

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université Kasdi Merbah - Ouargla**  
**Faculté des Sciences Appliquées**  
**Département de Génie des Procédés**



**Thèse**

Présentée pour l'obtention du diplôme de Doctorat LMD 3<sup>ème</sup> cycle

**Spécialité:** Génie des Procédés

**Option:** Génie des Procédés des Matériaux

Par:

**Fares FENNICHE**

**Synthèse et caractérisation de nanocomposites à base de  
polyaniline et rGO : activité photocatalytique et antibactérienne**

**Membres du Jury:**

SELLOUM Djamel	Pr	U. Oaargla	Président
HENNI Abdellah	Pr	U. Oaargla	Rapporteur
BOUZNIT Yazid	Pr	U. M'sila	Examineur
MEHELLOU Ahmed	MCA	U. El-Oued	Examineur
BACHAOussama	MCA	U. Oaargla	Examineur
ACHIFethi	MCA	U. Oaargla	Examineur

Soutenue publiquement le 22 / 12 / 2022

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

{يَرْفَعِ اللَّهُ الَّذِينَ آمَنُوا مِنْكُمْ وَالَّذِينَ  
أَتُوا الْعِلْمَ دَرَجَاتٍ}

(المجادلة: 11)

# Dédicace

*Au nom de Allah le clément et le miséricordieux  
Je dédie ce modeste travail à :*

*- À l'âme de mon très cher père, qu'Allah ait  
pitié de lui, qui m'a soutenu et aidé en tout.*

*- Ma très chère et douce mère*

*- Mes très chers frères*

*- Tous mes amis (es) que j'aime*

# Remerciements

Cette thèse a été réalisée dans le laboratoire dynamique, interaction et réactivité des systèmes (DIRS) de l'Université Kasdi Merbah Ouargla sous la direction de Monsieur le **Pr. Henni Abdellah**.

Je tiens tout d'abord à remercier **Allah** le tout puissant et miséricordieux pour la volonté, la santé et la patience qu'il nous donné durant ces longues années.

En premier lieu, j'exprime ma profonde gratitude au **Pr. Henni Abdellah** mon directeur de thèse, pour avoir supervisé ce travail et la confiance qu'il m'a accordée, l'aide précieuse, les conseils éclairés et les encouragements continus qu'il m'a apporté tout au long de ce travail. J'ai beaucoup apprécié ses grandes qualités humaines, sa disponibilité et ses compétences scientifiques. J'adresse également mes sincères remerciements à mon amie, **Dr. KhaneYasmina** pour m'avoir suivi et soutenu tout au long de ce travail de recherche.

J'exprime également mes sincères remerciements au directeur du laboratoire DIRS le **Pr. Zerrouki Djamel**. Je lui présente ma plus grande reconnaissance pour m'avoir transmis une partie de son savoir en chimie et son goût de la recherche.

Je tiens également à remercier tout le personnel du laboratoire ADE (unité de Ghardaïa) et leur dynamisme ainsi que l'ambiance chaleureuse, en particulier mon ami, le chef service de département des analyses physico-chimiques **M. ChouirebMakhlouf** pour la coopération et l'accompagnement qu'il m'a donné lors de ma visite chez eux.

Je tiens également à remercier les membres du jury :

- Monsieur : **Selloum Djamel**, Professeur à l'Université d'Ouargla
- Monsieur : **Bouznit Yazid**, Professeur à l'Université de M'sila
- Monsieur : **Mehellou Ahmed**, Maître de Conférences A à l'Université d'El-Oued
- Monsieur : **Bacha Oussama**, Maître de Conférences A à l'Université d'Ouargla
- Monsieur : **AchiFethi**, Maître de Conférences A à l'Université d'Ouargla

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

Merci à toutes et à tous !

# Liste des abréviations

<b>PCEI</b>	polymères conducteurs électroniques intrinsèques
<b>SN<sub>x</sub></b>	Nitride de soufre polymère
<b>PANI</b>	Polyaniline
<b>NMP</b>	Méthyl-2-pyrrolidone
<b>GO</b>	Oxyde de graphène
<b>rGO</b>	Oxyde de graphène réduit
<b>CHS</b>	Chitosane
<b>PBS</b>	Solution tampon phosphate
<b>ECS</b>	Electrode au calomel saturé
<b>CV</b>	Voltammétriecyclique
<b>CA</b>	Chronoampérométrie
<b>XPS</b>	Spectroscopiephotoélectronique à rayons X
<b>MEB</b>	Microscopie électronique à balayage
<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X
<b>FTIR</b>	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
<b>UV-Vis</b>	Spectroscopie d'absorption ultra-violette visible
<b>HOMO</b>	Haute orbitale moléculaire occupée
<b>LUMO</b>	Basse orbitale moléculaire inoccupée
<b>VB</b>	Bande de valence
<b>CB</b>	Bande de conduction
<b>UFC</b>	Unité formant colonie
<b>E. coli</b>	Escherichia coli
<b>MH</b>	Mueller Hinton
<b>MHB</b>	Mueller Hinton Broth
<b>MHA</b>	Mueller Hinton Agar
<b>ERO</b>	Espèces réactives de l'oxygène

# Table des matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<i>Chapitre I. Étude bibliographique</i>	
<b>I.1 Généralité sur les polymères conducteurs.....</b>	<b>6</b>
I.1.1 Bref historique des polymères conducteurs .....	6
I.1.2 Principaux polymères conducteurs .....	9
I.1.3 Mécanismes de la conduction dans les polymères conducteurs .....	10
<b>I.2 Polyaniline .....</b>	<b>13</b>
I.2.1 Différentes formes de polyaniline.....	13
I.2.2 Mécanismes de dopage de polyaniline .....	16
I.2.3 Les propriétés de la polyaniline .....	19
I.2.4 Méthodes de synthèse et préparation de polyaniline .....	22
I.2.5 Mécanisme de polymérisation de l'aniline.....	26
I.2.6 Méthodes de synthèse des couches minces à base de polyaniline.....	28
I.2.7 Dépôt de couches minces de polyaniline .....	29
I.2.8 Applications de la polyaniline .....	30
<b>I.3 Graphène .....</b>	<b>31</b>
I.3.1 Structure du graphène .....	31
I.3.2 Les propriétés du graphène .....	34
I.3.3 Techniques de synthèse du graphène .....	36
I.3.4 Techniques de synthèse de OG et rOG .....	37
<b>I.4 Chitosane .....</b>	<b>41</b>
I.4.1 Généralités sur le chitosane.....	41
I.4.2 Propriétés du chitosane .....	42
I.4.3 Méthode de préparation .....	43
I.4.4 Activité antibactérienne du chitosane .....	44
<b>I.5 Références.....</b>	<b>46</b>
<i>Chapitre II. Dispositifs et techniques expérimentaux</i>	
<b>II.1 Produits chimiques et l'instrumentation utilisés .....</b>	<b>59</b>
II.1.1 Élaboration de surface du substrat.....	59
II.1.2 L'instrumentation utilisée.....	60
<b>II.2 Protocoles de synthèse.....</b>	<b>61</b>
II.2.1 Synthèse et purification du GO et du rGO par réduction chimique .....	61

II.2.2 Synthèse et préparation du chitosane (CHS) .....	63
II.2.3 Synthèse et préparation les films minces.....	64
<b>II.3 Méthode de caractérisation .....</b>	<b>66</b>
II.3.1 Voltammétrie cyclique .....	66
II.3.2 Chronoampérométrie .....	67
II.3.3 Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS).....	68
II.3.4 Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	69
II.3.5 Diffraction des rayons X (DRX) .....	71
II.3.6 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	72
II.3.7 Spectroscopie d'absorption ultra-violet visible (UV-Vis).....	73
II.3.8 Mesure performances du photocourant .....	75
<b>II.4 Applications de photodégradation.....</b>	<b>75</b>
II.4.1 Préparation de polluants modèles étudiés.....	75
II.4.2 Étude photodégradation de RC.....	76
II.4.3 Détermination de la longueur d'onde ( $\lambda$ max) et la courbe d'étalonnage de RC .....	77
<b>II.5 Références .....</b>	<b>79</b>

### *Chapitre III. Élaboration de films minces ITO/PANI*

<b>III.1 Synthèse des films minces de PANI.....</b>	<b>81</b>
<b>III.2 Électropolymérisation de l'aniline .....</b>	<b>82</b>
III.2.1 Électropolymérisation par voltammétrie cyclique .....	82
III.2.2 Électropolymérisation par chronoampérométrie .....	83
<b>III.3 Étude électrochimiques des films minces ITO/PANI .....</b>	<b>85</b>
III.3.1 Étude par voltammétrie cyclique.....	85
III.3.2 Étude par chronoampérométrie .....	90
<b>III.4 Analyse par MEB.....</b>	<b>91</b>
<b>III.5 Analyse par spectroscopieXPS .....</b>	<b>92</b>
<b>III.6 Analyse par spectroscopieUV-vis .....</b>	<b>94</b>
<b>III.7 Le comportement électrochromique .....</b>	<b>95</b>
III.7.1 Les performances photoélectrochimiques .....	98
<b>III.8 Références.....</b>	<b>101</b>

### *Chapitre IV. Élaboration de films minces ITO/PANI- rGO*

<b>IV.1 Caractérisation de GO et rGO .....</b>	<b>104</b>
IV.1.1 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX).....	104
IV.1.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	105

<b>IV.2 Synthèse des films minces de PANI-GO et PANI-rGO .....</b>	<b>106</b>
<b>IV.3 Couches minces de PANI-rGO .....</b>	<b>107</b>
IV.3.1 Électrodéposition de PANI-rGO .....	107
IV.3.2 L'étude morphologique par MEB.....	108
IV.3.3 Analyse par XPS spectroscopie .....	110
IV.3.4 Analyse par UV-vis spectroscopie .....	113
<b>IV.4 Les performances photoélectrochimiques de PANI-rGO .....</b>	<b>114</b>
<b>IV.5 L'activité photocatalytique de PANI-rGO .....</b>	<b>115</b>
IV.5.1 Optimisation des paramètres de photodégradation .....	116
a) Effet de la concentration .....	116
b) Effet de pH.....	117
c) Effet de la température .....	119
IV.5.2 Étude cinétique des films minces PANI-rGO .....	120
IV.5.3 Mécanisme photocatalytique de la dégradation RC.....	124
<b>IV.6 Références.....</b>	<b>127</b>
<i>Chapitre V. Élaboration de films minces ITO/PANI-rGO/CHS: Application antibactériennes</i>	
<b>V.1 Caractérisation de chitosane .....</b>	<b>133</b>
V.1.1 Diffraction des rayons X (DRX) .....	133
V.1.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	133
V.1.3 Analyse par MEB .....	134
<b>V.2 Les bactéries.....</b>	<b>135</b>
V.2.1 Effet antibactérienne de chitosane.....	136
V.2.2 Effet antibactérienne de GO et rGO .....	137
<b>V.3 Synthèse des films minces de PANI-rGO/CHS.....</b>	<b>137</b>
<b>V.4 Evaluation de l'activité antibactérienne.....</b>	<b>138</b>
V.4.1 Préparation des inocula de bactérie pathogène.....	138
V.4.2 Test d'activité antibactérienne.....	139
<b>V.5 Activités antibactériennes des films minces .....</b>	<b>140</b>
<b>V.6 Références .....</b>	<b>143</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>148</b>



# **Introduction générale**



## **Introduction générale**

À la lumière de la propagation de multiples industries et de l'utilisation généralisée de différents éléments toxiques, le niveau de pollution dans le monde augmente avec les jours, et la prise de conscience de la protection de l'environnement et le développement de normes environnementales mondiales augmentent parallèlement, afin de trouver des solutions simples et peu coûteuses pour réduire la propagation de la pollution. De nombreux chercheurs tentent de trouver des solutions efficaces et simples pour éliminer les polluants organiques des déchets industriels qui affectent notre écosystème. Ceci a provoqué un marché mondial compétitif pour produire des matériaux faciles à synthétiser et très efficaces. Où les chercheurs ont choisi des nanocomposites qui ont une capacité supérieure à éliminer les composés organiques en raison de leur structure distinctive et de leur échelle nanométrique[1] avec des améliorations qui pourraient être ajoutées.

Il est maintenant reconnu que les matériaux sont souvent le facteur limitant dans la réalisation d'un nouveau concept technique ; ainsi, les polymères conducteurs et semi-conducteurs sont souvent des matériaux de choix dans ces applications. Parmi les polymères les plus largement utilisés est la polyaniline (PANI), polypyrrole (PPy) et polythiophène (PTP), en raison de leur efficacité, leur conductivité élevée, leur grande stabilité, leurs propriétés électrique et optiques uniques. De plus, la polyaniline est l'un des polymères les plus couramment utilisés dans de nombreuses applications différentes [2] et il a été largement mentionné dans de nombreuses publications comme un polymère efficace pour éliminer les colorants [3].

Récemment, la technique de dégradation photocatalytique a attiré une grande attention pour l'élimination des colorants organiques [4]. La photocatalyse est basée sur l'absorption de la lumière par des semi-conducteurs en excitant les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction puis en créant des paires électron-trous[5]. Ces électrons et ces trous dégradent les molécules de colorant organique absorbées à la surface du photocatalyseur en déclenchant une réaction redox et la génération de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>[6].

La grande mobilité des porteurs de charge et l'efficacité élevée d'absorption de PANI dans la lumière visible rend le bon donneur d'électrons et vecteur électrons-trous lorsqu'ils sont excités par la lumière visible[7]. De plus, pour obtenir des résultats efficaces, des efforts sont consacrés à la préparation de nanocomposites basés sur PANI destinés à des applications plus larges. Parmi les nanocomposites on trouve les matériaux à base de carbone comme le

graphène [8], l'oxyde de graphène [9] et l'oxyde de graphène réduit (rGO) [10]... etc., sont souvent incorporés en raison de leur grande efficacité.

Le rGO est l'un des composés les mieux utilisés pour éliminer les colorants sous la lumière visible, et a été également appliqué pour éliminer et détecter les métaux lourds grâce à ces excellentes propriétés structurales, électroniques, mécaniques et optiques[3]. Les composites à base de rGO ont été utilisés pour la dégradation de divers colorants anioniques [11] et cationiques [12]. Grâce aux interactions des liaisons  $\pi$ - $\pi$  du graphène, il peut agir comme un canal de transfert rapide d'électrons en présence de PANI, conduisant à une amélioration remarquable de l'efficacité de la photoconversion[13]. Cependant, l'accumulation de nanofeuilles de graphène avec PANI améliore également la résistance mécanique des composites résultants [14]. De plus, des propriétés antibactériennes ont également été rapportées pour les films minces PANI et PANI-rGO[15]. Plusieurs chercheurs ont étudié ses propriétés antibactériennes, qui démontrent leur promesse dans les domaines biomédicaux et des emballages alimentaires intelligents [16,17]. Afin d'améliorer l'activité antibactérienne, généralement le chitosane (CHS) est ajouté, car est l'un des biopolymères les plus utilisés dans l'activité antibactérienne, et son association avec les films de PANI-rGO améliore la qualité de ces films en réduisant les bactéries et en inhibant leur activité.

Dans ce travail de thèse nous avons élaborés avec succès des films minces en combinant les propriétés électrocatalytiques de PANI avec les propriétés électriques de rGO par la méthode électrochimique. L'efficacité de la transmission électronique des nanomatériaux composites a été améliorée en augmentant la structure 3D des groupes rGO, ce qui a augmenté leur surface effective. Par conséquent, le comportement des films minces ITO/PANI et ITO/PANI-rGO a été étudié et leurs performances photocatalytiques et antibactériennes ont été validées.

Le présent manuscrit est divisé en cinq chapitres déclinés comme suit :

Le premier chapitre porte sur une étude bibliographique en trois parties. La première partie traite des polymères conducteurs en général, leurs différentes méthodes de synthèse, propriétés chimiques et électrochimiques, et leurs principales applications. Tandis que la deuxième partie concerne le graphène et ses méthodes de synthèse. Et finalement, la dernière partie s'intéresse à la présentation du chitosane, ses propriétés, méthodes de préparation et leurs applications antibactériennes.

Le deuxième chapitre est consacré aux méthodes et techniques expérimentales utilisées dans cette étude, et les différentes techniques de caractérisation électrochimique en plus les protocoles de synthèse qui ont été utilisés.

Le troisième chapitre décrit la synthèse de films de polyaniline par la méthode d'électropolymérisation sur des substrats ITO, et les résultats de l'étude de l'effet de comportement électrochrome de ces films minces et leurs performances pour la génération des photocourants.

Le quatrième chapitre présente les résultats associés à la préparation des nanocomposites PANI-oxyde de graphène réduit par électrodéposition. Où les films minces de PANI ont été améliorés en incorporant l'oxyde de graphène réduit (rGO) pour la dégradation des polluants organiques.

Le cinquième et le dernier chapitre présente les résultats de l'activité antibactérienne associée aux films minces en présence de chitosane (CHS) avec interprétation des résultats obtenus.

Enfin, cette thèse s'achève par une conclusion générale qui récapitule l'essentiel et les principaux résultats obtenus au cours de cette étude et des perspectives.

**Références**

- [1] V. Gilja, I. Vrban, V. Mandić, M. Žic, Z. Hrnjak-Murgić, Preparation of a PANI/ZnO composite for efficient photocatalytic degradation of acid blue, *Polymers (Basel)*. 10 (2018). <https://doi.org/10.3390/polym10090940>.
- [2] A. Umar, A.A. Ibrahim, H. Algadi, H. Albargi, M.A. Alsairi, Y. Wang, S. Akbar, Enhanced NO<sub>2</sub> gas sensor device based on supramolecularly assembled polyaniline/silver oxide/graphene oxide composites, *Ceram. Int.* (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.296>.
- [3] M. Mitra, S.T. Ahamed, A. Ghosh, A. Mondal, K. Kargupta, S. Ganguly, D. Banerjee, Polyaniline/Reduced Graphene Oxide Composite-Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity for the Degradation of Organic Dyes, *ACS Omega*. 4 (2019) 1623–1635. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02941>.
- [4] N.M. Aboamera, A. Mohamed, A. Salama, T.A. Osman, A. Khattab, An effective removal of organic dyes using surface functionalized cellulose acetate/graphene oxide composite nanofibers, *Cellulose*. 25 (2018) 4155–4166. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1870-8>.
- [5] S.A. Karim, A. Mohamed, M.M. Abdel-Mottaleb, T.A. Osman, A. Khattab, Mechanical Properties and the Characterization of Polyacrylonitrile/Carbon Nanotube Composite Nanofiber., *Arab. J. Sci. Eng. (Springer Sci. Bus. Media BV)*. 43 (2018).
- [6] A. Mohamed, W.S. Nasser, T.A. Osman, M.S. Toprak, M. Muhammed, A. Uheida, Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using surface modified composite nanofibers, *J. Colloid Interface Sci.* 505 (2017) 682–691.
- [7] K.-C. Huang, J.-H. Huang, C.-H. Wu, C.-Y. Liu, H.-W. Chen, C.-W. Chu, C.-L. Lin, K.-C. Ho, Nanographite/polyaniline composite films as the counter electrodes for dye-sensitized solar cells, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 10384–10389.
- [8] D.A. Pethsangave, R. V Khose, P.H. Wadekar, D.K. Kulal, S. Some, One-Pot Synthetic Approach for Magnetically Separable Graphene Nanocomposite for Dye Degradation, *ChemistrySelect*. 5 (2020) 1516–1525.
- [9] C. Lv, J. Zhang, G. Li, H. Xi, M. Ge, T. Goto, Facile fabrication of self-assembled lamellar PANI-GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hybrid nanocomposites with enhanced adsorption capacities and easy recyclability towards ionic dyes, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 585 (2020) 124147.

- [10] E.A. El-Sharkaway, R.M. Kamel, I.M. El-Sherbiny, S.S. Gharib, Removal of methylene blue from aqueous solutions using polyaniline/graphene oxide or polyaniline/reduced graphene oxide composites, *Environ. Technol.* (2019).
- [11] W. Yin, S. Hao, H. Cao, Solvothermal synthesis of magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO nanocomposites for highly efficient dye removal in wastewater, *RSC Adv.* 7 (2017) 4062–4069.
- [12] S.K. Maji, A. Jana, Two-dimensional nanohybrid (RGS@ AuNPs) as an effective catalyst for the reduction of 4-nitrophenol and photo-degradation of methylene blue dye, *New J. Chem.* 41 (2017) 3326–3332.
- [13] Y.H. Ng, A. Iwase, N.J. Bell, A. Kudo, R. Amal, Semiconductor/reduced graphene oxide nanocomposites derived from photocatalytic reactions, *Catal. Today.* 164 (2011) 353–357.
- [14] M. Ates, M. El-Kady, R.B. Kaner, Three-dimensional design and fabrication of reduced graphene oxide/polyaniline composite hydrogel electrodes for high performance electrochemical supercapacitors, *Nanotechnology.* 29 (2018) 175402.
- [15] S. Ghobadi, S. Mehraeen, R. Bakhtiari, B. Shamloo, V. Sadhu, M. Papila, F.Ç. Cebeci, S.A. Gürsel, PVA/PANI/rGO ternary electrospun mats as metal-free anti-bacterial substrates, *RSC Adv.* 6 (2016) 92434–92442.
- [16] J. Zhao, B. Deng, M. Lv, J. Li, Y. Zhang, H. Jiang, C. Peng, J. Li, J. Shi, Q. Huang, Graphene oxide-based antibacterial cotton fabrics, *Adv. Healthc. Mater.* 2 (2013) 1259–1266.
- [17] J. He, X. Zhu, Z. Qi, C. Wang, X. Mao, C. Zhu, Z. He, M. Li, Z. Tang, Killing dental pathogens using antibacterial graphene oxide, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 5605–5611.

# Chapitre I. Étude bibliographique

Ce chapitre est consacré à l'étude bibliographique des principales propriétés des matériaux polymères conducteurs en se concentrant plus spécifiquement sur la polyaniline. Dans la deuxième partie, un rappel bibliographique sur le graphène et son application en présence du polymère, et enfin une partie est consacrée au chitosane comme biopolymère et ses propriétés antibactérienne.



## I.1 Généralité sur les polymères conducteurs

Le développement rapide et la croissance sans cesse de la technologie moderne, des nombreuses découvertes accordent une grande importance à l'aspect qualitatif et à la haute performance du produit avant tout. Afin d'améliorer leurs efficacités et leurs performances, les matériaux destinés à la production d'articles industriels, de plus en plus diversifiés, sont soumises à des études intensives et rigoureuses. En fonction de leurs propriétés, les matériaux en question sont divisés en trois groupes. Une distinction est faite entre les métaux, les céramiques et les polymères selon cette classification.

Il était courant que la plupart des polymères soient des bons isolants électriques, toute conductivité électrique dans le polymère était initialement considérée comme un phénomène indésirable. L'ère des polymères conducteurs a commencé en 1958[1]. Ces matériaux ont révolutionné la technologie moderne grâce à leur légèreté, résistance, faible coût de production et facilité de traitement et de transformation, ainsi que ces sont reconnus comme une classe de matériaux organiques avec des propriétés électriques et optiques uniques similaires à celles des semi-conducteurs inorganiques.

Dans les années 1970, d'excellentes propriétés de conductivité ont été découvertes dans certains polymères, permettant le développement d'une nouvelle classe de matériaux appelés polymères conducteurs électroniques intrinsèques (PCI)[2]. En effet, les recherches d'Alan G. McDiarmid, Hideki Shirakawa, et Alan J. Heeger sont considérées comme les travaux pionniers dans le domaine des polymères conducteurs (PCs), pour lesquels le prix Nobel de chimie leur a été décerné en 2000, suite à la découverte du premier polymère conducteur, le polyacétylène (PA) en 1977[3].

### I.1.1 Bref historique des polymères conducteurs

H. Lethby, professeur au Faculté de l'hôpital de London, a rapporté à la première synthèse d'une «substance bleue» lors de l'électrolyse du sulfate d'aniline (SA) dans l'acide sulfurique dilué sur une électrode en platine, qui se décolore partiellement pendant le traitement avec un agent réducteur. Ce dépôt est insoluble dans l'eau, l'alcool et d'autres solvants organiques[4,5]. En 1967 le groupe français de R. Buveten collaboration avec M. Jozefowicz[6] a démontré que la conductivité électrique de lapolyaniline est entre  $10^{-4}$  à 10S/cm. Six ans plus tard, la conductivité électrique de lapolyaniline était comprise entre 5 et

30 S/cm. Malgré le grand nombre d'études, la polyaniline n'a pas pu atteindre un grand intérêt dans l'industrie en raison de sa couleur intense.

Un autre polymère organique a également été électropolymérisé en 1961 en milieu organique (acétonitrile) qu'est le polypyrrole[5]. Il a été obtenu à partir de la polymérisation du pyrrole. La première production réellement réussie d'un polymère organique (polypyrrole) avec une conductivité significative a été rapportée en 1963 par Donald Weiss et ses collègues en Australie [7]. Il a été montré que le polymère peut se comporter comme des semi-conducteurs intrinsèques ou extrinsèques avec des caractéristiques de type n ou p. Plus tard en 1969, un groupe de recherche italien a étudié l'oxydation du pyrrole en polypyrrole noir et a atteint une conductivité électrique de 7,54 S/cm à température ambiante[8]. 10 ans plus tard, l'électroconductivité a augmenté jusqu'à 100 S/cm.

En revanche, la littérature moderne sur le polypyrrole fait généralement référence aux travaux ultérieurs de Diaz et de ses collègues en 1979 [9] pour présenter les premières études du matériau[10], qui soutient en outre l'idée que l'histoire des polymères conducteurs commence par le polyacétylène et que d'autres membres de la famille des polymères conjugués ont suivi par la suite. Après une période d'expériences, Diaz a pu effectuer l'électropolymérisation du pyrrole dans des conditions contrôlées, permettant la génération de films fortement adhérents sur la surface d'électrode d'une manière raisonnable et répétable[9]. Dans des conditions optimales, les films de polypyrrole ont été synthétisés par voie galvanostatique sur une surface de platine à partir de pyrrole dans un mélange acétonitrile/eau (99/1) avec du tétrafluoroborate de tétraéthylammonium comme électrolyte de support[9]. Il s'est avéré que la teneur de l'eau de la solution pouvait être utilisée pour contrôler l'adhérence du film au substrat. L'absence d'eau a produit des films peu adhérents et non uniformes, tandis que l'adhérence s'est améliorée avec des quantités d'eau croissantes[11]. Néanmoins, le polypyrrole obtenu est d'une couleur intense comme films minces, cela empêchait son utilisation dans certaines applications.

