيتروجين-كبريت-نيكل.

الكلمات الدالة : الكلمات الدالة : البولي أنيلين، عامل أكسدة، تفاعل انطلاق الهيدروجين، الخصائص الكهروكيميائية، المعالجة الحرارية، تكليل.



Insights from the Physicochemical and Electrochemical Screening of the Potentiality of the Chemically Synthesized Polyaniline

Razik Djara,^{1,2} Yaovi Holade,^{2,*}  Abdelhafid Merzouki,¹ Nathalie Masquelez,² Didier Cot,² Bertrand Rebiere,³ Eddy Petit,² Patrice Huguet,² Christine Canaff,⁴ Sophie Morisset,⁴ Teko W. Napporn,^{4,*} David Cornu,² and Sophie Tingry^{2,z} 

¹Laboratoire de Physico-Chimie des Hauts Polymères (LPCHP), Université Ferhat Abbas, Sétif 1, Algeria

²Institut Européen des Membranes, IEM—UMR 5635, ENSCM, CNRS, Univ Montpellier, Montpellier, France

³Institut Charles Gerhardt, UMR-5253, CNRS, ENSCM, Univ Montpellier, Montpellier, France

⁴Université de Poitiers, IC2MP UMR-CNRS 7285, B27—TSA 51106, 86073 Poitiers Cedex 9, France

Polyaniline (PANI) is a candidate for electrocatalysis, and can be combined with metal nanoparticles to fabricate high-performance electrodes for electrochemical energy conversion and storage. However, its intrinsic properties appear to be dependent on the synthesis conditions so that from the majority of the reports, it is quite difficult to establish an overall performance trend. In this contribution, we report an extensive and systematic physicochemical and electrochemical screening of the potentiality of chemically synthesized PANI as an electrode material to provide an overall understanding of the effect of the entire synthesis conditions. We have integrated different methods (TGA-DSC, XRD, SEM, EDX, FTIR, BET, CHNS, XPS, CV, and EIS) to deeply examine the as-synthesized materials and interrogate their electrocatalytic efficiency towards hydrogen evolution reaction, which was chosen as a model reaction of critical importance for H₂ production from water splitting. It was found that all the synthesis parameters affect strongly the physical and electrochemical characteristics of the PANI-based materials. Specifically, XPS analysis contributed to identify the oxidation levels of the PANI samples on the basis of oxidizing agents. The outcomes provided by the study delineate a rational pathway for the further design and fabrication of PANI-based metal nanoparticles as advanced electrode materials.

© 2020 The Author(s). Published on behalf of The Electrochemical Society by IOP Publishing Limited. This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial No Derivatives 4.0 License (CC BY-NC-ND, <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>), which permits non-commercial reuse, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is not changed in any way and is properly cited. For permission for commercial reuse, please email: oa@electrochem.org. [DOI: 10.1149/1945-7111/ab7f40]



Manuscript submitted December 5, 2019; revised manuscript received February 27, 2020. Published March 19, 2020.

Supplementary material for this article is available [online](#)

Hydrogen (H₂) becomes a cornerstone not only for various industrial processes as a feedstock, but also as an energy carrier involved in energy conversion and storage scenarios through electrolysis and fuel cells.^{1–3} One of the most effective and alternative routes for its production with high purity is the electrolysis of water.^{3,4} Noble metals, and in particular the Pt-Ru-Ir series, have been considered ideal electrocatalysts for the water electrolysis by reducing the overpotential during the electrocatalytic hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER), but the high cost and low earth abundance of these materials have limited their use in large-scale H₂ production technologies.^{3,5–8} In such a context, it is necessary to synthesize cost-effective materials suitable for HER as an alternative to Pt group metals (PGMs)-based electrocatalysts. Among the electrode materials playing a significant role in the performance of energy storage and conversion devices, conducting polymers combined with metallic species are good candidates for developing high-performance electrocatalysts thanks to their interesting structural and physical properties, taking advantage of each component.^{9–16} Among those conducting polymers, polyaniline (PANI)^{17–19} is one of the most studied material because of its high specific capacitance due to multi-redox reactions, its good electronic properties due to protonation and its high availability. In electrochemistry, PANI can act directly as an “electrode” or indirectly as a supporting material. To date, PANI has proven to be an ideal supporting matrix for the immobilization of metallic nanoparticles, resulting in electrode materials with superior performance and dispersive ability to prevent agglomeration of metallic catalysts.^{11,12,20–28}

Traditionally, PANI has been synthesized by chemical or electrochemical methods, resulting in a powder or thin film with

good electron transfer abilities in electrochemical oxidation and reduction reactions in (bio)electrocatalysis.^{19,25,26,29–41} As sketched in Fig. 1, the polymer exists in three main oxidation states, well-identified by cyclic voltammetry methods, a fully reduced state as leucoemeraldine base (LB), a semi-oxidized state as emeraldine base (EB) or emeraldine salt (ES) with an acidic doping agent, and a fully oxidized state as pernigraniline base (PB).^{42–44} The typical synthetic pathway to obtain PANI involves the presence of an acid doping agent and an oxidizing agent that enables the polymerization of aniline (ANI, C₆H₅NH₂, consists of a phenyl group attached to an amino group). The oxidizing agents, such as APS, K₂Cr₂O₇, H₂O₂, KMnO₄, KI,^{17,45–47} allow the elimination of a proton from the aniline monomer and the initiation of the polymerization by redox processes involving the repetition of monomeric units.⁴⁸ The amount of the oxidizing agent during the polymerization of PANI influences the amount of radical cations and thus the polymerization yield; however, an excess can lead to excessive oxidation of PANI, while a deficit may be insufficient to obtain the polymer.⁴⁹ Thus, the control of the [oxidizing agent]/[ANI] ratio is of critical importance.