Le polyacétylène est un autre polymère aux propriétés conductrices, pour lequel des oligomères ont été obtenus en 1874. La synthèse réussie des chaînes polymères a été réalisée par G. Natta en 1958[12], qui a découvert la poudre noire insoluble dans des solvants organiques. Plus tard en 1961, un groupe japonais de Hatano a étudié sa semi-conductivité[12]. En utilisant des catalyseurs Ziegler-Natta, ils ont démontré les structures

cristallines avaient des valeurs de conductivité plus élevées. Cependant, le meilleur résultat obtenu était de  $10^{-5}$  S/cm. À cette époque, le polyacétylène était un matériau intéressant mais il avait un large défi technique. Par exemple, les longues chaînes de polymère n'étaient pas solubles. La percée dans le domaine des polymères conducteurs et en particulier des polyacétylènes a été réalisée dans les années soixante et soixante-dix du siècle dernier par Alan J. Heeger et *al.* [3,13]. Après l'expérience de Natta en 1958 [12], le groupe d'Ikeda au l'institut de technologie de Tokyo a commencé une enquête sur le mécanisme de polymérisation du polyacétylène. La poudre noire résultante du polyacétylène en position *trans* (Voir [Annexe 1](#)) ne convenait pas pour d'autres études en raison de son insolubilité et de son infusibilité. Cependant, la concentration habituelle de catalyseur Ziegler-Natta a été augmentée 1000 fois. En conséquence, la vitesse de réaction a augmenté de manière significative et le gaz acétylène polymérisé est formé à la surface du catalyseur sous la forme d'un film mince avec un éclat métallique. Les investigations complémentaires ont montré une forte dépendance de la formation des doubles liaisons à la température de réaction. À 150 °C, les monomères sont organisés en position *trans*, ce qui conduit à une conductivité plus élevée de  $10^{-5}$ ~ $10^{-4}$  S/cm. Pendant ce temps, à -78 °C, 98% de monomères se trouvent en position *cis* (Voir [Annexe 1](#)), et sa conductivité est égale à  $10^{-9}$ ~ $10^{-8}$  S/cm.

À ce moment-là, MacDiarmid et Heeger ont étudié les matériaux  $(SN)_x$ . Ils ont constaté que les films minces purs ont une conductivité inférieure à ceux dopés avec  $Br_2$ . Il a été décidé d'ajouter du brome au polyacétylène. Par conséquent, la conductivité a augmenté d'environ quatre fois de grandeur de  $10^{-5}$  à 0,5 S/cm. La synthèse de polyacétylène avec de l'iode a montré une augmentation de la conductivité jusqu'à 30 S/cm. Les expériences suivantes ont montré que le polyacétylène atteint une conductivité de 560 S/cm. En 1987, Naarmann et Theophilou [14] ont lancé une expérience pour le polyacétylène à base d'iode avec une conductivité finale d'environ  $10^5$  S/cm.

Le polythiophène était également connu avant que leur conductivité ne soit observée en 1967. A. G. Davies et ses collègues [15] ont découvert que le furane, le pyrrole et le thiophène ont des structures cycliques et présentent une certaine conductivité électrique. La nature de la conductivité s'est avérée être ionique, contrairement à la polyaniline et polypyrrole, où se produit la conductivité est due aux électrons / trous. En 1982, Tourillon et Garnier [16] découvrent la véritable conductivité électronique du polythiophène. Ce polymère a démontré des valeurs de conductivité comprises entre 10 et 100 S/cm. Ainsi, les

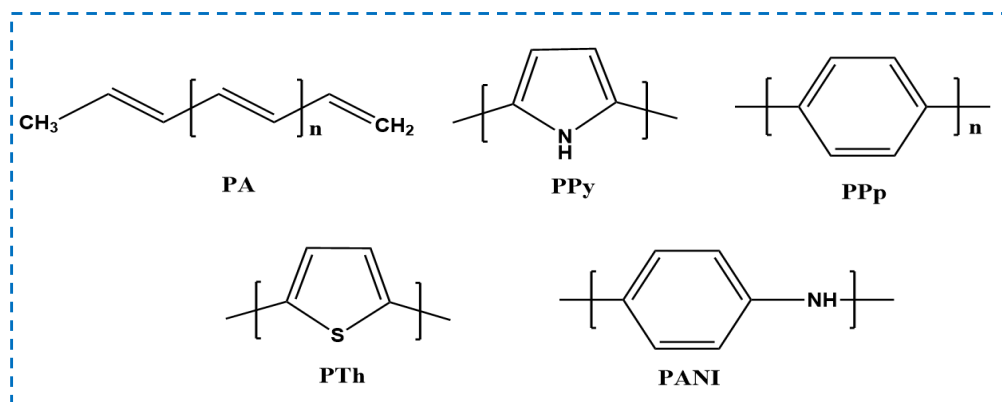
polythiophènes ont été stabilisés davantage avec des atomes d'oxygène aux positions 3 et 4 où les atomes d'O sont situés aux positions R1 et R2 (Voir [Annexe 1](#)), ce qui a permis de stabiliser l'état bipolaronique du polymère conjugué.

### I.1.2 Principaux polymères conducteurs

Les polymères conducteurs se présentent souvent sous la forme de chaînes qui présentent une conjugaison complète dans chacune d'entre elles. Ce couplage leur confère des propriétés communes et induit une structure électronique qui les rapproche d'un semi-conducteur.

Les polymères conducteurs les plus courants comprennent le Polyacétylène (PA), le Polypyrrole (PPy), le Poly (p-phénylène) (PPp), le Polythiophène (PTh), la Polyaniline (PANI), etc ([Figure I.1](#)).Le [tableau I.1](#) présente un résumé des polymères conducteurs, y compris leurs formules, leurs conductivités électriques et leurs applications.

L'accent est mis dans cette thèse sur le PANI, car il est le matériau de base ciblé dans notre travail.



**Figure I.1:** Les polymères organiques conducteurs et conjugués les plus connus.

**Tableau I.1:** Les polymères conducteurs et leurs applications.

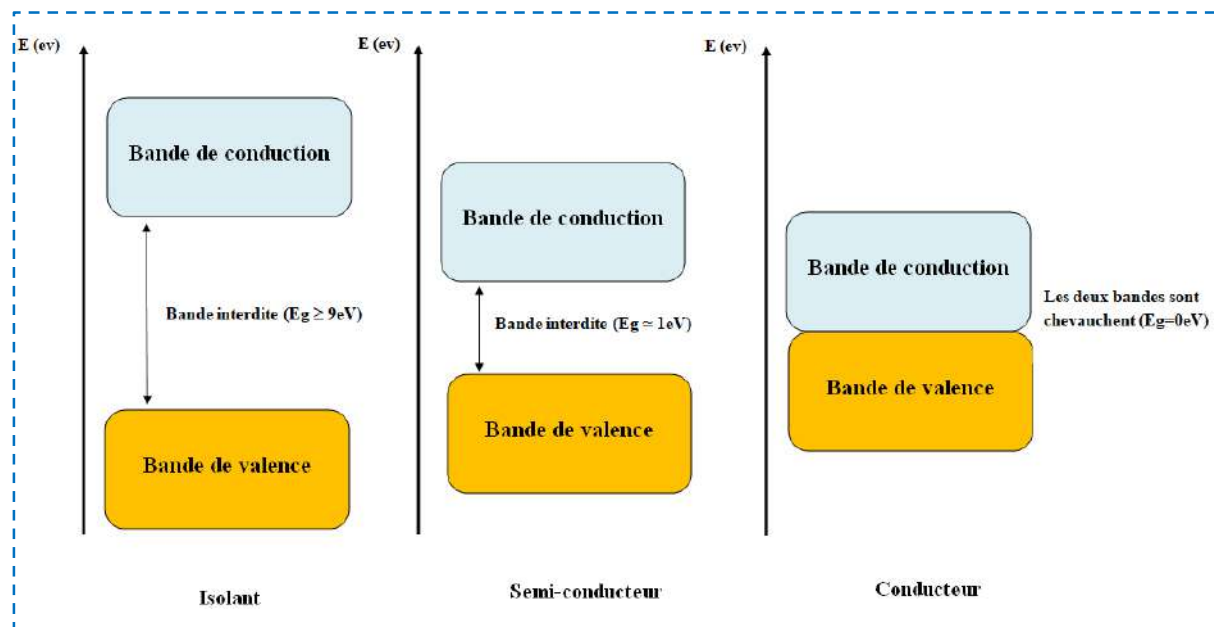
Polymère conducteur	Abréviation	Formule	Conductivité électrique (S/cm)	Applications
Polyacétylène	PA	$[C_2H_2]_n$	$10^5$	Biocapteurs, détection de colchicine, bioélectrodes
Polypyrrole	PPy	$[C_4H_2NH]_n$	2–100	Moduler les activités cellulaires, la régénération nerveuse, la biomédecine, biocapteurs, détection bactérienne
Poly (p-phénylène)	PPp	$[C_6H_4]_n$	$10^{-3}-10^2$	Applications dentaires, alignement cellulaire
Polythiophène	PTh	$[C_4H_4S]_n$	$10^0-10^3$	Biocapteurs, immobilisation enzymatique, biomatériaux
Polyaniline	PANi	$[C_6H_4NH]_n$	$10^{-2}-10^0$	Application neuronale, bioélectrodes

### I.1.3 Mécanismes de la conduction dans les polymères conducteurs

En tant que classe de matériaux, les polymères conducteurs partagent plusieurs caractéristiques, notamment le caractère macromoléculaire et des propriétés de transport électrique comme on l'a déjà mentionné. Les caractéristiques de transport électrique sont obtenues en plaçant la structure alternée de double liaison carbone-carbone directement sur le squelette principal du polymère. La conductivité électrique qui en résulte est souvent visualisée à partir des structures de résonance et de la mobilité des électrons  $\pi$ . La structure de bande peut être décrite à partir de la structure électronique des polymères  $\pi$ -conjugués (figure I.2)[17].

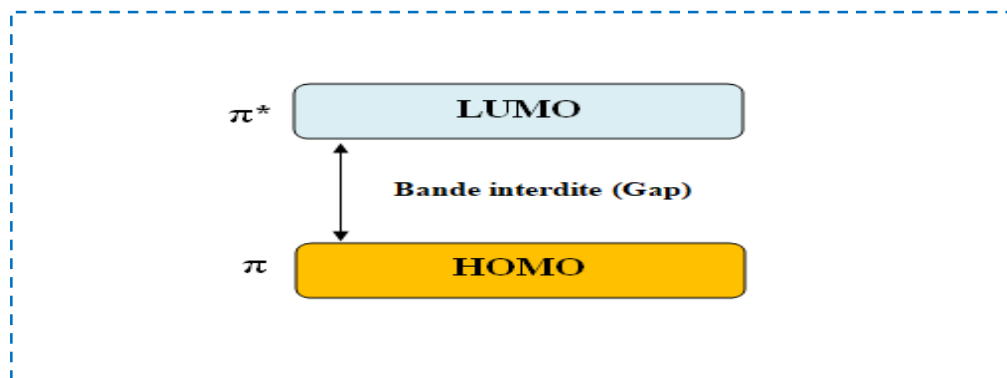
Une exigence clé pour qu'un polymère devienne intrinsèquement conducteur est qu'il doit y avoir un chevauchement des orbitales moléculaires pour permettre la formation des fonctions d'onde moléculaires délocalisées. De plus, les orbitales moléculaires doivent être partiellement remplies, de sorte qu'il y ait un libre mouvement des électrons dans tout le réseau[18]. Pour mieux comprendre le phénomène de conduction électronique, il est nécessaire de faire appel à la théorie des bandes. Dans cette théorie, les orbitales atomiques de chaque atome se chevauchent avec les mêmes orbitales de leurs atomes voisins dans toutes

les directions pour produire des orbitales moléculaires similaires à celles des petites molécules. Lorsque ces orbitales sont espacées les unes des autres dans une plage d'énergies donnée, elles forment ce qui ressemble à des bandes d'énergie continues[19].



**Figure I.2:** Schéma des bandes de matériaux isolants, semi-conducteurs et conducteurs [17].

L'orbitale moléculaire est décrite comme le résultat de l'association de deux orbitales atomiques, pouvant avoir deux niveaux d'énergies, telle que l'orbitale moléculaire de plus haute énergie occupée par les électrons (**HOMO** : *Highest Occupied Molecular Orbital*) est appelée la bande de valence (**BV**), l'orbitale moléculaire de plus basse énergie inoccupée par les électrons (**LUMO** : *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) est appelée la bande de conduction (**BC**) et le niveau entre les deux orbitales est appelée la bande interdite (**gap**)[20] (figure I.3).



**Figure I.3:** Représentation des niveaux énergétiques.

Les propriétés électriques des matériaux semi-conducteurs dépendent de la structure de la bande. Lorsque les bandes sont remplies ou vides, aucune conduction ne se produit. Si la bande interdite est étroite, à température ambiante, l'excitation thermique des électrons de la bande de valence (**BV**) à la bande de conduction (**BC**) donne lieu à la conductivité. C'est ce qui se passe dans les semi-conducteurs classiques. Lorsque la bande interdite est trop large, l'excitation thermique à température ambiante est insuffisante pour exciter les électrons à travers l'espace et le solide est un isolant. La conductivité élevée des matériaux conducteurs est due à des bandes partiellement occupées, une bande de conduction (**BC**) partiellement remplie, une bande de valence partiellement vide ou une bande interdite nulle (tableau 2)[21].

**Tableau I.2:** Les différentes énergies de gap  $E_g$  des matériaux : isolant, semi-conducteur et conducteur.

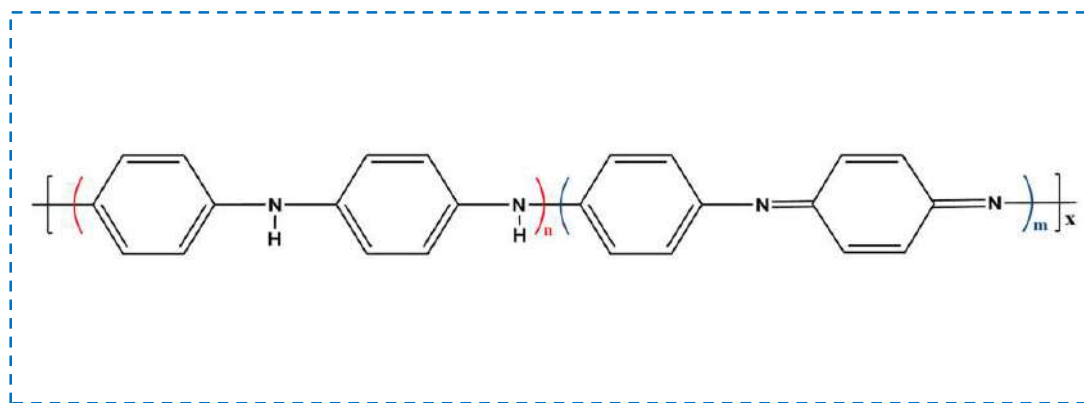
	Énergie de gap (eV)	L'état de remplissage : BV et de BC	Lors de l'application d'un champ électrique
<b>Isolant</b>	$E_g > 3$	<b>BV</b> est complètement plein	Le passage des électrons de <b>BV</b> vers <b>BC</b> est impossible
<b>Semi-conducteur</b>	$0,5 < E_g < 3,0$	<b>BV</b> et <b>BC</b> ne sont pas complètement pleines ou complètement vides	Les électrons se déplacent
<b>Conducteur</b>	$E_g = 0$	<b>BV</b> et <b>BC</b> ne forment qu'une seule bande	Les électrons peuvent circuler librement

## I.2 Polyaniline

La polyaniline (PANI) est l'un des polymères conducteurs le plus étudiée, en raison de son faible coût, la facilité de préparation et dopage, et ses propriétés électriques, optiques et électrochimiques remarquables qui font de ce polymère un composé unique dans la famille des polymères conducteurs. La polyaniline est produite par polymérisation oxydative de l'aniline et peut être préparée à différents degrés d'oxydation, tel qu'il existe sous diverses formes qui diffèrent par leurs propriétés chimiques et physiques. Selon le mode de préparation, les bases polyanilines peuvent exister sous forme totalement réduite

(Leucoéméraldine base LEB), partiellement réduite (Éméraldine base EB) et totalement oxydée (Pernigraniline base PB)[22].

La structure de PANI décrite par la formule est représentée dans la [figure I.4](#), le monomère d'aniline sous forme polymérisée peut être dans des états d'oxydation distincts de ( $n=1$  &  $m=0$ ) à ( $n=0$  &  $m=1$ ) dans lesquels ( $n+m$ ) est toujours constant et égal à 1, à chaque degré d'oxydation  $X$  correspond une forme bien particulière de polyaniline, possédant des propriétés physiques et chimiques propres. Parmi elles, l'éméraldine ( $n=0,5$  &  $m=0,5$ ), souvent appelée éméraldine base (EB) est la forme la plus utilisée en raison de sa grande stabilité à température ambiante par rapport aux autres formes.



**Figure I.4:** Principale structure de polyaniline ( $n+m=1$ ),  $X$ = degré d'oxydation.

### I.2.1 Différentes formes de polyaniline

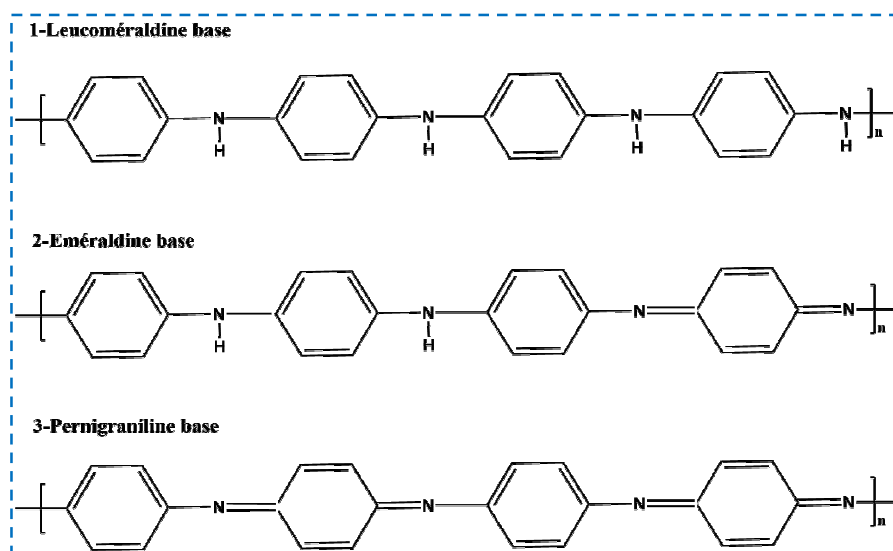
Comme déjà mentionné, trois formes principales de polyaniline peuvent être distinguées ([figure I.5](#)), et qu'ont une conductivité inférieure à  $10^{-5}$  S/cm. Toutes ces formes présentent des propriétés spectroscopiques intéressantes, mais deux d'entre elles : totalement réduites (1) et totalement oxydées (3) sont instables dans l'air. Leucoéméraldine base (1) (poudre blanche) est un agent réducteur puissant qui réagit facilement avec l'oxygène de l'air donnant de l'éméraldine (2) comme produit[23,24]. Pernigraniline base (c) (poudre rouge-violet, partiellement cristalline) composée d'unités oxydées, subit facilement une dégradation de type hydrolytique par scission de chaîne[24]. L'éméraldine base (poudre bleu foncé avec brillant métallique) - forme semi-oxydée de PANI est stable à l'air et peut être stockée longtemps sans modifications chimiques. Donc à partir de ce point et selon le degré d'oxydation de la Polyaniline, on peut obtenir les trois états principaux ([tableau I.3](#)):

- **La leucoéméraldine**  $X = 1$  : forme totalement réduite ;



- **L'éméraldine base**  $X = 0,5$ : forme partiellement oxydée ;
- **La pernigraniline base**  $X = 0$ : forme totalement oxydée.

Lorsque le matériau n'est pas dopé, il est décrit par le terme base, comme : émeraldine base. Après dopage, on obtient des sels d'éméraldine ou simplement de la polyaniline dopée. Toutes ces dénominations proviennent de la structure même de la polyaniline, qui autorise plusieurs états réduits ou oxydés qui influent sur les performances et la conductivité. L'éméraldine base est la forme la plus stable de polyaniline sous les conditions ambiantes.



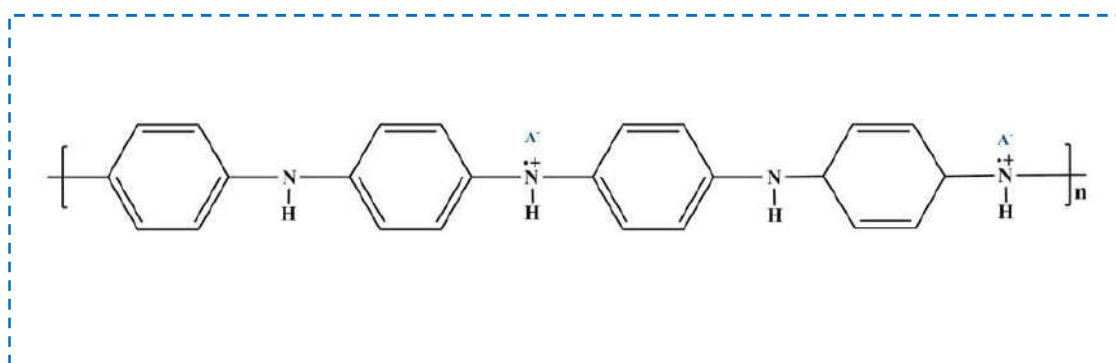
**Figure I.5:** . Les principales formes de polyaniline base.

**Tableau I.3:** Description des différentes formes de polyaniline.

La valeur ( $n+m$ )	Nom de la forme (PANI)	Couleur	Conductivité (S/cm)	Description
$(n+m) = 1$	<b>Leucoéméraldine base</b>	Blanc	$< 10^{-5}$	Solide blanc composé d'enchaînement de 100% de motifs à l'état réduit de type benzène diamine. Ce solide s'oxyde à l'air.
$(n+m) = 0.5$	<b>L'éméraldine base</b>	Bleu foncé	$< 10^{-5}$	Un solide bleu constitué de 50% de motifs réduits benzène diamine et 50% de motifs oxydés de type

				quinone diimine. C'est la forme stable de la PANI.
$(n+m) = 0$	<b>Pernigraniline base</b>	Rouge-violet	$< 10^{-5}$	Solide rouge composé d'enchaînements de 100% de motifs oxydés de type quinone diimine. Ce solide est facilement hydrolysé en milieu acide.

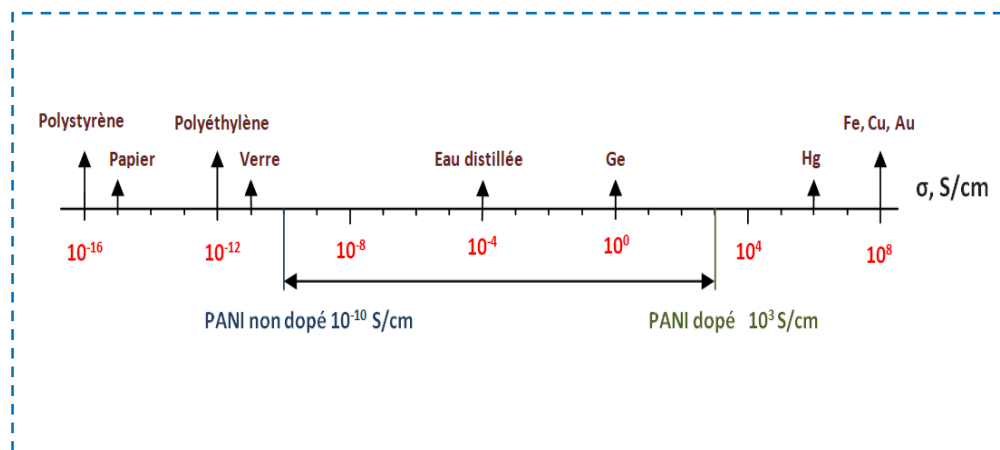
Due de sa stabilité et en tant que la seule forme conductrice de la polyaniline, l'éméraldine sel (figure I.6) est la forme la plus étudiée. Ainsi que dans la majorité des publications, les noms «Polyaniline» et «éméraldine» sont utilisés de manière interchangeable.



**Figure I.6:** Principale forme conductrice de la polyaniline éméraldine sel.

## I.2.2 Mécanismes de dopage de polyaniline

La dépendance des propriétés physiques, physico-chimiques, électrochimiques et chimiques au niveau de dopage c'est la caractéristique clé du PCEI. Le processus de dopage conduit à une injection de charges supplémentaires dans le système de liaisons conjuguées, entraînant la délocalisation des électrons  $\pi$  [3] et influence la conductivité du polymère, ainsi que, les propriétés optiques et magnétiques[25,26] (figure I.7) .

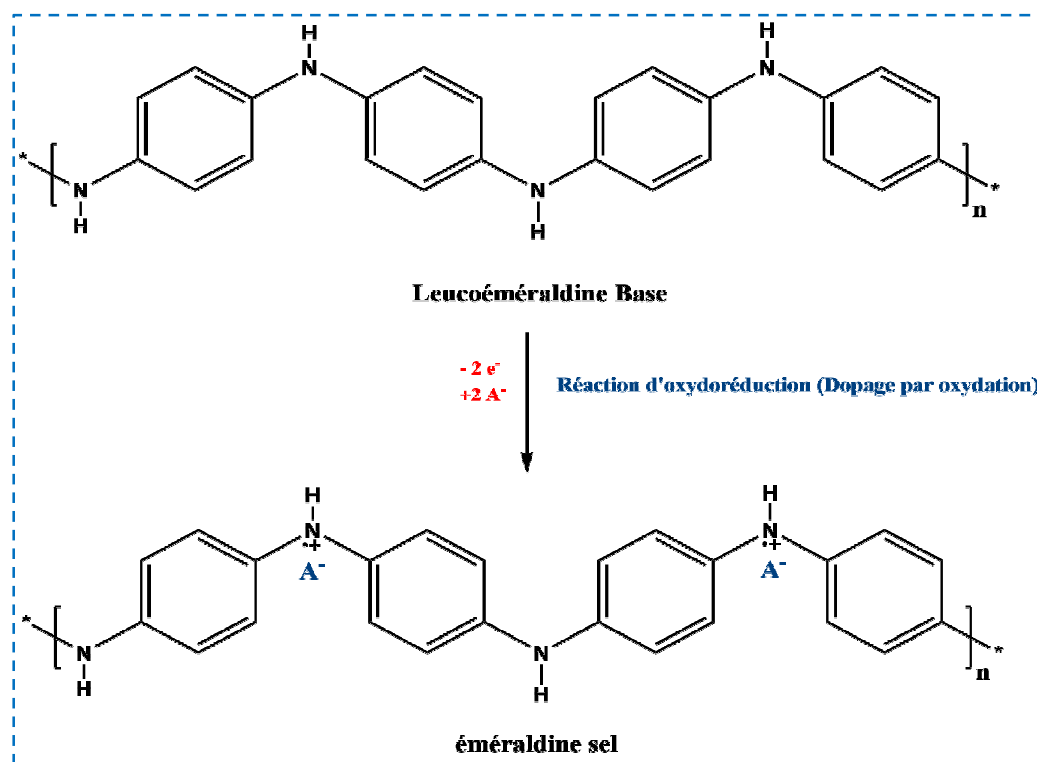


**Figure I.7:** Comparaison de la conductivité des matériaux.

Une fois les porteurs de charge générés, la bande interdite est réduite et le système devient conducteur. Les porteurs de charges sont apportés de manière extrinsèque, typiquement par un procédé de transfert de charges (par oxydation partielle ou réduction partielle avec les dopants appropriés).

Le dopage de la polyaniline peut s'effectuer selon des réactions d'oxydoréduction (figure I.8) par l'augmentation ou la diminution du nombre d'électrons  $\pi$  associés au polymère, ou par réactions acido-basiques (figure I.9), ce dernier ne change pas le nombre d'électron  $\pi$ , seul le nombre d'électrons des orbitales p impliqués dans la conjugaison diminue. Ce type de dopage est un processus acido-basique réversible qui permet de protoner les atomes d'azote et de rendre ainsi l'éméraldine conductrice.

Sur le schéma de la (figure I.8) la procédure de dopage de leucoéméraldine base par oxydation est présentée. L'oxydation partielle de la leucoéméraldine base non conductrice conduit à la formation de sel d'éméraldine conducteur, on peut obtenir le même produit par le dopage protonique de la forme éméraldine base (figure I.9)[27][28].

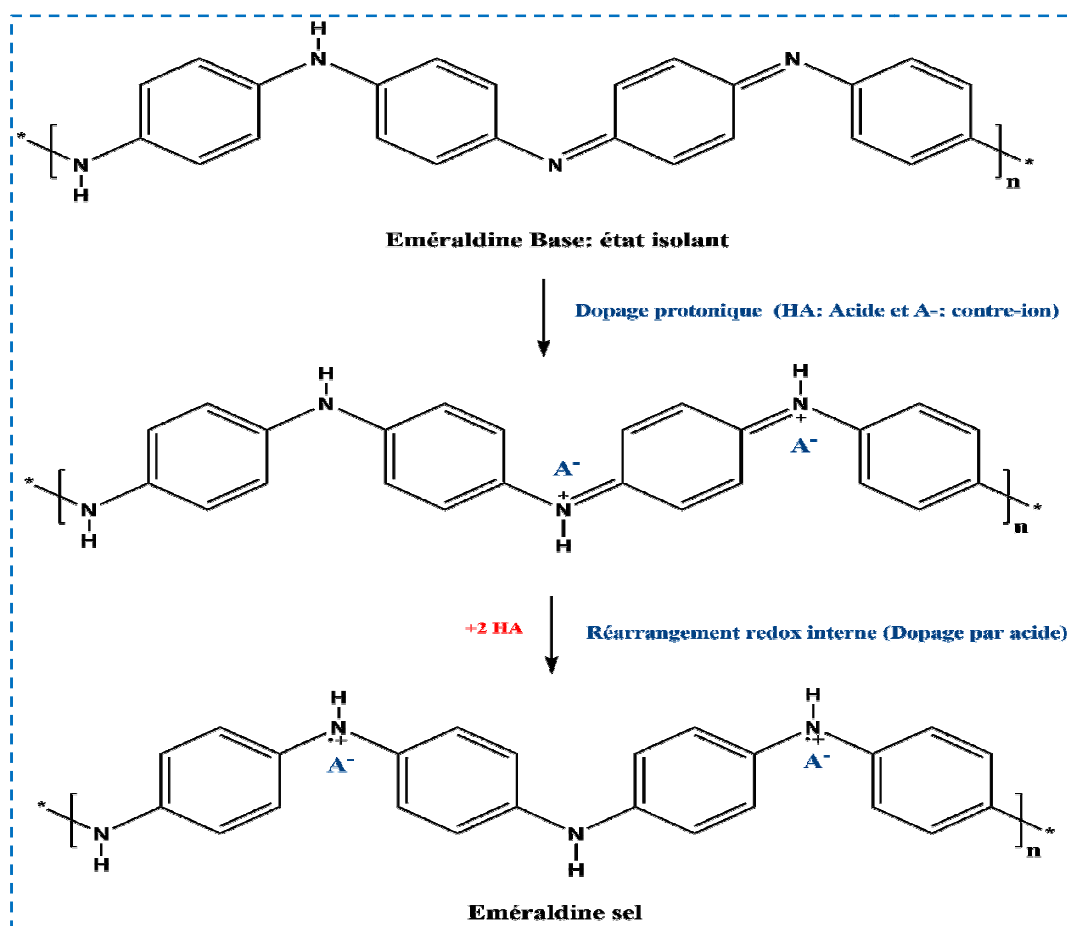


**Figure I.8:** Dopage de leucoéméraldine base par oxydation.

Le deuxième type de dopage est le dopage protonique, qui est un processus important pour l'augmentation de la conductivité. Les réactions acido-basiques sont beaucoup plus souvent appliquées en raison de la sensibilité à l'air de la leucoéméraldine. Formellement, deux étapes peuvent être distinguées dans la protonation de l'éméraldine[29]. Dans la [figure I.9](#), les groupements imines (-N=) de PANI sont protonés avec un acide (dans la littérature les acides les plus utilisés pour doper la polyaniline éméraldine base sont l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide camphorsulfonique (CSA)), en même temps des anions qui neutralisent la charge positive de la chaîne sont incorporés dans le système polymérique. Les interactions des charges positives avec les électrons  $\pi$  conduisent à une distribution de charge plus uniforme, appelée « polaron » avec une forte énergie de stabilisation résonante. Ainsi, le niveau de protonation le plus élevé ne dépasse pas 0,5 pour l'éméraldine « idéale » à 50 % de teneur en des sites imine. En général ce système « saturé » est généralement noté PANI/(acide)<sub>0,5</sub>[30,31]. Toutes les liaisons azote deviennent intermédiaires entre simple et double et tous les cycles C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> acquièrent la structure intermédiaire entre le benzénoïde et quinoïde. Le seul polymère qui peut simplement réaliser une transition isolant-conducteur sans changement du nombre d'électrons est le PANI[3]. Cela est possible en raison de l'existence de groupes amine et imine sous la forme d'éméraldine PANI. Alors que WS Huang, et

al.[27], pense que la protonation de l'azote imine par l'impureté acide conduit à une réorganisation de la structure électronique, c'est-à-dire à la délocalisation de la charge et au spin des électrons au niveau de la chaîne polymère. En conséquence, tous les atomes d'azote, les liaisons C-N et tous les cycles C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> deviennent identiques.

Le dopage par oxydation de la leucoéméraldine et le dopage acido-basiques de l'éméraldine conduisent à des conducteurs de type p dans lesquels les porteurs de charge sont positifs. PANI peut également être dopée par un dopage de type n (n-doped), dans ce processus les électrons d'un agent réducteur enrichissent la chaîne polymère. Dans la littérature, des publications consacrées à ce type de réaction concernant la polyaniline a été publié[32,33]. Les auteurs ont mentionné qu'un tel type de dopage est possible, les agents réducteurs appliqués sont : KH et NaH.



**Figure I.9:** Mécanisme de dopage protonique d'éméraldine base.

### **I.2.3 Les propriétés de la polyaniline**

#### **I.2.3.1 Propriétés chimiques**

Le PANI est bien connu avec sa stabilité chimique. Bien que ses propriétés électriques et électrochimiques varient lorsqu'il est dopé avec des acides ou avec des bases, la chaîne principale du polymère ne participe à aucune réaction chimique au cours des processus de dopage. Par conséquent, il présente une bonne résistance chimique et structurelle aux solutions acides et alcalines sans subir aucune réaction chimique ou de dégradation chimique. Cependant, la formation de réticulations à température élevée (près de 250°C) est rapportée dans la littérature[34]. Le PANI présente également une faible solubilité dans les solvants organiques. Avec le sel d'éméraldine dopée, PANI est presque insoluble, tandis que l'éméraldine base non dopée présente une meilleure solubilité. N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) est connue comme le solvant le plus approprié pour le PANI. Parce que le PANI est peu soluble dans la plupart des solvants organiques ou inorganiques. La faible solubilité du PANI limite son aptitude au traitement pour différentes applications. Ainsi, des efforts ont été faits dans le but de préparer du PANI soluble en utilisant différents dérivés de l'aniline lors de la synthèse. Par exemple, poly (N-méthylaniline) et poly (N-n-heptylaniline) présentent une solubilité améliorée de 35,7 et 650,2 dl<sup>-1</sup>, respectivement, dans la NMP[35].

#### **I.2.3.2 Propriétés physiques**

Généralement la PANI existe sous forme poudre ou couche mince (film), ça dépend à la méthode de synthèse, on peut donc le plus souvent dire qu'il s'agit d'un état solide. Selon les différents états d'oxydation, la couleur du PANI varie considérablement. L'état de pernigraniline entièrement oxydé est violet et l'état de leucoéméraldine entièrement réduit est blanc ou jaune clair. Cependant, l'éméraldine base partiellement oxydée et partiellement réduite est bleue, tandis que le sel d'éméraldine conducteur (sous forme dopée par acide) est de couleur verte. La capacité de changer de couleur en fonction de ses états redox trouve sa pertinence dans les applications électrochromes[36]. En général, la forme conductrice de PANI (sous forme dopée) est insoluble dans les solvants organiques courants. Cependant, de nombreux efforts sont consentis pour améliorer la solubilité du PANI dans l'eau et différents solvants organiques soit en sélectionnant des dopants appropriés et en ajustant les conditions de synthèse, soit en greffant du monomère d'aniline avec un groupe fonctionnel approprié, ce qui peut améliorer la solubilité. La PANI existe sous forme poudre, même après

l'électrodéposition, elle peut former un film sur la surface de l'électrode[37]. Des films autoportants de PANI peuvent être préparés en coulant la solution de PANI dans un milieu NMP. Il peut également former un film sur la surface de l'électrode par électropolymérisation sans avoir besoin d'un solvant ou d'un agent oxydant [38].

### I.2.3.3 Propriétés électriques et optiques

La conductivité électrique du PANI varie dans une large gamme (près de  $10^{-6}$  à  $10^2$   $\text{Scm}^{-1}$ ), selon le type de dopant, l'étendue du dopage, le type d'oxydant, les conditions de synthèse, etc. Le transport d'électrons peut être expliqué en analysant la conductivité dépendante par rapport au modèle de saut à distance variable (Variable Range Hopping) proposé par Mott et Davis (I.1).

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{1+d}} \right] = \sigma_0 \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^\gamma \right] \text{ et } \gamma = \frac{1}{1+d} \quad (\text{I.1})$$

Avec :

$\sigma$  : La conductivité dépendante de la température.

$T_0$  : La température caractéristique de Mott.

$\sigma_0$  : Le facteur pré-exponentiel.

$d$  : La dimension du système.

$\gamma$  : L'exposant de dimensionnalité du système en considérant l'exposant de dimensionnalité de 1/2, 1/3 et 1/4 pour les systèmes 1D, 2D et 3D, respectivement[1].

De plus, la synthèse potentiostatique pendant une durée prolongée améliore également la conductivité de PANI[39]. Une conductivité élevée de PANI a été rapportée par Wan et *al.*[40] où le dopage avec l'acide camphorsulfonique CSA dans le m-crésol suivi d'un dédopage et d'un redopage ultérieur avec différents acides a entraîné une PANI hautement conductrice. La conductivité pour les différents dopages s'est avérée être de  $270 \text{ S.cm}^{-1}$  (dopage avec HCl),  $200 \text{ S.cm}^{-1}$  (dopage avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),  $320 \text{ S.cm}^{-1}$  (dopage avec  $\text{HClO}_4$ ),  $260 \text{ S.cm}^{-1}$  (dopage avec  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ),  $250 \text{ S.cm}^{-1}$  (dopage avec PTSA) et  $270 \text{ S.cm}^{-1}$  (dopage avec CSA). L'utilisation de CSA dans le m-crésol lors de la synthèse de PANI est connue sous le nom de « dopage secondaire », qui améliore la conformation de PANI en redressant la chaîne en améliorant la conductivité pour une très large mesure[41].

Avec l'étude des propriétés optiques en utilisant la spectroscopie UV Vis, des signatures de structures de bandes électroniques sont observées. Selon l'étude de T.Lindfors et *al.*[42], l'apparition de la bande proche de  $330\text{ cm}^{-1}$  a été rapportée en raison de la transition  $\pi\text{-}\pi^*$ . La bande proche de  $430\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée à la transition  $\pi$ -polaron, alors que la transition polaron-  $\pi^*$  est observée à partir de la présence de la bande proche de  $680\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ . Les états d'oxydation de PANI sont étroitement liés avec les transitions de bandes électroniques. Pernigraniline base a également montré deux signatures dans  $530\text{ nm}$  et  $320\text{ nm}$  ( $\pi\text{-}\pi^*$  bande)[42][1]. De plus, l'apparition d'une bande d'absorption forte à  $600\text{ nm}$  et d'une bande  $\pi\text{-}\pi^*$  à faible longueur d'onde est attribuée au transfert de charge local entre le cycle quinoïde et les unités imine phenylamine adjacentes à l'émeraldine base. Leucoéméraldine base réduite présente une transition électronique  $\pi\text{-}\pi^*$ , qui est évidente à partir de la bande en  $320\text{ nm}$ [43].

#### I.2.3.4 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques sont généralement étudiées pour les composites à base de polymère (PANI). Par conséquent, très peu de travaux ont abordé les propriétés mécaniques du PANI. Les pastilles en poudres de PANI comprimées présentent une bonne résistance mécanique. Valentová et *al.*[44] ont étudié les pastilles de PANI en poudre préparées par compression en présence de polystyrène (PS). Le module de Young (mesuré en mode de flexion) du film PS (sous forme de pastille) et des poudres de PS comprimées s'est avéré être de  $1,8$  et  $0,8\text{ GPa}$ , respectivement, tandis que PANI base et PANI dopé par HCl, présentaient  $1,3$  et  $0,9\text{ GPa}$  respectivement. La résistance mécanique est influencée par la compacité des PANI poudres. La pression de compression au-delà de  $800\text{ MPa}$  confère une fragilité aux pastilles de PANI, tandis que le module dépend de la compacité du PANI pour l'application d'une pression de compression inférieure à  $300\text{ MPa}$ . Cependant, la compression à  $700\text{ MPa}$  s'est avérée appropriée pour PANI présentant une bonne résistance mécanique. La dureté Vickers[45] augmente avec la pression de compression et atteint une valeur constante au-delà  $400\text{ MPa}$ . Oka et *al.*[46] ont préparé des films de PANI à partir de NMP, qui présentait un module élastique à l'état non dopé de  $1,31\text{ GPa}$ , une résistance à la traction de  $52\text{ MPa}$  et un allongement à la rupture pouvant atteindre  $33\%$ .



### I.2.3.5 Propriétés thermiques

La PANI présente une dégradation en plusieurs étapes à des températures élevées. Les différentes étapes de dégradation sont attribuées à la perte d'humidité, perte de dopant, perte d'eau liée et enfin à la dégradation de la chaîne principale. Le comportement de dégradation est influencé par les structures dopantes. L'utilisation simultanée de la combinaison de dopants peut entraîner une amélioration de la stabilité thermique dans une certaine plage de températures [47]. Cependant, les études réalisées pour atteindre la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) pour le PANI ont révélé environ 70 °C pour le PANI non réticulé et 250 °C pour le PANI réticulé [48]. En plus, la chaleur absorbée due aux dégradations mentionnées ci-dessus se superpose également à la région de transition vitreuse, ce qui peut influencer la détermination précise de la  $T_g$ . La dégradation thermique du PANI est sensiblement faible (<50%) dans une atmosphère inerte, alors que la dégradation dans l'air se termine vers 500-600°C [49] [50].

Han et al. [51] ont suggéré une augmentation du volume libre de PANI vers 210°C suivie d'une réticulation vers 250°C. Luo et al. [34] ont déterminé les paramètres cinétiques de la réticulation à 250°C pour le PANI dopé avec  $\text{HClO}_4$  selon l'équation (I.2).

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] = (1 - \alpha)^n \quad (\text{I.2})$$

Avec :

$\alpha$  : Taux de conversion en énergie moyenne d'activation (E) 111 kJ mol<sup>-1</sup>.

A : Facteur pré-exponentiel d'Arrhenius 4,24 x 10<sup>10</sup>.

n : Ordre de réaction.

PANI émeraldine base présente une stabilité thermique élevée et commence à se dégrader vers 400°C. Cependant, PANI émeraldine sel protoné présente une stabilité de dégradation relativement plus faible [52,53].

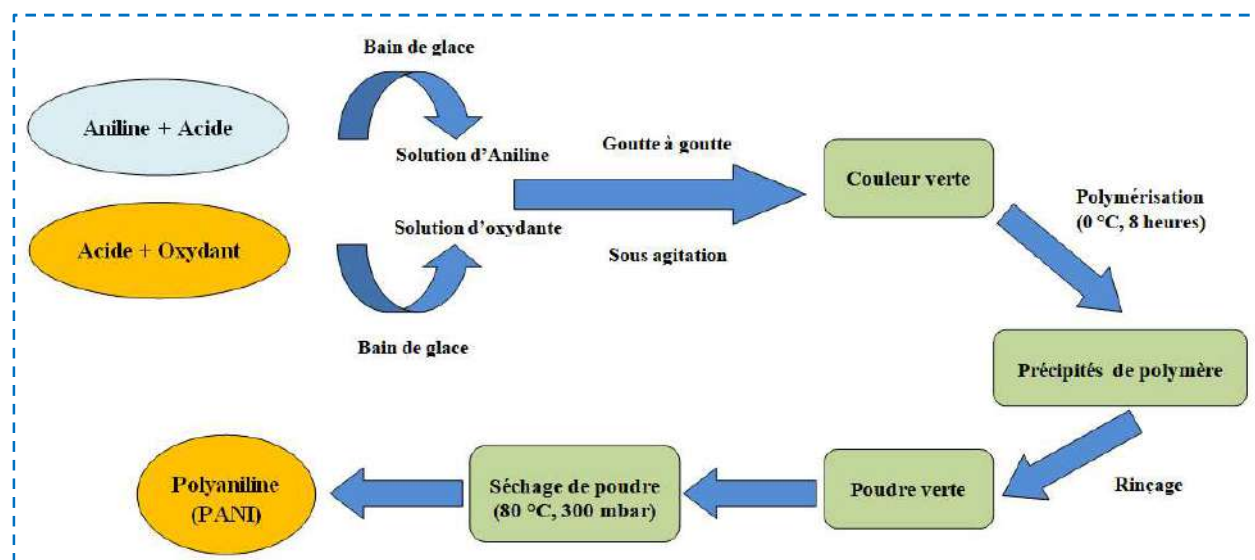
### I.2.4 Méthodes de synthèse et préparation de polyaniline

Le PANI peut être synthétisé par une méthode chimique ou électrochimique, les deux méthodes ont leurs propres avantages. Par exemple, avec le procédé chimique, PANI peut être synthétisé sous forme de poudre et en grande quantité, ce qui est souvent difficile avec le procédé électrochimique. Cependant, par une des techniques électrochimiques, PANI peut être

déposé sur divers substrats conducteurs sous forme de films minces, notamment destinés à être utilisés dans des dispositifs électroniques.

### I.2.4.1 Synthèse par voie chimique

En synthèse chimique ou comme nous pouvons l'appeler : polymérisation par oxydation chimique, le PANI est synthétisé à partir de l'aniline ou ses dérivés en utilisant un acide comme l'acide chlorhydrique (HCl) ou l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)[54] comme un dopant, et persulfate d'ammonium APS((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)[55], persulfate de potassium KPS K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>[56], comme un oxydant dans un milieu aqueuse. La [figure I.10](#), présente la méthode la plus populaire pour la préparation de la polyaniline par la méthode chimique.



**Figure I.10:** Méthode de polymérisation oxydative de la polyaniline[57].

Afin de synthèse de PANI il doit y existe trois réactifs principaux : aniline, oxydant et milieu acide. HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sont des acides communs utilisés dans la synthèse de PANI, tandis que le persulfate d'ammonium ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), le vanadate de sodium (NaVO<sub>3</sub>), le sulfate de cérium (Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), le dichromate de potassium (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), l'iodate de potassium (KIO<sub>3</sub>) et le permanganate de potassium (KMnO<sub>4</sub>) et le bromate de potassium (KBrO<sub>3</sub>) peuvent être utilisés comme oxydant[58,59]. La méthode de polymérisation oxydante est la plus commun utilisé pour synthétiser PANI, tandis que l'aniline réagit avec une substance acide en tant qu'agent neutralisant et elle se polymérise en ajoutant une goutte d'un agent oxydant tel que le persulfate d'ammonium (APS) à des températures différentes(entre 0 et 2 C°). Après le mécanisme de polymérisation (8

h), la solution aqueuse est séparée par filtration. Le PANI pur peut être obtenu en rinçant la solution ci-dessus 5 à 6 fois avec de l'eau distillée. Ensuite, il est traité avec l'alcool et l'acétone pour garantir l'élimination complète des matières non réactives. Cette méthode de synthèse permet d'obtenir de la polyaniline sous sa forme conductrice (éméraldine sel). L'éméraldine base est le plus souvent obtenue par traitement de l'éméraldine sel avec une solution aqueuse d'hydroxyde d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )[60]. Pour déposer la polyaniline synthétisée par oxydation chimique, sous forme de couches minces sur un substrat, plusieurs méthodes de dépôt sont possibles : drop-casting, dépôts in-situ et par enduction centrifuge (spin-coating).

Des couches minces de PANI ont été réalisés sur des substrats en verre avec la méthode spin-coating en présence de l'acide camphre sulfonique (CSA)[61]. L'efficacité d'adhérence de couches minces sur le substrat est excellente en raison du solvant organique. Ces films ont une nature amorphe et il a été démontré qu'ils changent avec l'augmentation du ratio de dopage (CSA) à la structure cristalline.

#### **I.2.4.2 Synthèse par voie électrochimique**

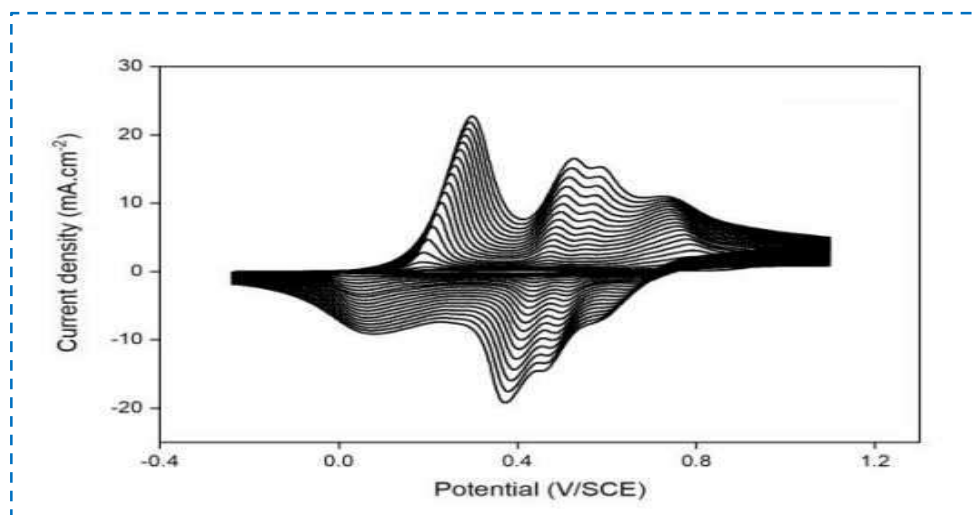
Comme on a mentionné précédemment dans la partie (**I.1.1 Bref historique des polymères conducteurs**), la synthèse électrochimique de la polyaniline a été développée au début des années soixante[62]. La synthèse électrochimique de PANI ou bien électropolymérisation de PANI ne nécessite pas l'utilisation d'un oxydant, il s'agit donc d'un processus électro-organique par rapport à la synthèse organique. PANI peut être synthétisé avec deux ou trois électrodes. Dans une cellule à deux électrodes, le potentiel est directement appliqué entre les électrodes de travail et les contre-électrodes. Par contre dans une cellule à trois électrodes se compose d'une électrode de travail, une contre-électrode et une électrode de référence (l'électrode de référence n'est pas utilisée dans le cas d'une cellule à deux électrodes). Les électrodes au calomel saturé (ECS) et  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  sont les plus utilisées comme des électrodes de référence. Le potentiel est appliqué entre les électrodes de travail et de référence, et le courant est mesuré entre les électrodes de travail et les contre-électrodes. Les polymères, en général, sont synthétisés sous la forme d'une couche mince avec une structure bien définie qui a une grande surface[63]. Les films polymère sont obtenus en mode galvanostatique (à courant constant), en mode potentiostatique (à potentiel constant) ou en mode potentiodynamique à une vitesse de balayage constante[64]. La synthèse des polymères

par voie électrochimique, rend le traitement facile puisque ces couches minces adhèrent facilement la surface de l'électrode, ce qui le rend utile dans l'étude des propriétés optiques et électriques. Les matériaux le plus utilisés dans les électrodes de travail et contre-électrode sont le graphite[65] ; platine (Pt) [66] ; verre recouvert d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), ou fluor dopé à l'étain (FTO) [67] et Au [68]. Dans certains cas, le cuivre (Cu) peut également être utilisé comme contre-électrode même en milieu acide. L'électropolymérisation du PANI est le plus souvent effectuée dans des milieux aqueux à faible pH en utilisant des acides inorganiques tels que HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> comme électrolyte support[69]. La méthode de préparation par voie électrochimique comporte de nombreux avantages par rapport à la méthode chimique :

- méthode simple et peu coûteuse ;
- la nature dopante est sélective selon l'électrolyte;
- l'absence de catalyseur;
- l'homogénéité et la pureté ;
- le degré d'oxydation du polymère et l'épaisseur de la couche déposées peuvent être contrôlés;
- la synthèse et le dépôt du polymère sur le substrat sont réalisés simultanément.