The insulating form of PANI, namely emeraldine base, consists of two amino nitrogen atoms followed by two imino nitrogen atoms and is blue in color (Fig. 1b). The acidic doping agent (normal acid or Lewis acid), such as HClO₄, FeCl₃, NH₄BF₄, HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄,^{20,44} allows the protonation of the imine nitrogen atoms of the emeraldine base to form the emeraldine salt (Fig. 1c). This results in the generation of charge-carriers (a doubly charged bipolaron that spontaneously dissociates to give two polarons or radical cations) along the polymer backbone.^{44,50} The hopping of the charge carriers through the structure of the polaron results in a conducting polymer.^{10–12} In addition to the influence of the amount and nature of the doping agent, the regular distribution of the counter-ions of the acidic doping agent along the polymer backbone ensures a high structural regularity of the polymer backbone, and contributes to the increased mobility of the charge carriers. Thus, the doping process allows PANI to change from an insulating state to a

*Electrochemical Society Member.

^zE-mail: sophie.tingry@umontpellier.fr

^{*}E-mail: yaovi.holade@enscm.fr



Nanostructured Carbon-Nitrogen-Sulfur-Nickel Networks Derived From Polyaniline as Bifunctional Catalysts for Water Splitting

Razik Djara^{1,2}, Yaovi Holade^{2*}, Abdelhafid Merzouki¹, Marie-Agnès Lacour³, Nathalie Masquelez², Valerie Flaud⁴, Didier Cot², Bertrand Rebiere⁴, Arie van der Lee², Julien Cambedouzou², Patrice Huguet², Sophie Tingry² and David Cornu²

¹ Laboratoire de Physico-Chimie des Hauts Polymères (LPCHP), Université Ferhat Abbas, Sétif, Algeria, ² Institut Européen des Membranes, IEM UMR 5635, Univ Montpellier, ENSCM, CNRS, Montpellier, France, ³ ENSCM, ChemLab, Montpellier, France, ⁴ Institut Charles Gerhardt, ICGM UMR 5253, Univ Montpellier, ENSCM, CNRS, Montpellier, France

OPEN ACCESS

Edited by:

Bruno G. Pollet,
Norwegian University of Science and
Technology, Norway

Reviewed by:

Agus Arsad,
University of Technology
Malaysia, Malaysia
Viorica Parvulescu,
Romanian Academy, Romania

*Correspondence:

Yaovi Holade
yaovi.holade@enscm.fr

Specialty section:

This article was submitted to
Catalysis and Photocatalysis,
a section of the journal
Frontiers in Chemistry

Received: 06 March 2020

Accepted: 14 April 2020

Published: 20 May 2020

Citation:

Djara R, Holade Y, Merzouki A,
Lacour M-A, Masquelez N, Flaud V,
Cot D, Rebiere B, van der Lee A,
Cambedouzou J, Huguet P, Tingry S
and Cornu D (2020) Nanostructured
Carbon-Nitrogen-Sulfur-Nickel
Networks Derived From Polyaniline as
Bifunctional Catalysts for Water
Splitting. *Front. Chem.* 8:385.
doi: 10.3389/fchem.2020.00385

The development of reliable production routes for sustainable hydrogen (H₂), which is an essential feedstock for industrial processes and energy carrier for fuel cells, is needed. It appears to be an unavoidable alternative to significantly reduce the dependence on conventional energy sources based on fossil fuels without increasing the atmospheric CO₂ levels. Among the different power-to-X scenarios to access high purity H₂, the electrochemical approach based on electrolysis looks to be a promising sustainable solution at both the small and large industrial scales. However, the practical realization of this important opportunity faces several challenges, including the efficient design of cost-effective catalytic materials to be used as a cathode with improved intrinsic and durable activity. In this contribution, we report the design and development of efficient nanostructured catalysts for the electrocatalytic hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER) in aqueous media, whereby noble metal-free elements are embedded in a matrix of a conducting polymer, polyaniline (PANI). To increase the electrical conductivity and further the electrocatalytic ability toward HER of the chemically polymerized PANI in the presence of nickel (II) salt (nitrate), the PANI-based materials have first been stabilized at a mild temperature of 250–350°C in air and then carbonized at 800–1,000°C under nitrogen gas to convert the chemical species into nitrogen, sulfur, nickel, and carbon nanostructured networks (CNNs). Different physicochemical (TGA-DSC, Raman spectroscopy, XRD, SEM, EDX, ICP, CHNS, BET, and XPS) and electrochemical (voltammetry and electrochemical impedance spectrometry) methods have been integrated to characterize the as-synthesized CNNs materials and interrogate the relationship of material-to-performance. It has been found that those synthesis conditions allow for the substantial increase of the electrocatalytic performance toward HER and OER in alkaline media in terms of the onset potential and