La synthèse électrochimique de PANI peut également être classée selon la méthode utilisée, comme nous l'avons mentionné précédemment. En voltamétrie cyclique, le potentiel de l'électrode de travail varie à une certaine vitesse de balayage (entre 20 et 100 mV/s) dans une plage spécifique (la plupart allant de - 0,2 à +1,6 V/ECS). Avec la progression de la réaction, les pics cathodiques et anodiques sont observés, indiquant le comportement redox du PANI. la figure I.11[70] montre un voltampérogramme cyclique typique d'électropolymérisation de l'aniline.

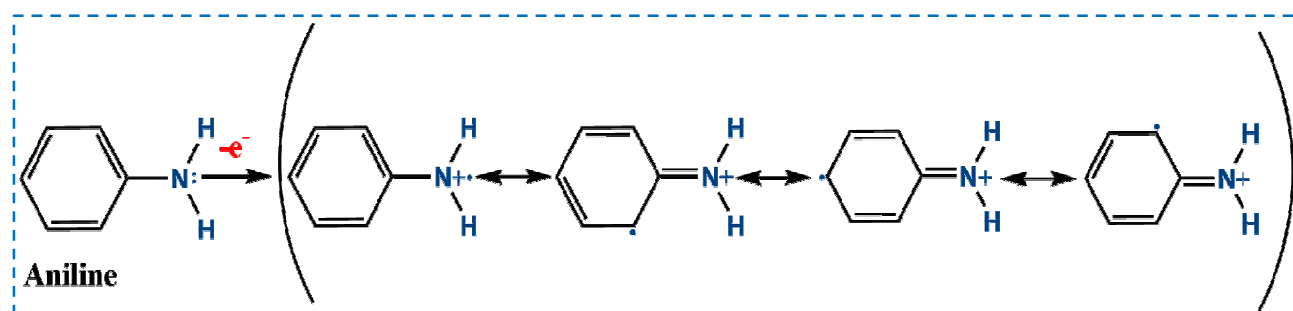
En synthèse potentiostatique, le potentiel entre les électrodes de travail et de référence est maintenu inchangé, alors qu'en synthèse galvanostatique, le potentiel varie pour maintenir le courant inchangé. Nous reviendrons cette méthode de synthèse, plus en détail dans le chapitre 3.



**Figure I.11:** Voltammogramme d'électropolymérisation de l'aniline indiquant la croissance électrochimique de la polyaniline par voltampérométrie cyclique[70].

### I.2.5 Mécanisme de polymérisation de l'aniline

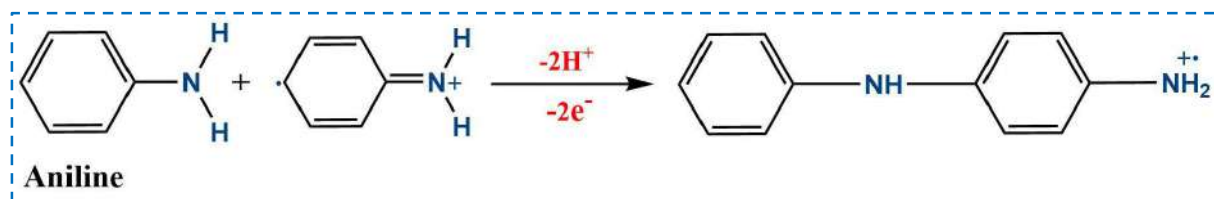
La première étape du mécanisme de synthèse par polymérisation est l'étape d'oxydation, dans laquelle l'aniline est convertie en azote uniquement en éliminant un électron dans le cation radical. Le cation radical d'aniline peut être signifiée par trois structures (figure I.12); entre les trois formes, la deuxième est plus réactive que la première en raison d'un effet d'induction alternatif et de l'absence de barrière stérique[54].



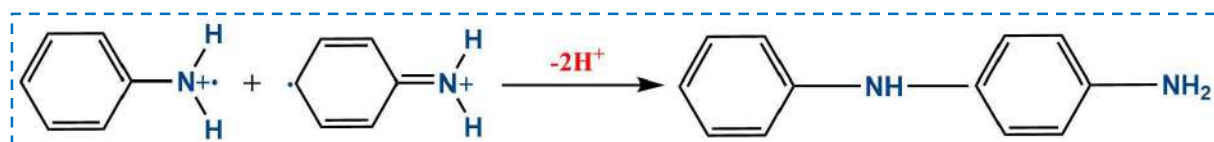
**Figure I.12:** L'étapes de la formation du cation radical de l'aniline.

Deuxièmement, les deux mécanismes sont proposés :

la réaction est accomplie entre le cation radicalaire formé et le prochain molécule neutre de l'aniline (figure I.13), ensuite le dimère est formé, après le couplage de deux cations radicalaires (figure I.14).

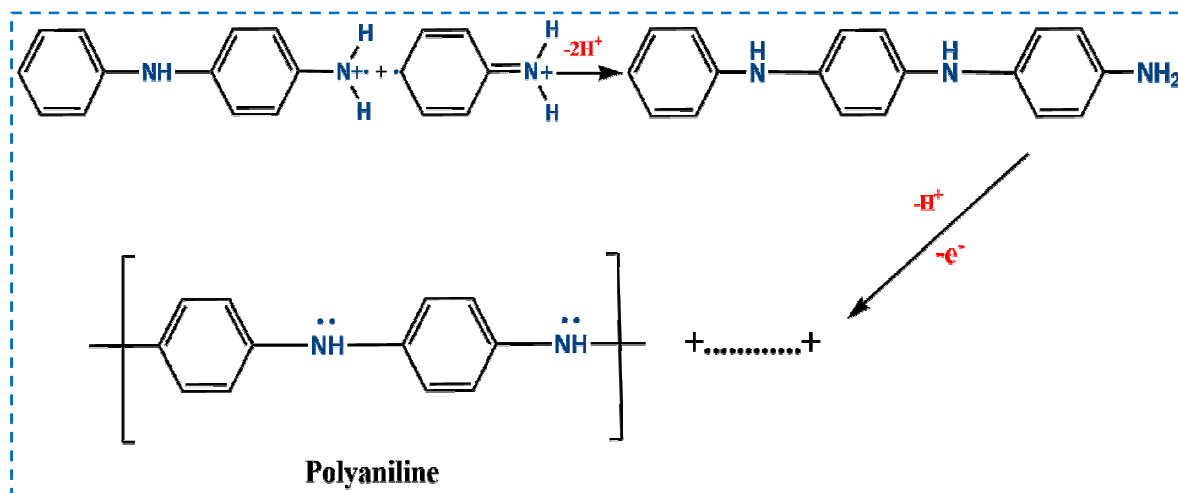


**Figure I.13:** Les étapes de couplage entre le cation radicalaire formé/aniline.



**Figure I.14:** Les étapes de formation de dimère et couplage des deux cations radicalaires.

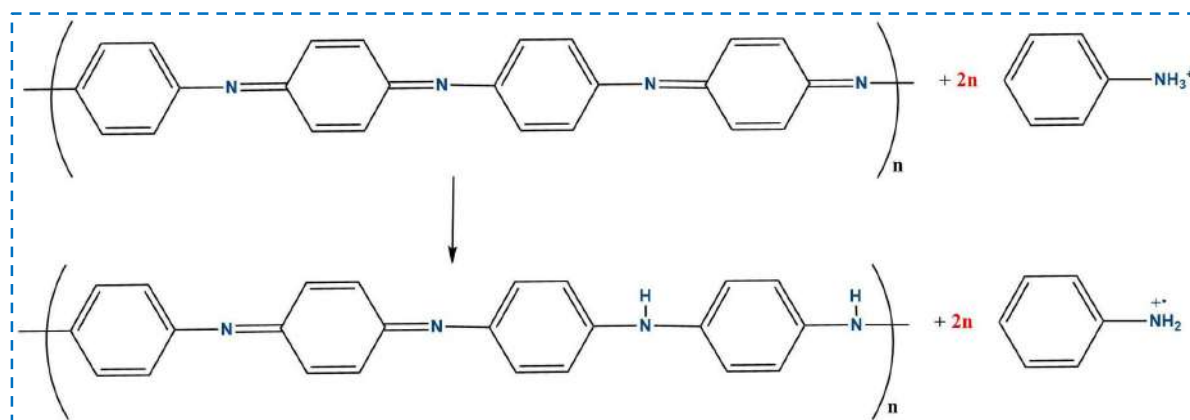
Enfin, les électrons sont éliminés et convertis en un cation radical différent, qui peut être oxydé par le dimère. Le cation radical répond principalement par le radical du monomère cationique ou peut être couplé avec un autre dimère de type cation radicalaire (figure I.15) [60]. Puis on obtient une chaîne de polyaniline avec ce mécanisme sous forme réduite (leucoéméraldine). Comme mentionné précédemment, la polyaniline sous forme de leucoéméraldine dans la figure I.5-1, et au cours de l'étape de propagation, cette forme est alors oxydée et se transforme en pernigraniline (figure I.5-3)



**Figure I.15:** Structure de la préparation de la chaîne de polyaniline.

Dans l'étape suivante, le polymère entièrement oxydé est réduit à l'état semi-oxydé (éméraldine) (figure I.5-2) par des réactions redox du monomère (figure I.16). La

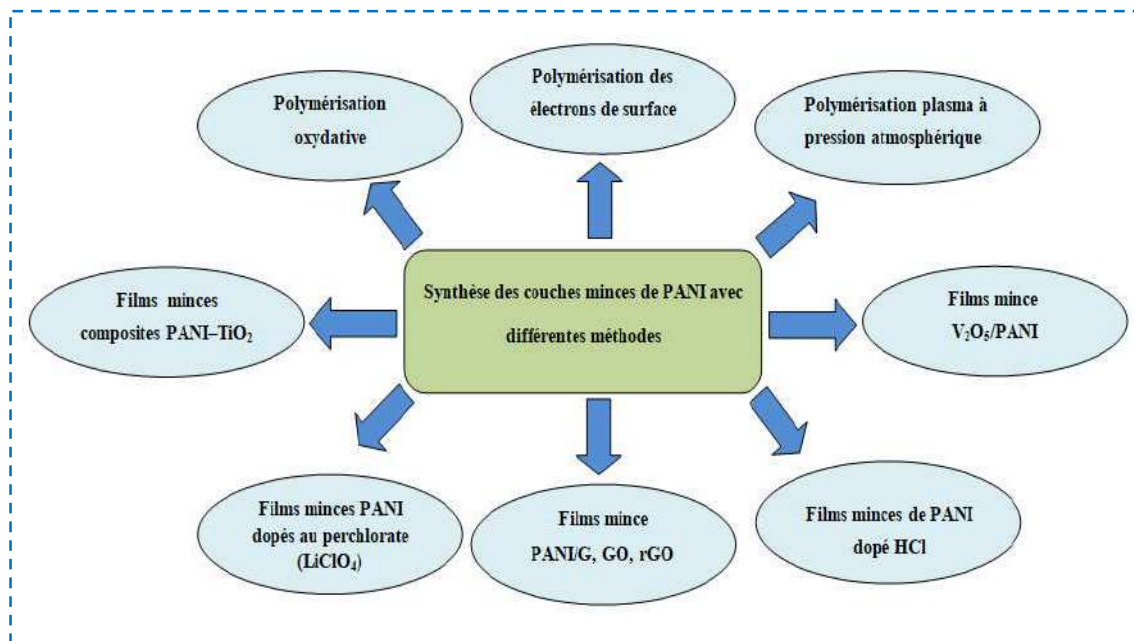
polymérisation se passe en milieu acide, ce qui permet simultanément de protoner la forme base de la polyaniline. A ce stade, la polyaniline se présente sous forme émeraude sel.



**Figure I.16:** Transformation de l'état totalement oxydé ( $x = 0$ ) vers l'état semi-oxydé ( $x = 0,5$ ).

## I.2.6 Méthodes de synthèse des couches minces à base depolyaniline

La préparation des couches minces de PANI peut être déposée sur plusieurs substrats avec des techniques chimiques et physiques. La technique chimique est classée en trois catégories: polymérisation chimique (bulkoxidativechemicalpolymerization), polymérisation de surface localisée (localized surface polymerization) et dépôt chimique en phase vapeur CVD (chemicalvapordeposition). Les méthodes électrochimiques sont des méthodes uniques qui permettent à PANI de montrer des caractéristiques physicochimiques modifiées et de même permettent un meilleur contrôle de la conductivité électrique, de la stabilité environnementale et de la stabilité thermique. Dans cette partie, la préparation descouches minces de PANI via plusieurs méthodes est catégorisée et illustrée dans la [figure I.17](#). Toutes ces méthodes sont expliquées en détail dans l'annexe 2.



**Figure I.17:** Synthèse des couches minces de PANI via différentes méthodes.

### I.2.7 Dépôt de couches minces de polyaniline

Plusieurs méthodes peuvent être adoptées pour le dépôt de couches minces de PANI. Comme le montre le [tableau I.4](#), ces techniques incluent des méthodes chimiques et physiques.

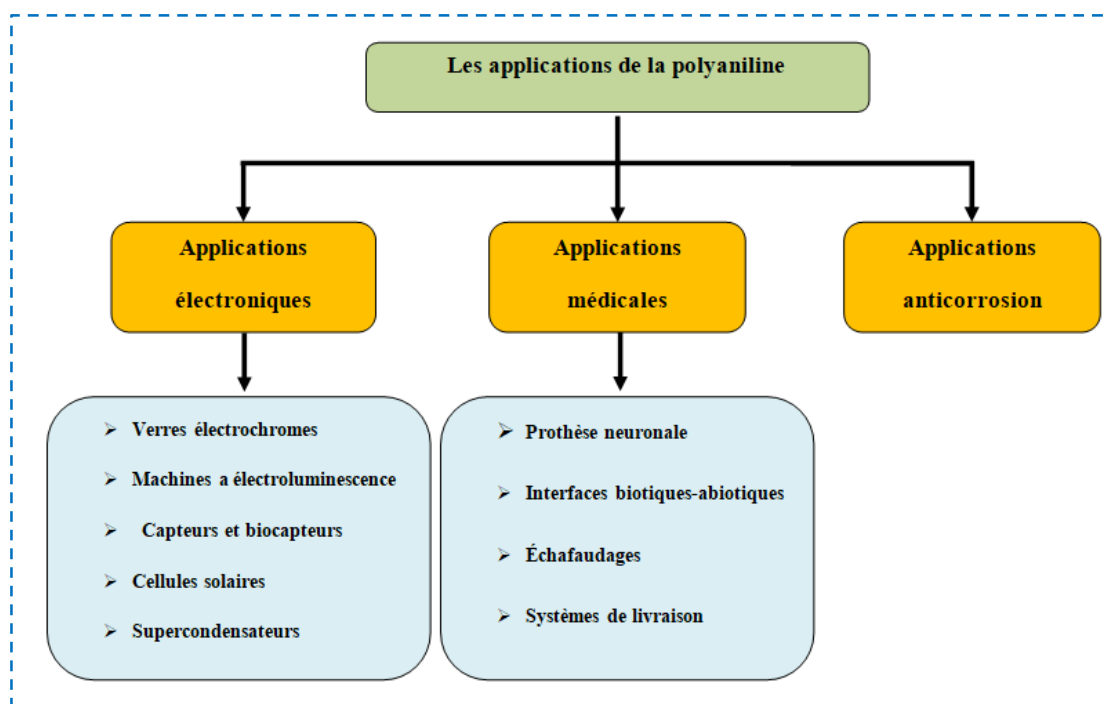
**Tableau I.4:** Différentes méthodes de dépôt en couche mince de PANI.

Dépôt de couches minces de PANI		
Méthodes chimiques	Méthodes électrochimiques	Méthodes physiques
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Polymérisation en vrac</li> <li>➤ Polymérisation de surface</li> <li>➤ Dépôt chimique en phase vapeur</li> <li>➤ Méthode d'auto-assemblage</li> <li>➤ Méthode de spin coating</li> <li>➤ Méthode de revêtement par goutte</li> <li>➤ Méthode d'impression à jet d'encre</li> <li>➤ Méthode de sérigraphie</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Méthode galvanostatique</li> <li>➤ Méthode potentiostatique</li> <li>➤ Méthode potentiodynamique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Méthode d'évaporation thermique</li> <li>➤ Méthode de pulvérisation</li> </ul>



## I.2.8 Applications de la polyaniline

Depuis de nombreuses années, PANI attire l'attention des chercheurs dans diverses applications (figure I.18) en raison de la diversité des méthodes de synthèse, de sa morphologie accordable, d'un large éventail de propriétés électriques et électrochimiques et de son faible coût. La PANI a également été utilisé pour les revêtements antistatiques[71], les électrodes dans les batteries [72]et l'électrochrome[73].



**Figure I.18:** Les applications de la polyaniline.

Pour le verre électrochrome, la décoloration dépend du courant électrique des chaînes. Les structures électroluminescentes de PANI sont utilisées dans la construction des LED. Les cellules solaires ont également été promues par PANI dans l'utilisation commerciale de la technologie de fabrication de cellules solaires à faible coût. Les cellules solaires à base de PANI réduisent les coûts d'invention. Pour obtenir les meilleures applications de détection, plusieurs groupes ont examiné diverses approches de fabrication et de synthèse pour obtenir des films minces appropriés de PANI, à des fins de diagnostic, y compris des capteurs et biocapteurs de gaz et de glucose. Au cours de cette observation, il a été constaté que les nano-dispersions se sont révélées très prometteuses pour les applications de détection à condition qu'elles soient imprimables par la méthode de jet d'encre. Le modèle en deux-dimensions, l'épaisseur et la conductivité peuvent être finement contrôlés dans les

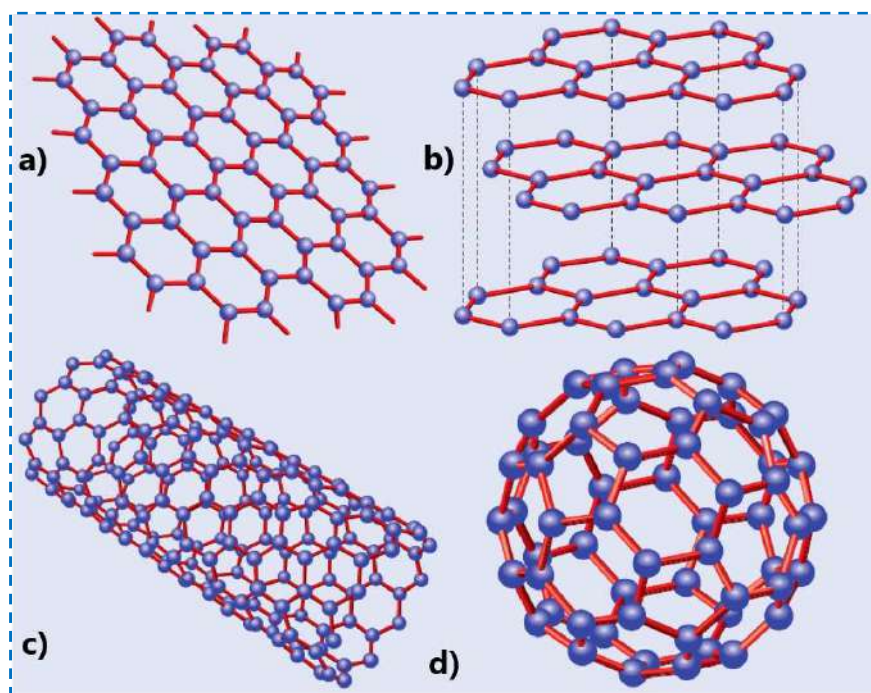
films de PANI imprimés par jet d'encre, et ils mettent en évidence le niveau de précision pouvant être atteint par l'impression à jet d'encre. Compte tenu du développement croissant des aspects industriels et la technologie de consommation d'énergie, PANI peut également être utilisé dans de nombreux autres domaines d'application comme les dispositifs de stockage d'énergie, tels que les super-condensateurs. En électronique, la PANI est utilisée dans l'emballage antistatique de composants et également dans la fabrication des cartes mères de circuits imprimés. De plus, l'application de PANI comme une barrière anticorrosion a donné des bons résultats [74].

### I.3 Graphène

Le graphène est un nanomatériau disposé dans une couche 2-dimensionnelle d'atomes de carbone avec une hybridation  $sp^2$  qui sont connectés dans une structure en réseau hexagonal. Depuis qu'il a été un isolant en 2004, un large éventail de propriétés impressionnantes a été signalé pour le graphène, notamment les suivantes : mobilités électroniques élevées de plus de  $200\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$  à densités d'électrons de  $\sim 2 \times 10^{11}\text{ cm}^{-2}$ , conductivité thermique élevée de  $\sim 5 \times 10^3\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ , imperméabilité aux gaz malgré son épaisseur d'un atome, transport balistique d'électrons, absorption de 2% de la lumière qui le traverse, et étant « le matériau le plus résistant mesuré » avec module de Young de TPa [75].

#### I.3.1 Structure du graphène

Le graphène est une monocouche de graphite. En 1947, une série d'études théoriques a rapporté qu'une conductivité électrique extraordinaire pouvait être observée dans des couches de graphène isolées [76]. En 2004, Andre Geim et al. [77], ont d'abord réalisé graphite sheets avec quelques couches atomiques, dont du graphène monocouche en utilisant la technique du "scotch-tape" (dépilage répété du graphite à l'aide de tape adhésif). C'était une découverte révolutionnaire qui a déclenché une série de nouvelles recherches dans les domaines de la chimie, physique, biologie et matériaux. À la base des caractéristiques de structure atomique, le graphène est considéré comme un matériau à deux dimensions (2D), fullerènes à zéro dimension (0D), les nanotubes à une dimension (1D) et de graphite à trois dimensions (3D) (figure I.19) [78].

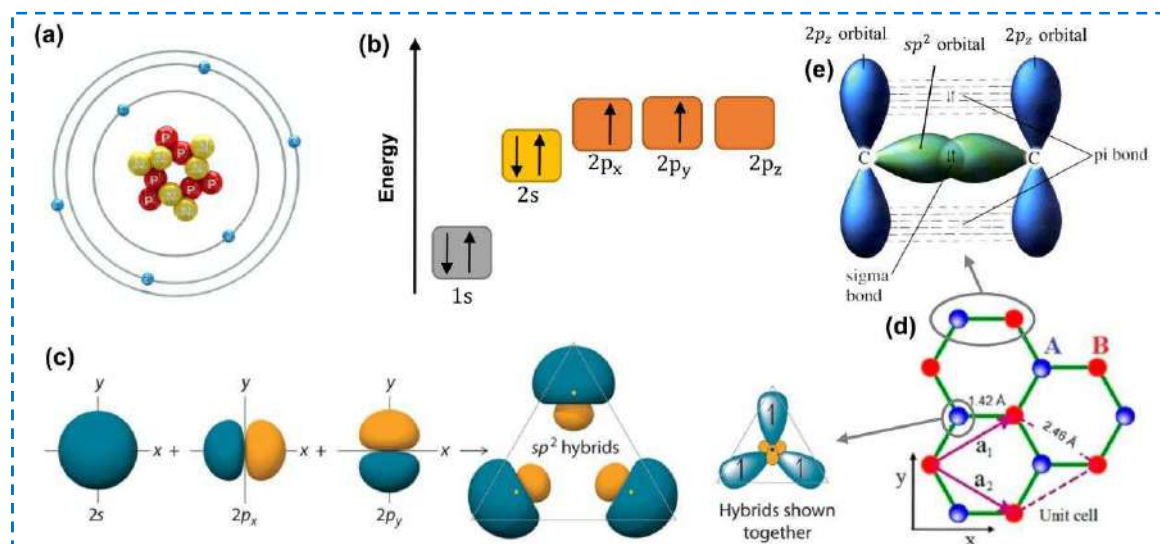


**Figure I.19:** *Le graphène (a) c'est le bloc de construction de toutes les formes graphitiques, il peut être empilé pour former le graphite (b), il peut être enroulé pour former des nanotubes (c) et enveloppé pour former des fullerènes (d).*

Le fullerène est obtenu en pliant une partie du graphène en forme de ballon de football. Il est composé à 60 atomes de carbone reliés par 20 cycles à six atomes et 12 cycles à cinq atomes. Il possède 30 doubles liaisons carbone-carbone (C=C). Le nanotube de carbone peut être considéré comme une partie d'une sheet de graphène enroulée et les deux extrémités sont scellées par la moitié du fullerène. En plus de l'hybridation  $sp^2$ , les atomes de carbone dans les nanotubes de carbone sont partiellement hybrides  $sp^3$ , de sorte qu'ils peuvent présenter une structure tubulaire incurvée. Alors que le graphite est composé de plusieurs couches de graphène, et il a une structure plus flexible entre les couches.

Pour bien comprendre la composition du graphène, il faut retourner à l'origine de sa structure. Le carbone est le sixième élément du tableau périodique, avec une configuration électronique à l'état fondamental de  $1s^2/2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ , comme le montre la [figure I.20 \(b\)](#). Dans la [figure I.20 \(a\)](#), le noyau d'un atome de carbone est entouré par six électrons, dont quatre sont des électrons de valence. Ces électrons dans la couche de valence du carbone peuvent former trois types d'hybridation,  $sp$ ,  $sp^2$  et  $sp^3$ . La [figure I.20 \(c\)](#) illustre la formation d'hybridation  $sp^2$ . Lorsque les atomes de carbone partagent des électrons  $sp^2$  avec leurs trois

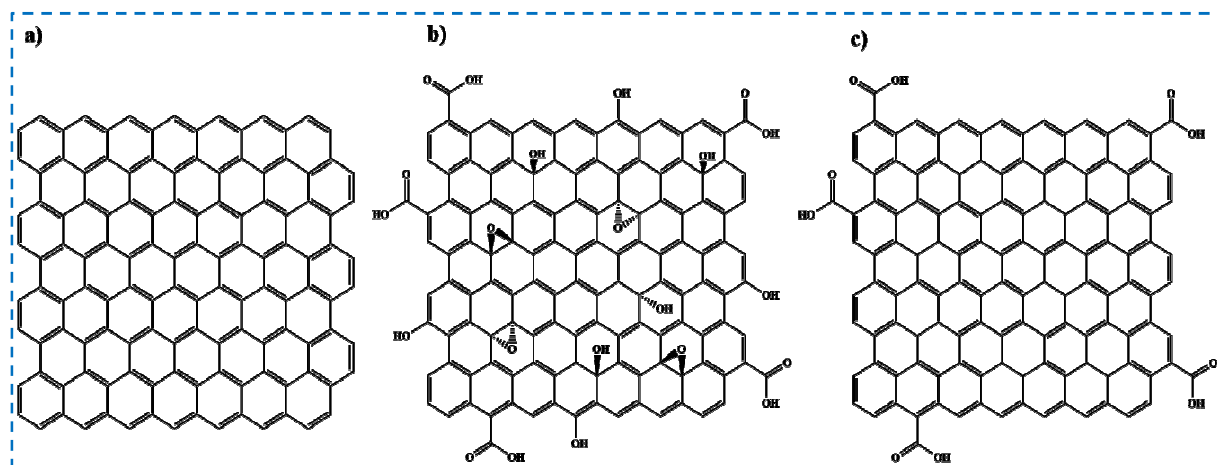
atomes de carbone voisins, ils forment une couche de réseau en nid d'abeille (honeycomb network) de structure plane, également appelée graphène monocouche. La maille élémentaire d'un cristal de graphène, marquée par un parallélogramme violet dans la [figure I.20 \(d\)](#), contient deux atomes de carbone, et les vecteurs de maille  $a_1$  et  $a_2$  ont la même constante de réseau de 2,46 Å. La résonance et la délocalisation des électrons sont responsables de la stabilité de l'anneau planaire.



**Figure I.20:** (a) Structure atomique d'atome de carbone. (b) Niveaux d'énergie des électrons externes dans les atomes de carbone. (c) La formation d'hybrides  $sp^2$ . (d) Le réseau cristallin du graphène. (e) liaisons  $\sigma$  et  $\pi$  formées par hybridation  $sp^2$  [78].

Dans l'hybridation  $sp^2$  typique de deux atomes de carbone voisins sur la couche de graphène ([figure I.20 \(e\)](#)), la liaison  $\pi$  est constituée d'orbitales  $2p_z$  qui sont perpendiculaires à la structure planaire, tandis que la liaison  $\sigma$  est formée par les orbitales hybridées  $sp^2$  ( $2s$ ,  $2p_x$  et  $2p_y$ ). La liaison covalente  $\sigma$  résultante a une courte longueur interatomique d'environ 1,42 Å, ce qui la rend encore plus forte que les liaisons carbone-carbone hybridées  $sp^3$  dans les diamants, conférant ainsi au graphène monocouche des propriétés mécaniques remarquables, par exemple le module de Young de 1 TPa et une résistance à la traction de 130,5 GPa [78]. Dans le graphène monocouche, la bande de conduction et la bande de valence avec la bande interdite nulle sont formées en raison de la bande  $\pi$  à moitié remplie qui permet aux électrons de se déplacer librement. De plus, les liaisons  $\pi$  fournissent une faible interaction de Van Der Waals entre les couches de graphène adjacentes dans graphène bicouche et multicouche.

Pour les dérivés du graphène, l'oxyde de graphène (GO) est un monocouche d'oxyde de graphite correspond à l'activation chimique du graphite, où environ 150 ans, l'oxyde de graphite a d'abord été préparé par Brodie[79], puis des méthodes dérivées ont été proposées par Staudenmaier et Hummers[80]. Dans leurs méthodes, le  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KClO}$  et  $\text{NaNO}_2$  en tant qu'oxydants puissants ont été utilisés pour oxyder le graphite dans  $\text{HNO}_3$  ou le mélange de  $\text{HNO}_3$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Jusqu'à présent, les méthodes de Hummers modifiées sont largement utilisées pour la préparation de l'oxyde de graphite[81]. L'oxyde de graphite avec des sites fonctionnels et actifs peut être facilement exfolié en GO avec une meilleure solubilité dans les solvants organiques ou l'eau[82]. Ces groupes fonctionnels, y compris les groupes carbonyle, hydroxyle et phénol, sont exposés à la surface et aux bords de GO, induisant plus d'hybridation  $\text{sp}^3$ [83]. En utilisant la réduction thermique, chimique ou électrochimique du GO, la structure du graphène vierge et ses propriétés uniques peuvent être partiellement récupérées. Ainsi, l'oxyde de graphène réduit (rGO) est un produit intermédiaire entre le graphène idéal et le GO complètement oxydé[84]. La figure I.21 présente les dérivés du graphène qui incluent le graphène vierge, l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit.



**Figure I.21:** Structure de (a) graphène, (b) oxyde de graphène (GO) et (c) oxyde de graphène réduit (rGO).

### I.3.2 Les propriétés du graphène

Le graphène en tant que couche plane d'un atome d'épaisseur composée d'atomes de carbone liés par  $\text{sp}^2$  présente une combinaison unique de propriétés que l'on ne voit pas dans d'autres allotropies de carbone, et c'est l'un des matériaux les plus minces et plus résistants. Le graphène présente un module de Young de 1 TPa et résistance de rupture de 130 GPa, mesurée par nanoindentation à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM)[85].

Le graphène possède des performances extraordinaires en raison de sa mobilité élevée des porteurs de charge ( $\mu$ ). La conductivité du graphène en suspension avec une seule couche a une valeur de  $\mu > 2.30 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , qui dépasse celle des autres matériaux [86]. De plus, le graphène en suspension ultra-pure a une valeur de  $\mu$  ultra élevée de jusqu'à  $3.8 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [87].

Le graphène affiche également une conductivité thermique élevée  $\kappa \sim 6000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  pour le graphène monocouche à température ambiante a été prédit par calcul, et  $\kappa \sim 5300 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  de graphène monocouche en suspension à température ambiante a été mesuré expérimentalement [88]. Ainsi que, le graphène présente d'autres propriétés intéressantes, telles qu'une surface spécifique élevée ( $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) et une bonne absorption optique de 2.3% [89]. De plus, il est imperméable aux gaz standards.

Il convient de noter que certaines de ces propriétés extraordinaires du graphène ne sont obtenues que pour les échantillons de haute qualité et à quelques couches préparées par exfoliation mécanique. Par exemple, les propriétés électriques du graphène dépendent extrêmement par nombre de couches de graphène, ainsi, les familles de graphène se distinguent en graphène monocouche et graphène bicouche ou graphène à quelques couches. Le graphène avec plus de 10 couches présente les propriétés électriques du graphite [90]. Les différentes propriétés du graphène sont résumées dans le [tableau I.5](#).

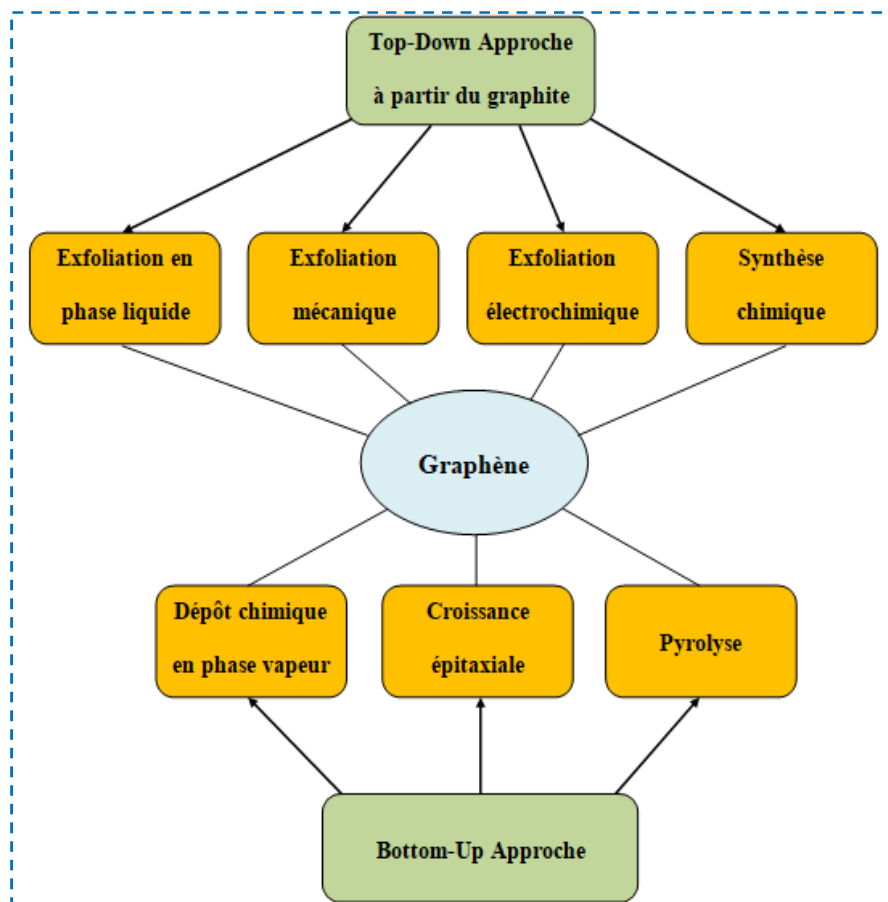
**Tableau I.5:** Propriétés principales du graphène.

Propriétés	Valeurs
Dimensionnalité	2D
Module de Young	$\sim 1 \text{ TPa}$
Résistance de rupture	$\sim 130 \text{ GPa}$
Mobilité des charges	$\sim 2,30 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Conductivité thermique	$5,3 \times 10^3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
Conductivité électrique	$6,10^3 \text{ S cm}^{-1}$
Surface spécifique	$2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
Absorption optique	2,3%
Perméabilité aux gaz	imperméable

### I.3.3 Techniques de synthèse du graphène

À ce jour, diverses méthodes de synthèse ont été développées pour la préparation du graphène et ses dérivés, non seulement pour obtenir un rendement de production élevé, mais

également pour un traitement facile du matériau. En tant que nanomatériau de carbone 2D, ces méthodes de synthèse de graphène peuvent être divisées en approches « bottom-up » et « top-down » selon la classification de la méthode de synthèse des nanomatériaux (figure I.22)[91].



**Figure I.22:** Méthodes de synthèse du graphène “Top-down” et “bottom-up”

### I.3.3.1 Techniques de bas en haut (Bottom-Up)

L'approche “Bottom-Up” implique la synthèse directe de graphène à partir de sources de carbone par plusieurs techniques expérimentales, telles que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), croissance épitaxiale sur SiC, réaction solvothermique, pyrolyse et synthèse organique[92]. L'avantage du bottom-up est sa capacité à produire du graphène pure à haute qualité pour les études fondamentales de la physique des transports et d'autres propriétés. L'inconvénient de ces techniques est qu'elles ne sont pas adaptées à la production de grandes quantités de graphène et ils sont destinés à des applications à forte valeur ajoutée telles que la réalisation de dispositifs fonctionnant à très haute fréquence.

### I.3.3.2 Techniques de haut en bas (Top-Down)

La technique “Top-Down” utilise le graphite comme un matériau de base et comprend l'exfoliation mécanique (la méthode du scotch-tape), l'exfoliation en phase liquide, réduction chimique de GO, réduction thermique de GO, réduction photothermique de GO et réduction électrochimique de GO[93]. Ce dernier se caractérise par une capacité de traitement basée sur des solutions à haut rendement et une facilité de mise en œuvre. L'exfoliation en phase liquide a été réalisée au moyen d'intercalation, fonctionnalisation chimique, et la sonication de graphite en vrac.

La méthode la plus adoptée à la production de graphène et de GO est basée sur des approches top-down en utilisant l'exfoliation physique et chimique du graphite, lancées par Hummers et *al.*, par des acides forts et des oxydants[94]. Cette méthode nécessite une oxydation poussée de la structure aromatique afin d'affaiblir les interactions de Van Der Waals entre les feuilles de graphène suivie de leur exfoliation et dispersion dans la solution[95]. L'avantage du top-down est la possibilité de placer l'entité souhaitée à un emplacement précis. L'inconvénient de l'approche top-down est la limitation de la résolution due à la technologie des outils de coupe existante (faisceau d'électrons, faisceau d'ions, etc.)[96].

### I.3.4 Techniques de synthèse de GO et rGO

#### I.3.4.1 L'oxyde de graphène GO

Les méthodes de synthèse de l'oxyde de graphène (GO) sont rapportées par Brodie[97], Staudenmaier[98], Hummers et Offeman[99]. La première synthèse de GO, réalisée par Brodie en 1859, était basée sur l'utilisation de graphite avec du  $\text{KClO}_3$ , de l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), de l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) et du chlorate de potassium ( $\text{KClO}_3$ ). La suspension obtenue a été maintenue au bain-marie à  $60^\circ\text{C}$  pendant 3 à 4 jours. En 1898, Staudenmaier a modifié cette procédure en ajoutant du  $\text{KClO}_3$  pendant la réaction et l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) pour augmenter l'acidité du mélange[98]. Cependant, la synthèse a nécessité plusieurs jours de préparation et a présenté des problèmes dangereux. En 1958, Hummers et Offerman ont proposé un procédé plus rapide, plus sûr et plus efficace en utilisant le permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) comme agent oxydant[99]. Dans un bain de glace, la poudre de graphite et le nitrate de sodium ( $\text{NaNO}_3$ ) sont mélangés dans un ratio de



2:1 dans du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré. Le  $\text{KMnO}_4$  est ajouté en maintenant la température de la suspension en dessous de  $20^\circ\text{C}$ . Puis, la réaction est effectuée pendant 30 minutes à  $35^\circ\text{C}$ . Le mélange s'épaissit en une pâte brunâtre tandis que l'effervescence diminue. L'ajout d'eau provoque une violente effervescence et une élévation de température à  $98^\circ\text{C}$ . Après 15 minutes, une grande quantité d'eau est ajoutée et la suspension est traitée avec du peroxyde d'oxygène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) pour éliminer les espèces résiduelles contenant du Mn. Enfin, la suspension jaune résultante est filtrée, lavée plusieurs fois avec de l'eau et séchée. L'ensemble de la procédure nécessite moins de 2 heures.

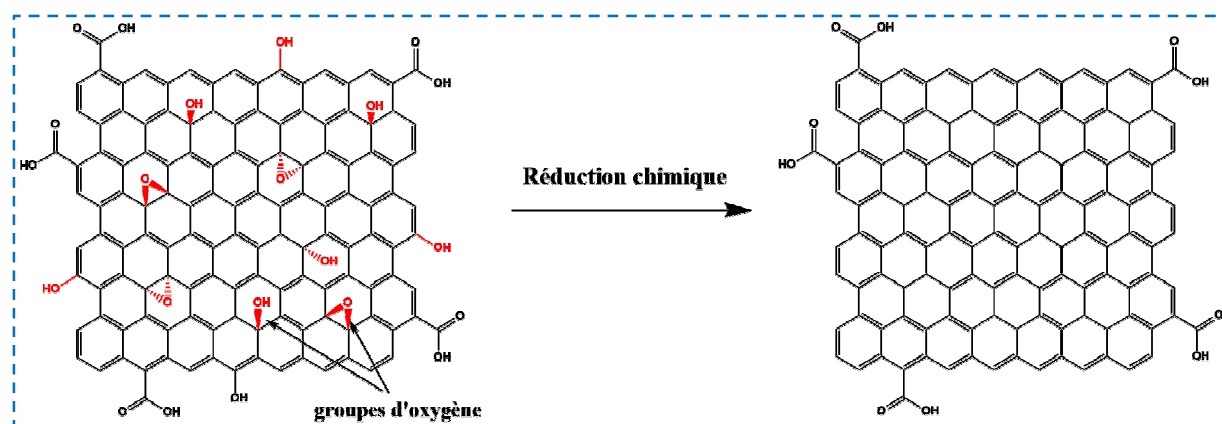
Plusieurs modifications sur la méthode de Hummer ont été développées récemment pour améliorer la qualité du GO. Les atomes de carbone dans GO s'hybrident en  $\text{sp}^3$ [100], perdant ainsi la conductivité électrique élevée du graphène. La conductivité électrique peut être restaurée par la réduction de GO en oxyde de graphène réduit (rGO), mais pas du même ordre de grandeur que la conductivité du graphène, ceci est dû à la présence de défauts et de lacunes qui ne peuvent pas être complètement éliminés lors de la réduction[101].

### I.3.4.2 L'oxyde de graphène réduit rOG à partir de GO

L'oxyde de graphène réduit (rGO) est la forme de GO qui est traitée par des méthodes chimiques, électrochimiques, thermiques et autres afin de réduire la teneur en oxygène. Dans cette partie, nous mentionnerons les méthodes les plus populaires pour réduire GO à rGO.

#### a- Par réduction chimique

La transformation de GO à rGO se fait dans l'élimination partielle des groupes oxygène qui décorent la couche atomique de carbone GO par de simples traitements chimiques (figure I.23)[102].



**Figure I.23:** Réduction chimique de l'oxyde de graphène en l'oxyde de graphène réduit.

Pour la réduction des GO à l'aide de méthodes chimiques, les agents réducteurs les plus couramment utilisés est le borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) et le monohydrate d'hydrazine ( $\text{N}_2\text{H}_4$ )[103]. L'hydrazine ne réagit pas avec l'eau qui est présente dans GO en tant que solvant dispersant. Néanmoins, après des études approfondies des produits du processus de réduction couplées à la connaissance des mécanismes de réaction de l'hydrazine avec d'autres espèces organiques, il est suggéré que la réduction de GO est similaire à celle de la réduction des alcènes avec l'hydrazine[104] , qui laisse également certains groupes fonctionnels intacts.

Le borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) peut également être utilisé comme réducteur chimique pour GO. C'est un sel contenant un anion tétraédrique  $\text{BH}_4^-$ , qui est facilement solubilisé dans les milieux aqueux et alcooliques. L'utilisation de  $\text{NaBH}_4$  comme agent réducteur de GO a été signalée pour la première fois par Kamat et *al.* , [105] pour réaliser la physisorption de nanoparticules d'or sur un matériau graphène-octadécylamine. Presque au même moment. Si et Samulski[106] ont effectué la réduction de GO avec  $\text{NaBH}_4$  en trois étapes pour obtenir un graphène sulfoné qui se disperse bien dans les solvants aqueux et organiques. Une méthode de réduction similaire avec  $\text{NaBH}_4$  a également été réalisée par Ajayan et *al.* [107], dans leurs enquêtes liées à la réduction totale de GO. À la suite de cela, Lee et *al.*[108] ont mené une étude sur l'effet de la concentration de  $\text{NaBH}_4$  sur les propriétés électriques du graphène résultant. La résistance électrique de rGO en  $\text{NaBH}_4$  a été mesurée comme étant inférieure à celle de rGO en hydrazine, probablement en raison de l'absence d'hétéroatomes. Une légère réduction induit un changement drastique des propriétés physiques du GO, c'est-à-dire une couleur plus foncée, tandis qu'une réduction importante donne un matériau presque semblable au graphène. En effet, malgré la concentration beaucoup plus élevée de défauts, le rGO peut être considéré comme assez similaire au graphène exfolié mécaniquement.

**b- Par réduction thermique**

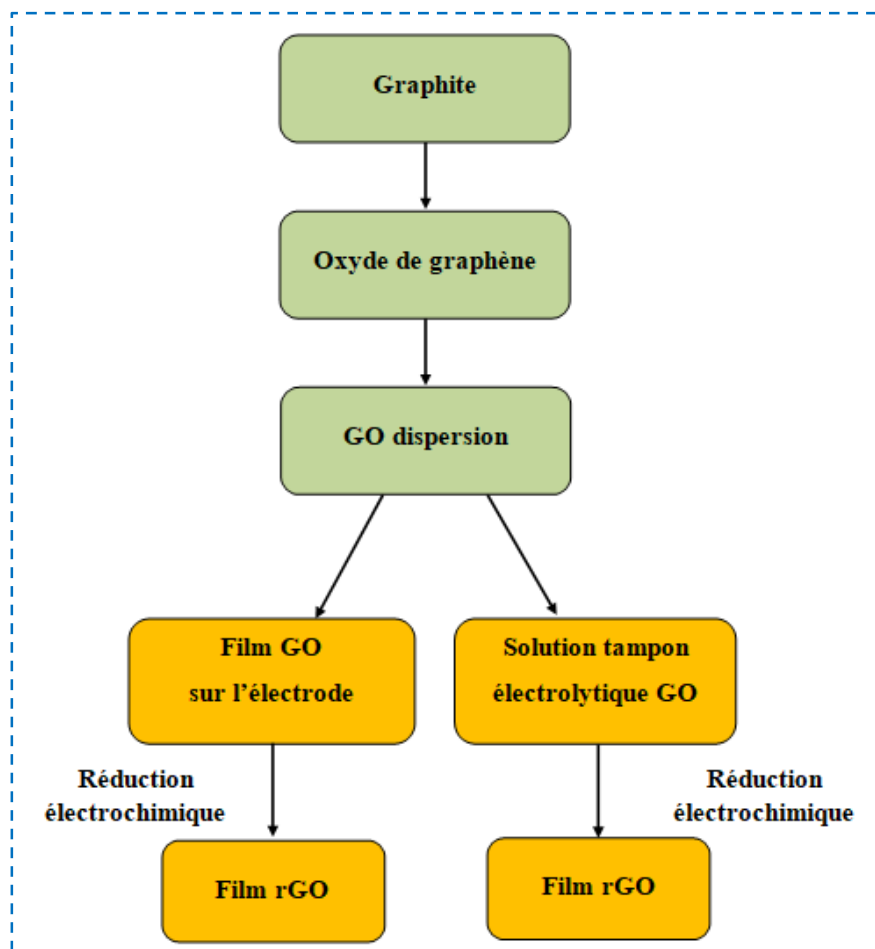
La réduction thermique de GO est un phénomène très complexe en raison des processus d'élimination en plusieurs étapes induits par l'énergie thermique des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  intercalées et des groupements oxygénés, groupes hydroxyles et groupes époxy[109]. La réduction thermique peut être effectuée dans une variété d'atmosphères, pression et de

conditions de température, également possible par chauffage rapide d'OG séché à une température plus élevée sous atmosphère de gaz inerte telle que Ar et N<sub>2</sub> ...etc[110]. Les sources de chauffage possibles sont les microondes, laser, le plasma généré par faisceau d'électrons, le courant électrique, la pointe AFM chauffée et la lithographie par faisceau d'électrons[111–113].

A des températures plus élevées, le taux de désoxygénation est plus faible et l'élimination complète de l'oxygène est difficile. C. Botas et *al.*[114] ont rapporté que, même à 1100 °C, peu de pourcentages d'oxygène atomique sont encore mesurés. Pour des températures plus élevées, la qualité du vide (absence d'oxygène) devient un facteur limitant. Le rGO thermiquement réduit est largement affecté par la formation de lacunes de carbone[115]. En fait, si le chauffage d'une part, l'élimination des fonctionnalités d'oxygène se produit facilement avec la perte de carbone : CO et CO<sub>2</sub> sont déjà détectés à 130-150°C[116,117]. De plus, la réduction thermique est coûteuse et non compatible avec les substrats en plastique ou en verre. Dans de tels cas, la réduction chimique à basse température est préférable.

### **c- Par réduction électrochimique**

La réduction électrochimique du GO à rGO est une méthode relativement simple, économique, rapide et sans danger pour l'environnement[118]. Typiquement, la réduction électrochimique de GO peut être réalisée à l'aide d'une cellule électrochimique standard en présence d'une solution tampon aqueuse non dangereuse à température ambiante. Une source d'alimentation externe (potentiel appliqué) est utilisée pour exécuter le processus de réduction, et les fonctionnalités d'oxygène dans GO sont supprimées avec le dépôt concomitant de films solides conducteurs sur la surface de l'électrode de travail via des techniques de réduction électrochimique (Le potentiel appliqué est généralement négatif et est appelé balayage cathodique). Les propriétés du rGO peuvent être ajustées en contrôlant les paramètres d'électrolyse et les électrolytes[119]. La réduction électrochimique de GO peut être réalisée par deux voies différentes comme illustré sur la [figure I.24](#)[120].

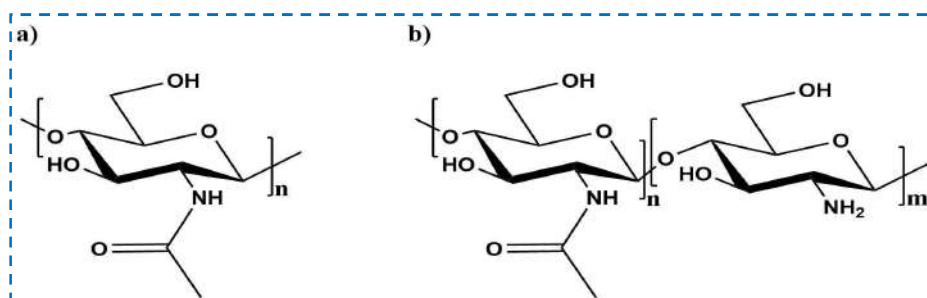


**Figure I.24:** Schéma de la production de rGO par réduction électrochimique .

## I.4 Chitosane

### I.4.1 Généralités sur le chitosane

Le chitosane est connu comme un biopolymère polyvalent résultant de la désacétylation (DD) de la chitine (la DD est une des caractéristiques spécifiques du chitosane). Les structures de la chitine et du chitosane sont représentées sur la [figure I.25](#).



**Figure I.25:** La structure chimique de (a) chitine et de (b) chitosane.

Le chitosane est formé par la désacétylation de la chitine en présence d'hydroxydes alcalins tels que l'hydroxyde de sodium[121].Le processus de conversion n'entraîne pas une désacétylation à 100 %.Généralement, une fois que le degré de désacétylation dépasse 50 %, la structure polysaccharidique est appelée chitosane[122].

Le DD est le rapport molaire des unités D-glucosamine.Il est calculé selon l'équation (I.3) :

$$DD = \frac{G_{NH_2}}{G_{NH_2} + G_{NHAc}} * 100 \text{ (I.3)}$$

Avec :

$G_{NH_2}$  : Le nombre de D-glucosamine.

$G_{NHAc}$  : Le nombre de N-acétyl-D-glucosamine.

Bensalem et *al.*[123] a déclaré que l'une des sources les plus importantes de chitosane est extraite des biodéchets de crevettes,alors que plusieurs littératures indiquent que le chitosane peut être extrait de certains insectes, les animaux marins (crabes, crevettes, homards, langoustines, calamars) et de la paroi cellulaire de champignons, des bactéries et des levures.

#### I.4.2 Propriétés du chitosane

Les propriétés chimiques et physiques du chitosane varient massivement en fonction de la source, structure, degré de désacétylation, masse moléculaire et du caractère de réticulation. Les propriétés les plus étudiées du chitosane sont ses propriétés chimiques, physiques, mécaniques et antibactériennes.

La sensibilité au pH du chitosane dépend du degré de désacétylation, masse moléculaire et la densité de l'agent de réticulation. Au fur et à mesure que le degré de désacétylation augmente, la liaison hydrogène entre les feuilles diminue, ce qui donne plus de liberté pour la séparation des feuilles, ce qui permet à son tour d'accéder aux groupes amino pour la protonation. La répulsion électrostatique entre les groupes aminoprotonés provoque une expansion interfeuille et intrafeuille (chaîne) entraînant un gonflement du système[124,125]. La masse moléculaire contribue également à la capacité de gonflement ; avec l'augmentation du poids moléculaire, la longueur de chaîne moyenne s'allonge, donc une

accumulation de longueurs de chaîne plus longues dispersées dans des milieux aqueux conduit à un gonflement plus important dans le système polymère.

Le degré de désacétylation et la teneur en eau sont des facteurs importants en ce qui concerne l'analyse thermique[126]. L'analyse thermogravimétrique réalisée par Nieto et *al.*[127] ont montré une perte de masse de 10 % à 60°C qui correspondait à la perte d'eau et une perte de masse maximale de 41,4 % à 380°C qui correspondait à la décomposition thermique et oxydative du chitosane.

Les propriétés mécaniques du chitosane varient selon la structure qu'est améliorée par l'incorporation d'agents de réticulation et/ou d'autres additifs. Des études sur divers systèmes ont été menées, par ex. Wang et *al.*[128] ont incorporé des particules de montmorillonite dans la structure du chitosane pour améliorer ses propriétés mécaniques.

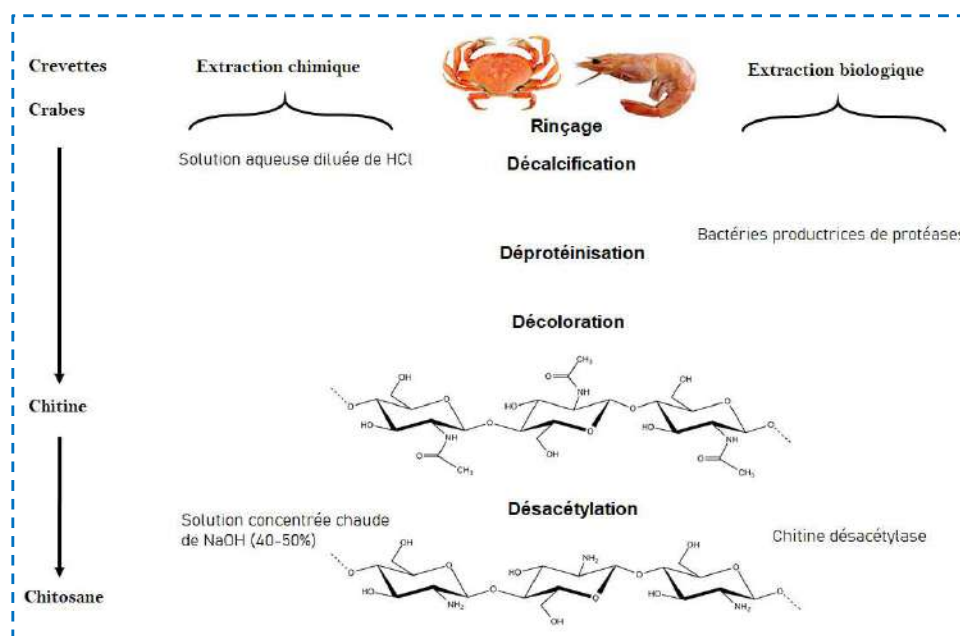
Les propriétés optiques de la chitine et du chitosane dépendent également du système étudié car la chitine naturelle présente souvent une couleur structurelle due aux microfibrilles ordonnées qui composent sa structure. Azofeffa et *al.*[129] ont mené une étude approfondie sur les propriétés optiques de la chitine et du chitosane sous forme de particules et de couches minces. En ce qui concerne l'analyse optique sur un film mince de chitosane dans la gamme visible du spectre, l'indice de réfraction moyen ( $n$ ) est d'environ 1,52. Ceci peut être modifié ; par exemple une augmentation à  $n = 1,69$  a été observée par l'inclusion de nanoparticules d'argent dans le système du polymère[130].

### **I.4.3 Méthode de préparation**

La littérature a mentionné de nombreuses méthodes de synthèse du chitosane à partir de source marins, tel qu'est représenté par [figure I.26](#), car nos études dans ce travail sont basées sur l'utilisation de chitosane préparé à partir de sources animales marines.

Le chitosane est synthétisé par l'extraction chimique[131] et biologique de la chitine des crevettes et des crabes, où la méthode d'extraction chimique de la chitine est la plus courante dans la production de chitosane. En générale, le chitosane est produit par une désacétylation partielle de la chitine brute dans une solution d'hydroxyde de sodium concentrée à une température de 110-115°C durant quelques heures, en atmosphère inerte et en présence d'un agent réducteur ( $\text{NaBH}_4$ )[132]. Le chitosane obtenu est alors séché puis redissous dans une solution d'acide organique afin de le purifier. Le chitosane obtenu

possède généralement un taux de désacétylation voisin de 70-80%, il se présente sous la forme d'un solide amorphe ayant une couleur orange brulé[133]. Les trois étapes d'extraction de la chitine déprotéinisation, déminéralisation et décoloration ainsi que l'étape de désacétylation influencent la qualité du produit fini ; le chitosane.



**Figure I.26:** Le processus de production chimiques et biologiques de la chitine et du chitosane[134].

#### I.4.4 Activité antibactérienne du chitosane

En bref, on peut dire que le chitosane a des propriétés antibactériennes. ME Abdel-Hacketal.[135] a déclaré que le chitosane a une forte activité antimicrobienne contre les bactéries Gram-positives et Gram-négatives en plus des champignons. Les propriétés antibactériennes du chitosane dépendent de facteurs essentiels, notamment le type d'agent pathogène, pH du milieu, propriétés structurales, la source et la concentration de chitosane[136]. Le pH du milieu est un élément crucial dans l'activité antibactérienne du chitosane. Le chitosane présente une activité antibactérienne en dessous de pH 6,5. Probablement, c'est attribuable à la présence d'un grand nombre de groupes amino sur le polymère, où les groupes  $-NH^{+3}$  chargés positivement augmentent la liaison aux constituants membranaires chargés négativement des bactéries pathogènes[137].

**I.5 Références**

- [1] S. Bhandari, Polyaniline: structure and properties relationship, in: Polyaniline Blends, Compos. Nanocomposites, Elsevier, 2018: pp. 23–60.
- [2] A.J. Heeger, Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials (Nobel lecture), *Angew. Chemie Int. Ed.* 40 (2001) 2591–2611.
- [3] A.G. MacDiarmid, “Synthetic metals”: a novel role for organic polymers (Nobel



- lecture), *Angew. Chemie Int. Ed.* 40 (2001) 2581–2590.
- [4] H. Letheby, XXIX.—On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline, *J. Chem. Soc.* 15 (1862) 161–163.
- [5] M.T. Bernius, M. Inbasekaran, J. O'Brien, W. Wu, Progress with light-emitting polymers, *Adv. Mater.* 12 (2000) 1737–1750.
- [6] M. Jozefowicz, L.T. Yu, G. Belorgey, R. Buvet, Conductivité Electronique et Propriétés Chimiques de Polyanilines Oligomères, in: *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.*, Wiley Online Library, 1967: pp. 2943–2954.
- [7] B.A. Bolto, R. McNeill, D.E. Weiss, Electronic conduction in polymers. III. Electronic properties of polypyrrole, *Aust. J. Chem.* 16 (1963) 1090–1103.
- [8] R. Qian, J. Qiu, Electrochemically prepared polypyrroles from aqueous solutions, *Polym. J.* 19 (1987) 157–172.
- [9] A.F. Diaz, K.K. Kanazawa, G.P. Gardini, Electrochemical polymerization of pyrrole, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1979) 635–636.
- [10] N. Toshima, S. Hara, Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers, *Prog. Polym. Sci.* 20 (1995) 155–183.
- [11] K.K. Kanazawa, A.F. Diaz, W.D. Gill, P.M. Grant, G.B. Street, G.P. Gardini, J.F. Kwak, Polypyrrole: an electrochemically synthesized conducting organic polymer, *Synth. Met.* 1 (1980) 329–336.
- [12] M. Hatano, S. Kambara, S. Okamoto, Paramagnetic and electric properties of polyacetylene, *J. Polym. Sci.* 51 (1961) S26–S29.
- [13] C.K. Chiang, C.R. Fincher Jr, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid, Electrical conductivity in doped polyacetylene, *Phys. Rev. Lett.* 39 (1977) 1098.
- [14] H. Naarmann, N. Theophilou, New process for the production of metal-like, stable polyacetylene, *Synth. Met.* 22 (1987) 1–8.
- [15] M. Armour, A.G. Davies, J. Upadhyay, A. Wassermann, Colored electrically

- conducting polymers from furan, pyrrole, and thiophene, *J. Polym. Sci. Part A* 1 *Polym. Chem.* 5 (1967) 1527–1538.
- [16] G. Tourillon, F. Garnier, Structural effect on the electrochemical properties of polythiophene and derivatives, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 161 (1984) 51–58.
- [17] A.A. Ojo, W.M. Cranton, I.M. Dharmadasa, Photovoltaic Solar Cells: Materials, Concepts and Devices, in: Next Gener. Multilayer Graded Bandgap Sol. Cells, Springer, 2019: pp. 17–40.
- [18] D. Bloor, B. Movaghar, Conducting polymers, *IEE Proc. I (Solid-State Electron Devices)*. 130 (1983) 225–232.
- [19] J.Y. Bergeron, L.H. Dao, Electrical and physical properties of new electrically conducting quasi-composites. Poly (aniline-co-N-butylaniline) copolymers, *Macromolecules*. 25 (1992) 3332–3337.
- [20] S. Manda, Synthesis and Characterization of Polymer Composites Containing Aligned Conducting Polymers and Carbon Nanotubes, (2014).
- [21] J. Mort, G. Pfister, S. Grammatica, Charge transport and photogeneration in molecularly doped polymers, *Solid State Commun.* 18 (1976) 693–696.
- [22] A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, A.F. Richter, and A.J. Epstein, Polyaniline: a new concept in conducting polymers, *Synth. Met.* 18 (1987) 285–290.
- [23] A. Wu, E.C. Venancio, A.G. MacDiarmid, Polyaniline and polypyrrole oxygen reversible electrodes, *Synth. Met.* 157 (2007) 303–310.
- [24] A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, Polyanilines: a novel class of conducting polymers, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 88 (1989) 317–332.
- [25] A. Pron, P. Rannou, Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors, *Prog. Polym. Sci.* 27 (2002) 135–190.
- [26] D. Kumar, R.C. Sharma, Advances in conductive polymers, *Eur. Polym. J.* 34 (1998) 1053–1060.

- [27] W.-S. Huang, B.D. Humphrey, A.G. MacDiarmid, Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* 82 (1986) 2385–2400.
- [28] M. Khalid, A.M.B. Honorato, H. Varela, Polyaniline: synthesis methods, doping and conduction mechanism, (2018).
- [29] Y. Zhang, Y. Duan, J. Liu, G. Ma, M. Huang, Wormlike acid-doped polyaniline: controllable electrical properties and theoretical investigation, *J. Phys. Chem. C.* 122 (2018) 2032–2040.
- [30] Y. Long, Z. Chen, N. Wang, J. Li, M. Wan, Electronic transport in pani-csa/pani-dbsa polyblends, *Phys. B Condens. Matter.* 344 (2004) 82–87.
- [31] M.O. Ansari, F. Mohammad, Thermal stability, electrical conductivity and ammonia sensing studies on p-toluenesulfonic acid doped polyaniline: titanium dioxide (pTSA/Pani: TiO<sub>2</sub>) nanocomposites, *Sensors Actuators B Chem.* 157 (2011) 122–129.
- [32] M.-Y. Hua, G.-W. Hwang, Y.-H. Chuang, S.-A. Chen, R.-Y. Tsai, Soluble n-doped polyaniline: synthesis and characterization, *Macromolecules.* 33 (2000) 6235–6238.
- [33] P. Jiménez, E. Levillain, O. Alévêque, D. Guyomard, B. Lestriez, J. Gaubicher, Lithium n-Doped Polyaniline as a High-Performance Electroactive Material for Rechargeable Batteries, *Angew. Chemie Int. Ed.* 56 (2017) 1553–1556.
- [34] K. Luo, N. Shi, C. Sun, Thermal transition of electrochemically synthesized polyaniline, *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006) 2660–2664.
- [35] J. Yano, Y. Ota, A. Kitani, Electrochemical preparation of conductive poly (N-alkylaniline) s with long N-alkyl chains using appropriate dopant anions and organic solvents, *Mater. Lett.* 58 (2004) 1934–1937.
- [36] Y. Tian, X. Zhang, S. Dou, L. Zhang, H. Zhang, H. Lv, L. Wang, J. Zhao, Y. Li, A comprehensive study of electrochromic device with variable infrared emissivity based on polyaniline conducting polymer, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 170 (2017) 120–126.

- [37] M. Zhang, A. Nautiyal, H. Du, Z. Wei, X. Zhang, R. Wang, Electropolymerization of polyaniline as high-performance binder free electrodes for flexible supercapacitor, *Electrochim. Acta.* 376 (2021) 138037.
- [38] A. Yavuz, P. Yilmaz Erdogan, H. Zengin, The use of polyaniline films on flexible tape for supercapacitor applications, *Int. J. Energy Res.* 44 (2020) 11941–11955.
- [39] S. Bhadra, S. Chattopadhyay, N.K. Singha, D. Khastgir, Improvement of conductivity of electrochemically synthesized polyaniline, *J. Appl. Polym. Sci.* 108 (2008) 57–64.
- [40] W. Li, M. Wan, Porous polyaniline films with high conductivity, *Synth. Met.* 92 (1998) 121–126.
- [41] S. Bhandari, D. Khastgir, Synergistic effect of simultaneous dual doping in solvent-free mechanochemical synthesis of polyaniline supercapacitor comparable to the composites with multiwalled carbon nanotube, *Polymer (Guildf).* 81 (2015) 62–69.
- [42] T. Lindfors, C. Kvarnström, A. Ivaska, Raman and UV–vis spectroscopic study of polyaniline membranes containing a bulky cationic additive, *J. Electroanal. Chem.* 518 (2002) 131–138.
- [43] K.M. Molapo, P.M. Ntangili, R.F. Ajayi, G. Mbambisa, S.M. Mailu, N. Njomo, M. Masikini, P. Baker, E.I. Iwuoha, *Electronics of conjugated polymers (I): polyaniline*, (2012).
- [44] H. Valentová, J. Stejskal, Mechanical properties of polyaniline, *Synth. Met.* 160 (2010) 832–834. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.01.007>.
- [45] H. Valentová, J. Prokeš, J. Nedbal, J. Stejskal, Effect of compression pressure on mechanical and electrical properties of polyaniline pellets, *Chem. Pap.* 67 (2013) 1109–1112. <https://doi.org/10.2478/s11696-013-0360-6>.
- [46] O. Oka, O. Kiyohara, S. Morita, K. Yoshino, Electrical and mechanical properties of crosslinked polyanilines, *Synth. Met.* 55 (1993) 999–1004.
- [47] S. Bhandari, D. Khastgir, Synergistic effect of dopant combination and switchover in formation mechanism of polyaniline nanowire, *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015).
- [48] M.F. Aizamddin, N.C. Roslan, M.A. Kamarudin, S.N.I. Omar, M.F. Safian, M.I.A.

- Halim, M.M. Mahat, Study of conductivity and thermal properties of polyaniline doped with p-toluene sulfonic acid, *Malaysian J. Anal. Sci.* 24 (2020) 413–421.
- [49] A.G. Yavuz, A. Uygun, V.R. Bhethanabotla, Substituted polyaniline/chitosan composites: Synthesis and characterization, *Carbohydr. Polym.* 75 (2009) 448–453. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.08.005>.
- [50] K. Amano, H. Ishikawa, A. Kobayashi, M. Satoh, E. Hasegawa, Thermal stability of chemically synthesized polyaniline, *Synth. Met.* 62 (1994) 229–232.
- [51] M.G. Han, Y.J. Lee, S.W. Byun, S.S. Im, Physical properties and thermal transition of polyaniline film, *Synth. Met.* 124 (2001) 337–343.
- [52] N. Chandrakanthi, M.A. Careem, Thermal stability of polyaniline, *Polym. Bull.* 44 (2000) 101–108.
- [53] Y.K. Choi, H.J. Kim, S.R. Kim, Y.M. Cho, D.J. Ahn, Enhanced thermal stability of polyaniline with polymerizable dopants, *Macromolecules.* 50 (2017) 3164–3170.
- [54] G. Ćirić-Marjanović, Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications, *Synth. Met.* 177 (2013) 1–47.
- [55] J. Stejskal, M. Trchova, Aniline oligomers versus polyaniline, *Polym. Int.* 61 (2012) 240–251.
- [56] P.K. Prabhakar, S. Raj, P.R. Anuradha, S.N. Sawant, M. Doble, Biocompatibility studies on polyaniline and polyaniline–silver nanoparticle coated polyurethane composite, *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 86 (2011) 146–153.
- [57] M. Beygisangchin, S. Abdul Rashid, S. Shafie, A.R. Sadrolhosseini, H.N. Lim, Preparations, Properties, and Applications of Polyaniline and Polyaniline Thin Films—A Review, *Polymers (Basel).* 13 (2021) 2003. <https://doi.org/10.3390/polym13122003>.
- [58] B. Qiu, J. Wang, Z. Li, X. Wang, X. Li, Influence of acidity and oxidant concentration on the nanostructures and electrochemical performance of polyaniline during fast microwave-assisted chemical polymerization, *Polymers (Basel).* 12 (2020) 310.
- [59] T.J. Jayeoye, F.N. Eze, S. Singh, O.O. Olatunde, S. Benjakul, T. Rujiralai, Synthesis of

- gold nanoparticles/polyaniline boronic acid/sodium alginate aqueous nanocomposite based on chemical oxidative polymerization for biological applications, *Int. J. Biol. Macromol.* 179 (2021) 196–205.
- [60] N.K. Jangid, S. Jadoun, N. Kaur, A review on high-throughput synthesis, deposition of thin films and properties of polyaniline, *Eur. Polym. J.* 125 (2020) 109485.
- [61] D. Geethalakshmi, N. Muthukumarasamy, R. Balasundaraprabhu, Measurement on the structural, morphological, electrical and optical properties of PANI-CSA nanofilms, *Measurement*. 92 (2016) 446–452.
- [62] D.M. Mohilner, R.N. Adams, W.J. Argersinger, Investigation of the kinetics and mechanism of the anodic oxidation of aniline in aqueous sulfuric acid solution at a platinum electrode, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 3618–3622.
- [63] M. Aldissi, *Intrinsically conducting polymers: an emerging technology*, Springer Science & Business Media, 2013.
- [64] F. Wolfart, D.P. Dubal, M. Vidotti, R. Holze, P. Gómez-Romero, Electrochemical supercapacitive properties of polypyrrole thin films: influence of the electropolymerization methods, *J. Solid State Electrochem.* 20 (2016) 901–910.
- [65] K.Y. Yasoda, S. Kumar, M.S. Kumar, K. Ghosh, S.K. Batabyal, Fabrication of MnS/GO/PANI nanocomposites on a highly conducting graphite electrode for supercapacitor application, *Mater. Today Chem.* 19 (2021) 100394.
- [66] Z. Tang, J. Wu, M. Zheng, Q. Tang, Q. Liu, J. Lin, J. Wang, High efficient PANI/Pt nanofiber counter electrode used in dye-sensitized solar cell, *RSC Adv.* 2 (2012) 4062–4064.
- [67] M. Gicevicius, R. Celiesiute, J. Kucinski, A. Ramanaviciene, G. Bagdziunas, A. Ramanavicius, Analytical evaluation of optical pH-sensitivity of polyaniline layer electrochemically deposited on ITO electrode, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) H903.
- [68] N. Chauhan, J. Narang, C.S. Pundir, Fabrication of multiwalled carbon nanotubes/polyaniline modified Au electrode for ascorbic acid determination, *Analyst*. 136 (2011) 1938–1945.

- [69] A.A. Al-Owais, I.S. El-Hallag, Voltammetric and chronoamperometric studies of aniline electropolymerization in different aqueous sulfuric acid solutions, *Polym. Bull.* 76 (2019) 4571–4584.
- [70] S. El Aggadi, N. Loudiyi, A. Chadil, Z. El Abbassi, A. El Hourch, Electropolymerization of aniline monomer and effects of synthesis conditions on the characteristics of synthesized polyaniline thin films, *Mediterr. J. Chem.* 10 (2020) 138–145.
- [71] A. Mirmohseni, M. Rastgar, A. Olad, PANI□chitosan□TiO<sub>2</sub> ternary nanocomposite and its effectiveness on antibacterial and antistatic behavior of epoxy coating, *J. Appl. Polym. Sci.* 136 (2019) 47629.
- [72] Z. Wang, J.-J. Han, N. Zhang, D.-D. Sun, T. Han, Synthesis of polyaniline/graphene composite and its application in zinc-rechargeable batteries, *J. Solid State Electrochem.* 23 (2019) 3373–3382.
- [73] S. Zhang, G. Sun, Y. He, R. Fu, Y. Gu, S. Chen, Preparation, characterization, and electrochromic properties of nanocellulose-based polyaniline nanocomposite films, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 16426–16434.
- [74] P. Zarrintaj, H. Vahabi, M.R. Saeb, M. Mozafari, Application of polyaniline and its derivatives, in: *Fundam. Emerg. Appl. Polyaniline*, Elsevier, 2019: pp. 259–272.
- [75] D.W. Johnson, B.P. Dobson, K.S. Coleman, A manufacturing perspective on graphene dispersions, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 20 (2015) 367–382. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2015.11.004>.
- [76] P.R. Wallace, The band theory of graphite, *Phys. Rev.* 71 (1947) 622.
- [77] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V Dubonos, I. V Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* (80-. ). 306 (2004) 666–669.
- [78] G. Yang, L. Li, W.B. Lee, M.C. Ng, Structure of graphene and its disorders: a review, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 19 (2018) 613–648.
- [79] B.C. Brodie, XIII. On the atomic weight of graphite, *Philos. Trans. R. Soc. London.*

- (1859) 249–259.
- [80] H. Kim, A.A. Abdala, C.W. Macosko, Graphene/polymer nanocomposites, *Macromolecules*. 43 (2010) 6515–6530.
- [81] A.C. Reynosa-Martínez, G.N. Tovar, W.R. Gallegos, H. Rodríguez-Meléndez, R. Torres-Cadena, G. Mondragón-Solórzano, J. Barroso-Flores, M.A. Alvarez-Lemus, V.G. Montalvo, E. López-Honorato, Effect of the degree of oxidation of graphene oxide on As (III) adsorption, *J. Hazard. Mater.* 384 (2020) 121440.
- [82] T. Kuila, S. Bose, A.K. Mishra, P. Khanra, N.H. Kim, J.H. Lee, Chemical functionalization of graphene and its applications, *Prog. Mater. Sci.* 57 (2012) 1061–1105.
- [83] T.P.D. Shareena, D. McShan, A.K. Dasmahapatra, P.B. Tchounwou, A review on graphene-based nanomaterials in biomedical applications and risks in environment and health, *Nano-Micro Lett.* 10 (2018) 1–34.
- [84] B. Zhang, Y. Wang, G. Zhai, Biomedical applications of the graphene-based materials, *Mater. Sci. Eng. C*. 61 (2016) 953–964.
- [85] Y. Zhong, Z. Zhen, H. Zhu, Graphene: Fundamental research and potential applications, *FlatChem*. 4 (2017) 20–32.
- [86] K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer, Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *Solid State Commun.* 146 (2008) 351–355.
- [87] H. Wang, X. Zhang, H. Takamatsu, Ultraclean suspended monolayer graphene achieved by in situ current annealing, *Nanotechnology*. 28 (2016) 45706.
- [88] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, Superior thermal conductivity of single-layer graphene, *Nano Lett.* 8 (2008) 902–907.
- [89] R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, A.K. Geim, Fine structure constant defines visual transparency of graphene, *Science* (80-. ). 320 (2008) 1308.
- [90] E.I. Bîru, H. Iovu, Graphene nanocomposites studied by Raman spectroscopy, *Raman*



- Spectrosc. 179 (2018).
- [91] W. Huang, Graphene nanopapers, in: *Nanopapers*, Elsevier, 2018: pp. 27–58.
- [92] Z. Zhang, A. Fraser, S. Ye, G. Merle, J. Barralet, Top-down bottom-up graphene synthesis, *Nano Futur.* 3 (2019) 42003.
- [93] N. Kumar, R. Salehiyan, V. Chauke, O.J. Botlhoko, K. Setshedi, M. Scriba, M. Masukume, S.S. Ray, Top-down synthesis of graphene: A comprehensive review, *FlatChem.* (2021) 100224.
- [94] M. Buzaglo, E. Ruse, I. Levy, R. Nadiv, G. Reuveni, M. Shtein, O. Regev, Top-down, scalable graphene sheets production: it is all about the precipitate, *Chem. Mater.* 29 (2017) 9998–10006.
- [95] K. Thakur, B. Kandasubramanian, Graphene and graphene oxide-based composites for removal of organic pollutants: a review, *J. Chem. Eng. Data.* 64 (2019) 833–867.
- [96] J.M. Tour, Top-down versus bottom-up fabrication of graphene-based electronics, *Chem. Mater.* 26 (2014) 163–171.
- [97] B. Brodie, Note sur un nouveau procédé pour la purification et la désagrégation du graphite, *Ann. Chim. Phys.* 45 (1855) 351–353.
- [98] L. Staudenmaier, Verfahren zur darstellung der graphitsäure, *Berichte Der Dtsch. Chem. Gesellschaft.* 31 (1898) 1481–1487.
- [99] W.S. Hummers Jr, R.E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1339.
- [100] C. Zhao, S. Pei, J. Ma, Z. Song, H. Xia, X. Song, H. Qi, Y. Yang, Influence of graphene oxide nanosheets on the cotransport of cu-tetracycline multi-pollutants in saturated porous media, *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2020) 1–11.
- [101] T.E. Timofeeva, Z.I. Evseev, P. V Vinokurov, G.N. Alexandrov, S.A. Smagulova, The effect of temperature conditions during graphene oxide synthesis on humidity dependence of conductivity in thermally reduced graphene oxide, *J. Struct. Chem.* 59 (2018) 799–805.

- [102] L.G. Guex, B. Sacchi, K.F. Peuvot, R.L. Andersson, A.M. Pourrahimi, V. Ström, S. Farris, R.T. Olsson, Experimental review: chemical reduction of graphene oxide (GO) to reduced graphene oxide (rGO) by aqueous chemistry, *Nanoscale*. 9 (2017) 9562–9571.
- [103] Z. Khosroshahi, M. Kharaziha, F. Karimzadeh, A. Allafchian, Green reduction of graphene oxide by ascorbic acid, in: *AIP Conf. Proc.*, AIP Publishing LLC, 2018: p. 20009.
- [104] Z. Ismail, Green reduction of graphene oxide by plant extracts: a short review, *Ceram. Int.* 45 (2019) 23857–23868.
- [105] R. Muszynski, B. Seger, P. V Kamat, Decorating graphene sheets with gold nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*. 112 (2008) 5263–5266.
- [106] Y. Si, E.T. Samulski, Synthesis of water soluble graphene, *Nano Lett.* 8 (2008) 1679–1682.
- [107] W. Gao, L.B. Alemany, L. Ci, P.M. Ajayan, New insights into the structure and reduction of graphite oxide, *Nat. Chem.* 1 (2009) 403–408.
- [108] H. Shin, K.K. Kim, A. Benayad, S. Yoon, H.K. Park, I. Jung, M.H. Jin, H. Jeong, J.M. Kim, J. Choi, Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 1987–1992.
- [109] S.H. Huh, Thermal reduction of graphene oxide, *Phys. Appl. Graphene-Experiments*. 19 (2011) 73–90.
- [110] G.T.T. Le, J. Manyam, P. Opaprakasit, N. Chanlek, N. Grisdanurak, P. Sreearunothai, Divergent mechanisms for thermal reduction of graphene oxide and their highly different ion affinities, *Diam. Relat. Mater.* 89 (2018) 246–256.
- [111] X. Xie, Y. Zhou, K. Huang, Advances in microwave-assisted production of reduced graphene oxide, *Front. Chem.* 7 (2019) 355.
- [112] T.X. Tran, H. Choi, C.H. Che, J.H. Sul, I.G. Kim, S.-M. Lee, J.-H. Kim, J. Bin In, Laser-induced reduction of graphene oxide by intensity-modulated line beam for supercapacitor applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 10 (2018) 39777–39784.

- [113] T. Zou, B. Zhao, W. Xin, Y. Wang, B. Wang, X. Zheng, H. Xie, Z. Zhang, J. Yang, C. Guo, High-speed femtosecond laser plasmonic lithography and reduction of graphene oxide for anisotropic photoresponse, *Light Sci. Appl.* 9 (2020) 1–11.
- [114] C. Botas, P. Álvarez, P. Blanco, M. Granda, C. Blanco, R. Santamaría, L.J. Romasanta, R. Verdejo, M.A. López-Manchado, R. Menéndez, Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods, *Carbon N. Y.* 65 (2013) 156–164.
- [115] A.E.F. Oliveira, G.B. Braga, C.R.T. Tarley, A.C. Pereira, Thermally reduced graphene oxide: synthesis, studies and characterization, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 12005–12015.
- [116] S. Eigler, C. Dotzer, A. Hirsch, M. Enzelberger, P. Müller, Formation and decomposition of CO<sub>2</sub> intercalated graphene oxide, *Chem. Mater.* 24 (2012) 1276–1282.
- [117] C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, M.D. Gutiérrez, F. Rodríguez-Reinoso, R. Menéndez, Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide, *Carbon N. Y.* 52 (2013) 476–485.
- [118] Q. Wang, J. Zhang, Y. Xu, Y. Wang, L. Wu, X. Weng, C. You, J. Feng, A one-step electrochemically reduced graphene oxide based sensor for sensitive voltammetric determination of furfural in milk products, *Anal. Methods.* 13 (2021) 56–63.
- [119] F. Liu, C. Wang, X. Sui, M.A. Riaz, M. Xu, L. Wei, Y. Chen, Synthesis of graphene materials by electrochemical exfoliation: Recent progress and future potential, *Carbon Energy.* 1 (2019) 173–199.
- [120] S.Y. Toh, K.S. Loh, S.K. Kamarudin, W.R.W. Daud, Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: synthesis and characterisation, *Chem. Eng. J.* 251 (2014) 422–434.
- [121] Q. Ma, X. Gao, X. Bi, Q. Han, L. Tu, Y. Yang, Y. Shen, M. Wang, Dissolution and deacetylation of chitin in ionic liquid tetrabutylammonium hydroxide and its cascade reaction in enzyme treatment for chitin recycling, *Carbohydr. Polym.* 230 (2020) 115605.

- [122] S. Kalia, *Biodegradable green composites*, John Wiley & Sons, 2016.
- [123] S. Bensalem, B. Hamdi, S. Del Confetto, M. Iguer-Ouada, A. Chamayou, H. Balard, R. Calvet, Characterization of chitosan/montmorillonite bionanocomposites by inverse gas chromatography, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 516 (2017) 336–344.
- [124] X. Qu, A. Wirsén, A.-C. Albertsson, Novel pH-sensitive chitosan hydrogels: swelling behavior and states of water, *Polymer (Guildf)*. 41 (2000) 4589–4598.
- [125] B. dos Santos Rodrigues, S. Lakkadwala, D. Sharma, J. Singh, Chitosan for gene, DNA vaccines, and drug delivery, in: *Mater. Biomed. Eng.*, Elsevier, 2019: pp. 515–550.
- [126] A. Homez-Jara, L.D. Daza, D.M. Aguirre, J.A. Muñoz, J.F. Solanilla, H.A. Váquiro, Characterization of chitosan edible films obtained with various polymer concentrations and drying temperatures, *Int. J. Biol. Macromol.* 113 (2018) 1233–1240.
- [127] J.M. Nieto, C. Peniche-Covas, G. Padro, Characterization of chitosan by pyrolysis-mass spectrometry, thermal analysis and differential scanning calorimetry, *Thermochim. Acta.* 176 (1991) 63–68.
- [128] S.F. Wang, L. Shen, Y.J. Tong, L. Chen, I.Y. Phang, P.Q. Lim, T.X. Liu, Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: preparation and characterization, *Polym. Degrad. Stab.* 90 (2005) 123–131.
- [129] D.E. Azofeifa, H.J. Arguedas, W.E. Vargas, Optical properties of chitin and chitosan biopolymers with application to structural color analysis, *Opt. Mater. (Amst)*. 35 (2012) 175–183.
- [130] A. Mironenko, E. Modin, A. Sergeev, S. Voznesenskiy, S. Bratskaya, Fabrication and optical properties of chitosan/Ag nanoparticles thin film composites, *Chem. Eng. J.* 244 (2014) 457–463.
- [131] M. Pakizeh, A. Moradi, T. Ghassemi, Chemical extraction and modification of chitin and chitosan from shrimp shells, *Eur. Polym. J.* 159 (2021) 110709.
- [132] M.S.J. Khan, T. Kamal, F. Ali, A.M. Asiri, S.B. Khan, Chitosan-coated polyurethane

- sponge supported metal nanoparticles for catalytic reduction of organic pollutants, *Int. J. Biol. Macromol.* 132 (2019) 772–783.
- [133] S.A. Marand, H. Almasi, N.A. Marand, Chitosan-based nanocomposite films incorporated with NiO nanoparticles: Physicochemical, photocatalytic and antimicrobial properties, *Int. J. Biol. Macromol.* 190 (2021) 667–678.
- [134] S.M. Joseph, S. Krishnamoorthy, R. Paranthaman, J.A. Moses, C. Anandharamakrishnan, A review on source-specific chemistry, functionality, and applications of chitin and chitosan, *Carbohydr. Polym. Technol. Appl.* 2 (2021) 100036.
- [135] M.E. Abd El-Hack, M.T. El-Saadony, M.E. Shafi, N.M. Zaberemawi, M. Arif, G.E. Batiha, A.F. Khafaga, Y.M. Abd El-Hakim, A.A. Al-Sagheer, Antimicrobial and antioxidant properties of chitosan and its derivatives and their applications: A review, *Int. J. Biol. Macromol.* 164 (2020) 2726–2744.
- [136] B.R. Rizeq, N.N. Younes, K. Rasool, G.K. Nasrallah, Synthesis, bioapplications, and toxicity evaluation of chitosan-based nanoparticles, *Int. J. Mol. Sci.* 20 (2019) 5776.
- [137] S. Alfei, A.M. Schito, Positively charged polymers as promising devices against multidrug resistant gram-negative bacteria: A Review, *Polymers (Basel)*. 12 (2020) 1195.

# **Chapitre II. Dispositifs et techniques expérimentaux**

Dans ce chapitre, nous décrirons les conditions expérimentales et les techniques de caractérisation utilisées pour ce travail de thèse, tel que les produits chimiques utilisés, les électrodes, cellule et instrumentation utilisées avec les protocoles de synthèses. Ainsi, les méthodes de dépôts tel que les techniques électrochimiques et enfin les méthodes et les techniques de caractérisation utilisées.

## II.1 Produits chimiques et l'instrumentation utilisés

Toutes les solutions aqueuses et réactions sont effectuées avec l'eau distillée (DI). L'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 96%) a été utilisé à la fois dans l'électropolymérisation de l'aniline et dans la synthèse d'oxyde de graphène. Le graphite (G) (size < 150  $\mu\text{m}$ ), l'aniline ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ) (99 %), l'acide chlorhydrique (HCl) (37%), l'hydroxyde de sodium (NaOH), l'acétone ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ), et l'éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) ont été utilisés dans la synthèse des films PANI, PANI/GO et PANI/rGO. Le permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) et le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (30%) ont été utilisés pour l'oxydation du graphite, et l'hydrazine ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) (60%) pour la réduction chimique de l'oxyde de graphène (GO). L'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) (99 %) a été utilisé pour la dissolution du chitosane (CHS). Tous ces produits chimiques ont été achetés chez Sigma-Aldrich.

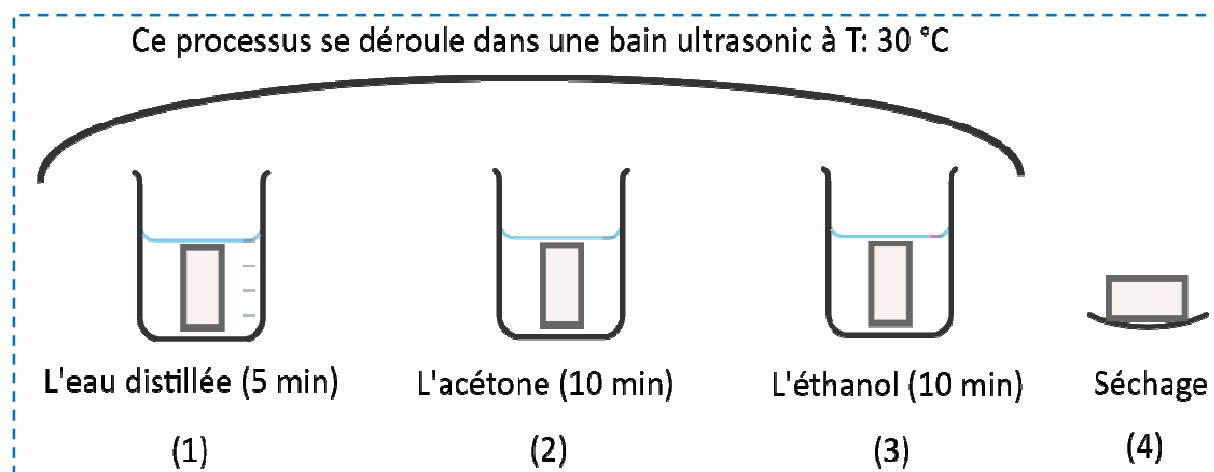
La solution tampon (la solution tampon phosphate PBS.) a été utilisée pour réduire l'oxyde de graphène (GO) en oxyde de graphène réduit (rGO) électrochimiquement, où cette solution a été préparée au niveau du laboratoire.

Pour préparer une solution de PBS, 9,47 g de di-sodium hydrogénophosphate ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) dans 122 ml avec 9,08 g de di-hydrogénophosphate de potassium ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) dans 78 ml sont mélangés et complétés par l'eau distillée à 1 litre pour obtenir une solution tampon (pH = 7). Une solution de KCl (0,1M) a également été préparée pour être utilisée dans le processus de performances photoélectrochimiques des films.

### II.1.1 Élaboration de surface du substrat

Tous les films minces ont été déposés par les techniques chimiques et électrochimiques sur des substrats en verre à base d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) ( $R = 30 \Omega/\text{Sq}$ , épaisseur = 1  $\mu\text{m}$ ). Ces substrats de verres revêtus ont été achetés chez Solems (France).

Ces substrats doivent être exempts d'imperfections de surface, notamment de rayures et de défauts de planéité. Avant de commencer tous les expérimentaux d'utilisation avec ces substrats, tous les substrats doivent subir un prétraitement de nettoyage spécifique selon les étapes suivantes:



**Figure II.1:** *Prétraitement des substrats d'ITO.*

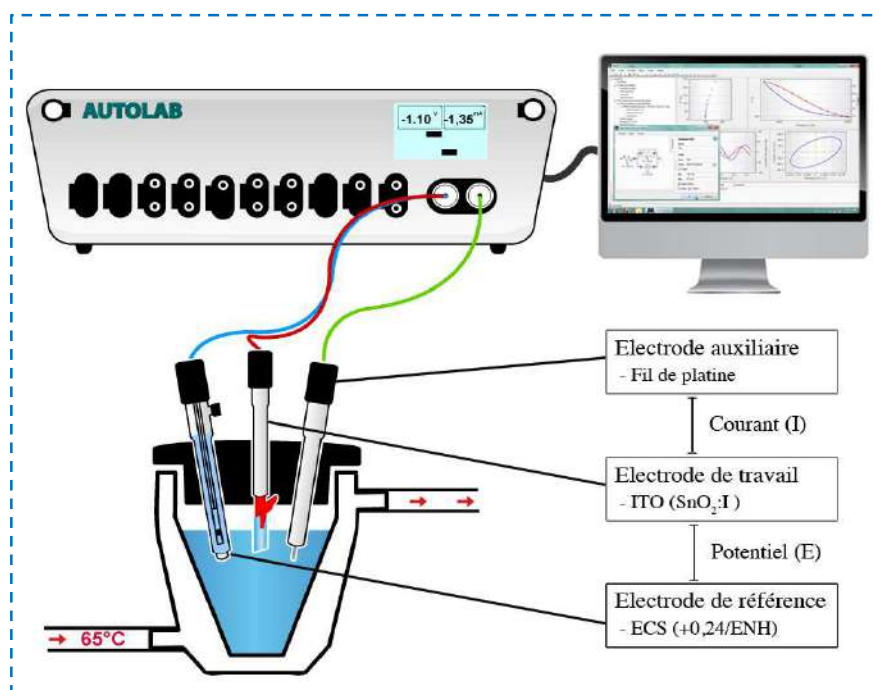
- l'immersion de substrat (10 mm x 10 mm x 1 µm) soigneusement dans l'eau distillée sous ultrasons pendant 5 minutes à une température de 30°C, rinçage à l'eau distillée.
- l'immersion dans l'acétone dans un bain à ultrasons pendant 10 minutes à une température de 30°C, puis rinçage à l'eau distillée.
- l'immersion dans l'éthanol pendant 10 minutes à une température de 30°C, pour éliminer les traces de graisse et les impuretés en suspension à la surface du substrat, puis rinçage à l'eau distillée.
- enfin, séchage à l'air libre à température ambiante en dernière étape.

### II.1.2 L'instrumentation utilisée

Les mesures électrochimiques ont été faites avec un potentiostat/galvanostat Autolab PGSTAT 204 à température ambiante, piloté par un ordinateur qui enregistre les données avec un logiciel NOVA 2.1, permettant l'exploitation des résultats de cette étude. La cellule et les électrodes sont reliées directement à l'appareil.

La cellule électrochimique est en verre PYREX et d'un couvercle en verre à 05 orifices permettant le passage des électrodes. Cette cellule d'une capacité de 100 ml contenant l'électrolyte dans lequel plonge les trois électrodes utilisées : électrode de travail (ET), électrode auxiliaire (CE) et électrode de référence (ER) comme illustrées dans la [figure II.1](#).





**Figure II.2:** Représentation schématique du dispositif expérimental de potentiostat/galvanostat Autolab PGSTAT 204[1].

Les électrodes utilisées sont :

- L'électrode de référence (ER) est une électrode au calomel saturé par KCl (ECS).
- L'électrode auxiliaire (parfois aussi, appelée contre électrode) est une électrode de platine (Pt) pure à 99% de  $1 \text{ cm}^2$  de surface, qui assure le passage du courant dans le circuit électrique et sa mesure.
- L'électrode de travail (ET) : nous avons choisi un verre semi-conducteur (de type n) transparent comme électrode de travail (ITO : Indium Tin Oxide) avec une surface de  $1 \text{ cm}^2$ . La face conductrice de cette électrode de travail est constituée de l'oxyde d'étain et de l'oxyde d'indium ( $\text{SnO}_2\cdot\text{In}$ ), elle transmet environ 80% de la lumière dans le domaine visible. C'est une électrode optiquement transparente.

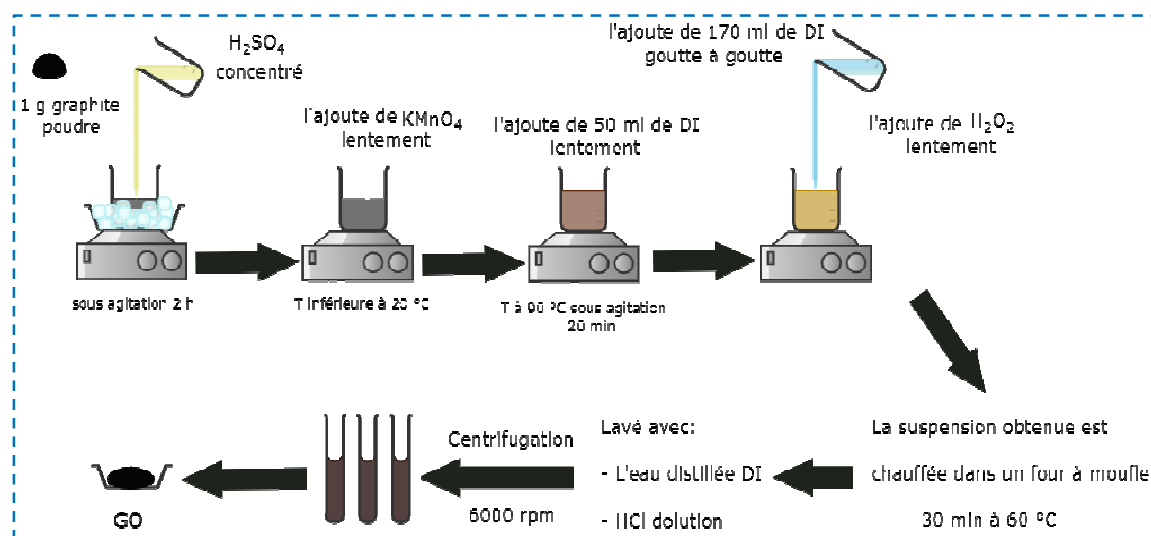
## II.2 Protocoles de synthèse

### II.2.1 Synthèse et purification du GO et du rGO par réduction chimique

L'oxyde de graphène (GO) a été initialement préparé par la méthode Hummer modifiée[2]. Par la suite, l'oxyde de graphène réduit (rGO) ayant peu de graphène en couche

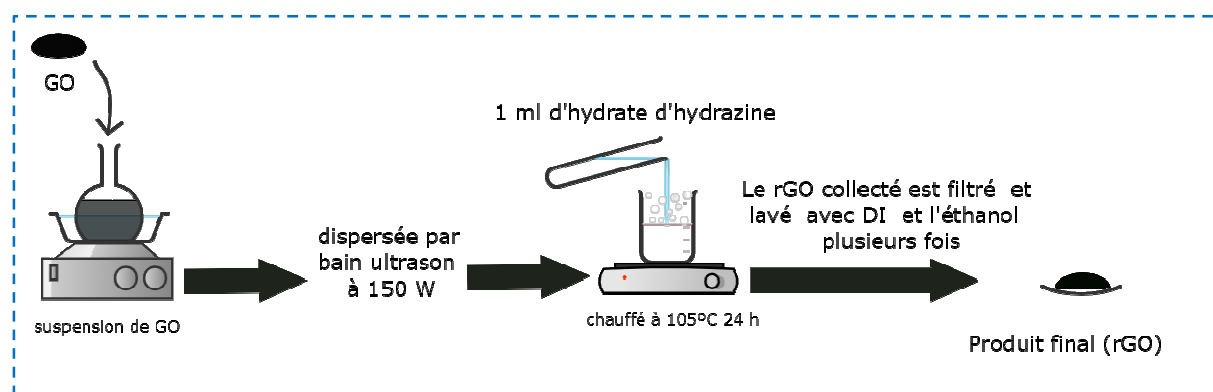
est extrait de GO par réduction chimique. Les schémas de synthèse d'oxyde de graphène (GO) et d'oxyde de graphène réduit (rGO) est illustré à la [figure II.3](#) et [II.4](#) respectivement.

Un mélange de 1 g de graphite (G) avec 24 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré a été préparé sous agitation pendant 2 heures en présence d'un bain de glace. Sous une forte agitation, le  $\text{KMnO}_4$  est ajouté doucement pour garder une température de suspension inférieure à  $20^\circ\text{C}$ , ensuite, le mélange a été transféré dans un bain à  $40^\circ\text{C}$  avec une agitation forte pendant 30 min. À  $90^\circ\text{C}$ , 50 ml de l'eau distillée a été ajoutée lentement tout en agitant pendant 20 min. La couleur change au brun foncé, ce qui indique la formation de GO. Un autre volume de 170 ml de l'eau distillée est ajouté goutte à goutte, suivi de l'ajout lent de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (10 ml, 30 %), qui s'accompagne d'un changement de couleur du noir-brun au jaune. La suspension obtenue est chauffée dans un four à moufle pendant 30 min à  $60^\circ\text{C}$  puis laissée refroidir une nuit à l'air libre. Enfin, le précipité GO collecté est lavé plusieurs fois avec l'eau distillée et une solution aqueuse d' $\text{HCl}$  afin d'éliminer les ions et les autres impuretés de la suspension, puis le solide obtenu est dispersé dans 200 ml d'eau. La dispersion est dialysée (en utilisant des membranes à dialyse cut-off  $6000\text{--}8000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) intensivement pour éliminer l'acide et les ions métalliques résiduels pendant 1 semaine. La suspension du GO obtenue est diluée en ajoutant 400 ml d'eau distillée, et laissée sous agitation toute la nuit puis dispersée sous ultrasons pendant 1 heures, puis placée à centrifugé à 6000 rpm pendant 30 min dans le but d'éliminer les particules non exfoliées.



**Figure II.3:** Schéma de principe montrant les étapes de synthèse de GO.

Après la synthèse de GO, rGO est obtenu par la réduction chimique avec l'hydrazine (dans cette partie, rGO a été obtenu par réduction chimique, alors qu'il est également obtenu par réduction électrochimique, comme nous le mentionnerons dans le protocole de synthèse des films minces.). La procédure de réduction d'OG consiste à mettre en suspension 100 mg d'OG dans un ballon de 250 ml équipé d'un réfrigérant avec 100 ml d'eau distillée. Cette suspension est dispersée par sonication en utilisant un bain ultrason à 150 W jusqu'à ce qu'elle devienne transparente et sans particules visibles dans la solution. Ensuite, un volume de 1 ml d'hydrate d'hydrazine (l'hydrate d'hydrazine a été utilisé comme agent réducteur) est ajouté à la solution et le mélange est chauffé à 105°C pendant 24 h. Un précipité solide noir d'OG réduit se forme progressivement appelée poudre d'oxyde de graphène réduit (rGO). Le rGO est filtré et lavé abondamment avec de l'eau distillée et de l'éthanol.



**Figure II.4:** Schéma de principe montrant les étapes de synthèse de rGO.

## II.2.2 Synthèse et préparation duchitosane (CHS)

Le chitosane sous forme solide à partir d'une source animale marine nous a été fourni par Dr. Ben Salem[3], qui l'a synthétisé au laboratoire *Protection des Ecosystèmes en Zones Arides et Semi Arides, 30000 Ouargla, Algeria*, où il a mentionné la méthode de synthèse dans sa thèse doctorale sous le titre (Préparation et caractérisation des biocomposites à partir des biopolymères d'origine marine et des argiles alumino-silicatés : application à la dépollution des eaux).

La solution de chitosane a été préparée en dissolvant 2 g de CHS dans une solution d'acide acétique 0,5M de concentration à 40 °C pendant 24 h.

### II.2.3 Synthèse et préparation des films minces

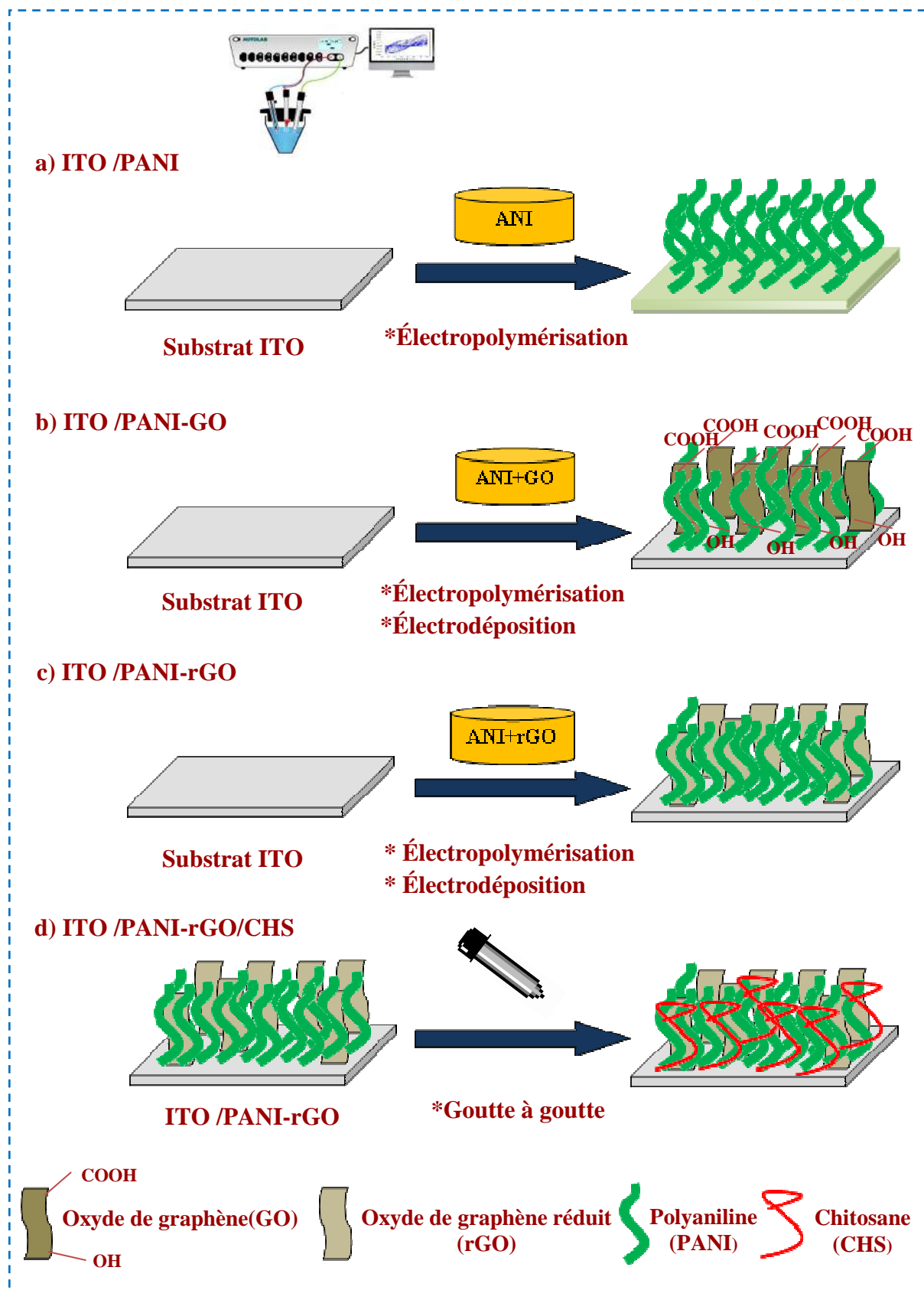
La synthèse des films ITO/PANI, ITO/PANI/GO, ITO/PANI/rGO et ITO/PANI/rGO/CHS a été réalisée selon le protocole illustré dans la [figure II.5](#).

Les films PANI sont formés sur des substrats d'ITO comme le montre à la [figure II.5 \(a\)](#) par l'électropolymérisation de l'aniline dans une solution contenant l'aniline dissoute dans l'acide sulfurique en utilisant la technique de voltammétrie cyclique en balayant plusieurs fois, en appliquant un potentiel spécifié par rapport à la référence SCE à une vitesse de balayage spécifiée. Après la formation du film PANI sur la surface du substrat ITO, le film obtenu est doucement rincé avec l'eau distillée pour éliminer l'acide sulfurique restant et séché pendant 12 h.

Avec la même manière, les films PANI/GO et PANI/rGO sont formés sur des substrats ITO comme le montre à la [figure II.5 \(b\)](#) et [\(c\)](#) par l'électropolymérisation/l'électrodeposition dans une solution contenant l'aniline dissoute dans l'acide sulfurique et l'oxyde de graphène ou d'oxyde de graphène réduit, en utilisant la technique de voltammétrie cyclique en balayant plusieurs fois et en appliquant des potentiels spécifiques par rapport à la référence SCE. Après la formation de ces films minces, ils sont doucement rincés à l'eau distillée pour éliminer l'acide sulfurique résiduel et laissés sécher pendant 12 h.

Les films minces ITO/PANI/rGO/CHS sont préparés par la méthode des gouttes (Dropwise) comme le montre à la [figure II.5 \(d\)](#), où le film de chitosane a été formé au-dessus de l'électrode ITO/PANI/rGO. La surface spécifique du rGO et PANI aide l'intégration des particules de chitosane à l'intérieur du composite PANI/rGO.

**NB:** ces expériences ont été répétées plusieurs fois sur plusieurs substrats avec des différents potentiels appliqués et vitesses de balayages.



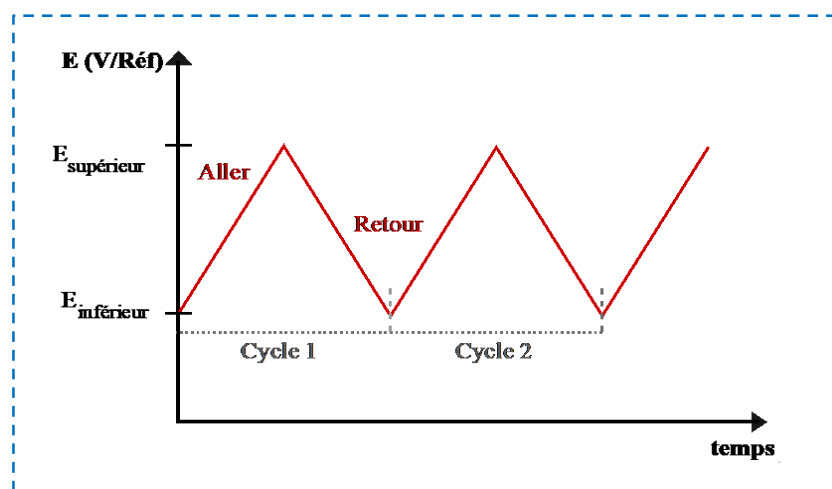
**Figure II.5:** Illustration schématique du processus d'élaboration des films minces (a) ITO/PANI, (b) ITO/PANI-GO, (c) ITO/PANI-rGO et (d) ITO/PANI-rGO/CHS.

## II.3 Méthode de caractérisation

### II.3.1 Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique (CV) est l'une des méthodes d'électroanalyses les plus utilisées pour étudier les espèces électroactives et leurs réactions électrochimiques. Le CV peut être utilisé pour analyser des solides, des polymères, des systèmes liquide/liquide, des systèmes biologiques et les solutions liquides les plus courantes.

Cette technique consiste à faire varier le potentiel (pris par rapport à une référence) entre deux valeurs avec une certaine vitesse de balayage (en  $V \cdot s^{-1}$ ), lors d'un balayage aller et d'un balayage retour (figure II.6) soit un cycle, et de mesurer l'évolution du courant lors de ces balayages (un cycle ou plusieurs cycles). L'étude des courbes intensité-potentiel enregistrées, appelées communément voltammogrammes cycliques, rend compte des caractéristiques du système étudié (La voltammétrie cyclique est la méthode prédominante utilisée dans cette thèse).



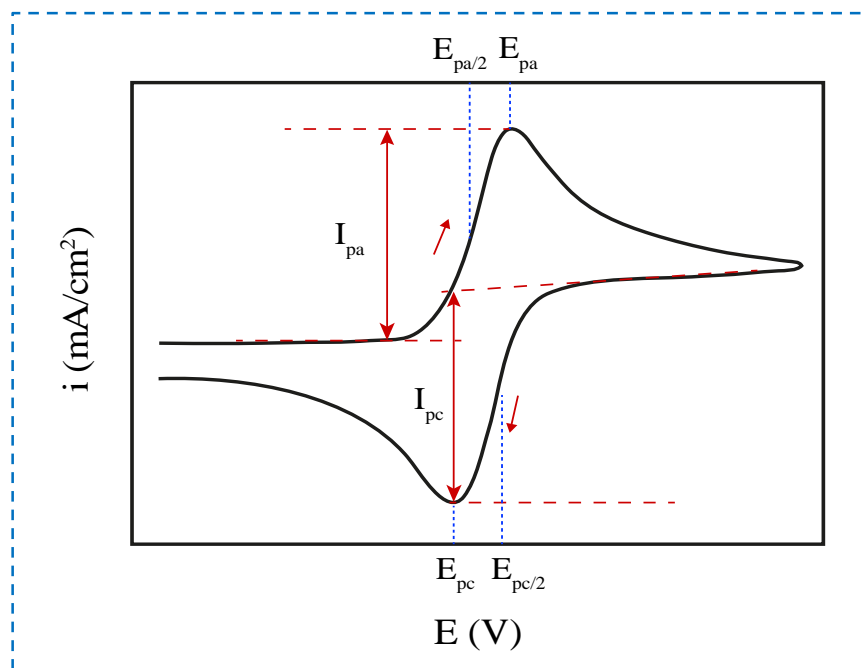
**Figure II.6:** Variation du potentiel en fonction du temps entre deux valeurs limites à une certaine vitesse de balayage[1].

L'allure générale de la courbe voltammétrie, ainsi que ces principales grandeurs sont représentées sur la figure II.7[1]. Ces grandeurs sont :

$I_{pa}$ ,  $I_{pc}$ : Courants de pic anodique et cathodique.

$E_{pa}$ ,  $E_{pc}$ : Potentiels de pic anodique et cathodique.

$E_{pa/2}$ ,  $E_{pc/2}$ : Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques.



**Figure II.7:** Allure générale d'une courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.

### II.3.2 Chronoampérométrie

La chronoampérométrie (CA) est une technique électrochimique qui consiste à imposer un potentiel constant à l'électrode de travail et le courant résultant des processus faradiques se produisant au niveau de l'électrode est surveillé en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt capital dans le cas des processus avec formation de nouvelles phases sur l'électrode ; elle permet alors de mettre en évidence les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline du dépôt[4][5]. L'équation de Cottrell(II.1) décrit les décroissances du courant avec le temps, à une électrode plane dans le cas de système rapide contrôlé par la diffusion.

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

Avec :

I : La densité du courant appliquée ( $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ).

z : Le nombre d'électrons impliqués dans la réaction.

F : La constante de Faraday ( $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

A : la surface ( $\text{cm}^2$ ).

C : La concentration ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ).

D : Le Coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ).

t : Le temps (s).

Lors de l'électrodéposition des couches minces, il existe deux modes de nucléation : la nucléation bidimensionnelle (2D) et la nucléation tridimensionnelle (3D). Pour chaque mode de nucléation, deux types peuvent être distingués :

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

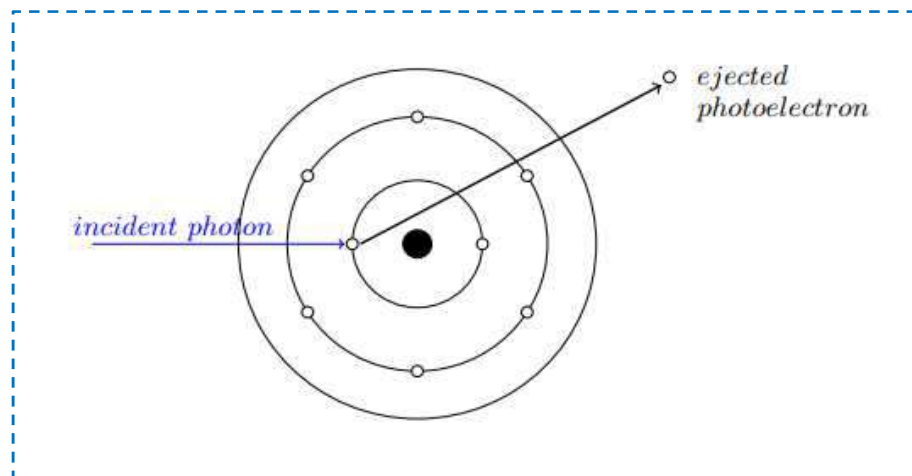
### II.3.3 Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS), également appelée spectroscopie électronique pour l'analyse chimique (ESCA), permet l'identification et la quantification des éléments de surface (de Li à U) dans les 10 nm supérieurs par évaluation des énergies de liaison caractéristiques[6]. Il permet également de révéler l'environnement chimique où l'élément respectif existe. De plus, il est facile à manipuler et la préparation des échantillons est minimale[7].

L'analyse est réalisée en irradiant un solide avec des rayons X doux monochromatiques et en analysant les photoélectrons éjectés. Pour la source de rayons X, Mg  $K\alpha$  ou Al  $K\alpha$  sont utilisés. Les photoélectrons sont produits lorsqu'un électron initialement lié à un atome est éjecté par un photon et ils possèdent une énergie cinétique (KE) donnée par l'équation (II.2) (voir figure II.8).

$$\text{KE} = h\nu - \text{BE} - \varphi_s \text{ (II. 2)}$$





**Figure II.8:** Principe de génération des photoélectrons.

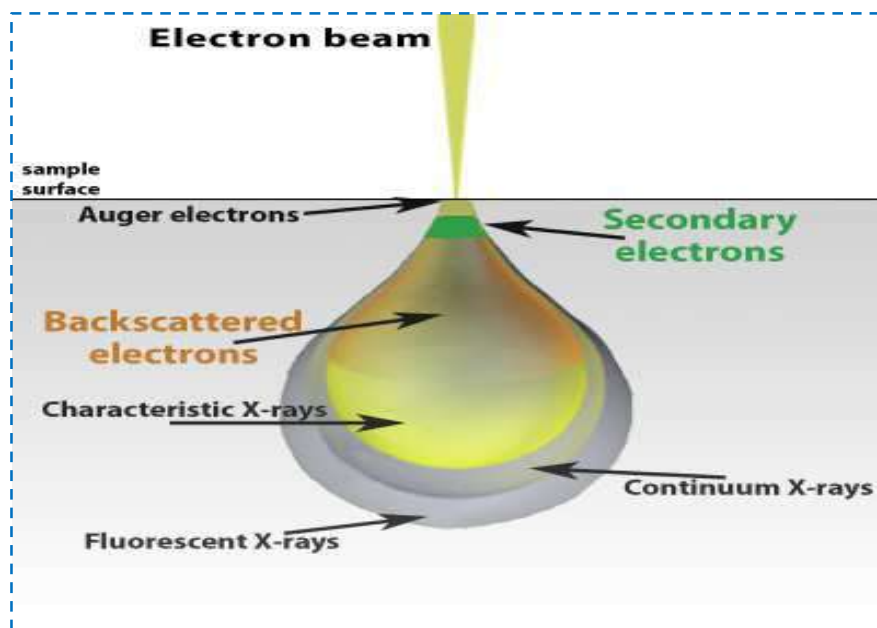
Où l'énergie du photon X est  $h\nu$ , l'énergie de liaison de l'orbitale atomique d'où provient l'électron est BE et la fonction de travail du spectromètre  $\phi_s$ . XPS est une technique sensible à la surface car seuls les électrons générés près de la surface s'échappent et sont détectés. L'énergie de liaison d'un élément est unique, et permet au XPS d'identifier et mesurer les concentrations des éléments dans la surface. De plus, l'état chimique du matériau est déterminé par les variations de l'énergie élémentaire de liaison. Des informations supplémentaires peuvent être fournies par les électrons Auger qui sont également émis lors du processus photoélectrique.

Ainsi que, XPS peut être utilisé pour le profilage de profondeur lorsqu'un canon à ions Ar est combiné à un processus de pulvérisation contrôlée. L'échantillon est analysé tel qu'il est livré, puis il suit plusieurs étapes de gravure ionique  $Ar^+$  et d'acquisitions successives de données XPS [8]. Afin d'analyser nos couches minces de PANI, PANI/GO et PANI/rGO, les mesures de spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Thermo Scientific Kratos Axis Ultra avec un rayonnement  $Al\ K\alpha$  monochromatique ( $h\nu = 1486,6\text{ eV}$ ) dans le laboratoire FILAB, France.

### II.3.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) produit des images à haute résolution de la surface d'échantillon dans un vide poussé [9], et il est utilisée pour imager la surface de l'échantillon très précisément allant de 0,4 nm à 10 nm [10]. Les échantillons doivent être propres, secs et conducteurs. Son principe repose sur l'analyse des électrons secondaires ou

rétrodiffusés émis sous l'impact d'un faisceau focalisé d'électrons. Le faisceau d'électrons focalisé est produit au sommet d'une colonne et est accéléré par la combinaison de lentilles et d'ouvertures. Ces électrons qui irradient la surface d'un échantillon pénètrent dans le matériau et affectent un volume appelé "poire de diffusion" (figure II.9). Les photons réémis sont remplacés par tout un spectre de particules ou rayonnements : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger ou rayons X. Ces différentes particules ou rayonnements apportent différents types d'informations sur la matière dont est constitué l'échantillon.



**Figure II.9:** Représentation schématique d'une interaction de faisceau d'électrons.

Le MEB est essentiellement composé d'un canon à électrons, d'une colonne électronique dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'un platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs permettant d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. En outre, l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide.

La morphologie des films minces en vue plane a été obtenue par un microscope électronique à balayage à émission de champ réalisé sur l'appareil JEOL JSM 7600F (laboratoire FILAB, France). La tension d'accélération est 15 kV.

### II.3.5 Diffraction des rayons X (DRX)

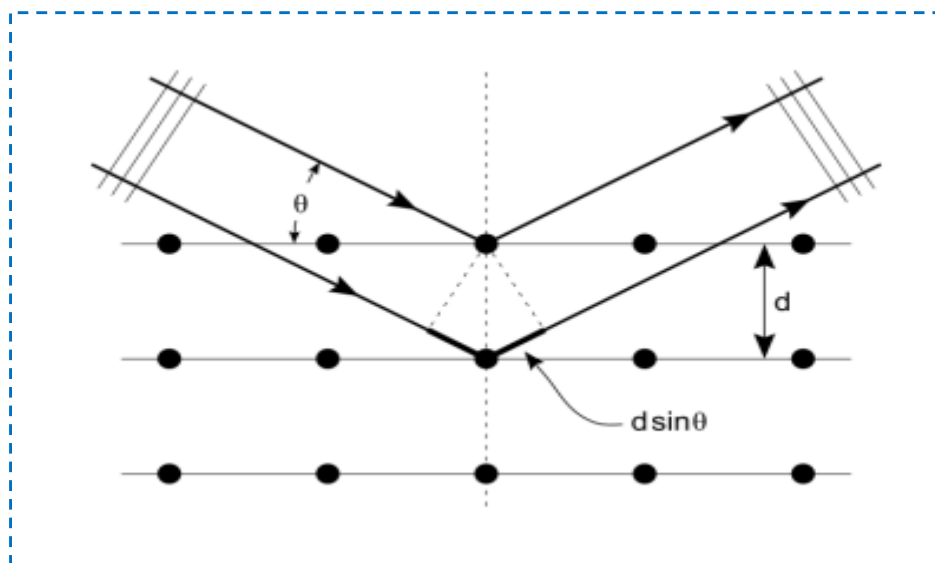
La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode unique pour étudier la composition de phase et la structure atomique des matériaux (cristallin ou amorphe) donnés. La source de rayons X est généralement le cuivre car elle délivre des longueurs d'onde de l'ordre de quelques angströms (Å) qui sont les distances planaires interatomiques typiques dans les solides polycristallins. L'interaction des rayons X incidents avec l'échantillon produit une interférence constructive lorsque les conditions satisfont à la loi de Bragg (II.3) [11].

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (\text{II. 3})$$

Avec :

- n : Un entier représentant l'ordre du pic de diffraction.
- $\lambda$  : La longueur d'onde du rayon X incident (nm).
- $\theta$  : L'angle de diffusion (°).
- d : L'espace entre deux plans de réseau parallèles (Å).

Le matériau cristallin diffracte les faisceaux de rayons X incidents dans une direction spécifique (figure II.10). Ensuite, les intensités et les angles du faisceau diffracté sont mesurés pour identifier la structure cristalline.



**Figure II.10:** Représentation schématique de la diffraction des rayons X par des cristaux selon la condition de Bragg [12].

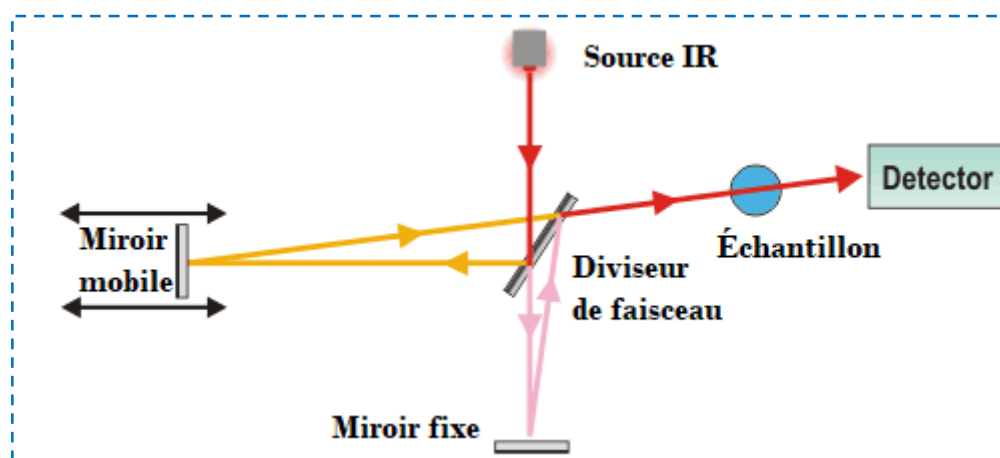
La mesure est effectuée soit en utilisant une configuration  $\theta - 2\theta$  (Bragg-Brentano) soit en utilisant un angle incident rasant dans un diffractomètre Siemens D5000, équipé d'une source de rayons X monochromatique en cuivre. La divergence axiale et équatoriale doit être limitée en utilisant des fentes de divergence (fentes de Soller). Grâce à cela, le rayonnement d'une source à ligne étendue peut être utilisé sans générer de graves aberrations dans la mise au point.

Les analyses par DRX ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000 avec une source de radiation  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) qui fonctionne à un voltage d'accélération de 40 KV et un courant d'intensité 30 mA.

### II.3.6 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Le FTIR est une technique basée sur les vibrations des atomes d'une molécule. Il est utilisé pour obtenir le spectre infrarouge d'absorption ou d'émission d'un solide, liquide ou gaz[13]. Chaque pic d'absorption est caractéristique de l'excitation de vibration d'une liaison chimique et permet d'identifier les liaisons constituant la molécule. Il est utilisé également pour l'identification de la structure à l'aide de groupes fonctionnels présents qui donnent lieu à des bandes caractéristiques en termes d'intensité et la position[14].

Le principe de FTIR est constitué de deux compartiments interconnectés : le banc optique et le compartiment de l'ordinateur. Le banc optique contient : une source, un interféromètre et un détecteur. La [figure II.11](#) décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

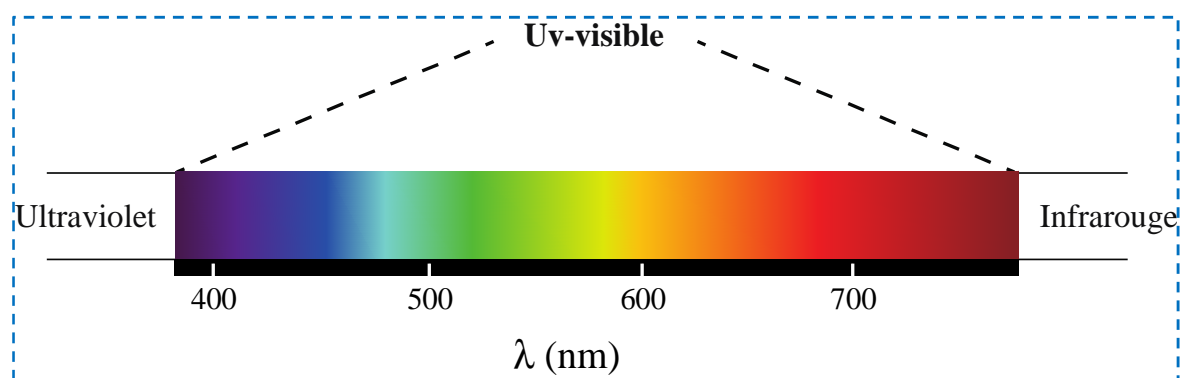


**Figure II.11:** Représentation schématique de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le rayon infrarouge produit par la source est dirigé vers l'interféromètre. A l'intérieur de ce dernier, le faisceau est immédiatement dévié en deux moitiés par la séparatrice. Une partie de la lumière est délivrée sur un miroir fixe et l'autre sur un miroir mobile, ce dernier a un mouvement de va et vient. Les deux rayonnements qui ont été réfléchis par les deux miroirs se recombinaient au niveau de la séparatrice pour continuer et pénétrer l'échantillon vers un détecteur, qui le transforme en signal électrique. Le domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  ( $2,5 - 25\ \mu\text{m}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration fondamentale des molécules. Les analyses par FTIR ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre Nicolet iS50.

### II.3.7 Spectroscopie d'absorption ultra-violette visible (UV-Vis)

La spectroscopie UV-visible est une technique de caractérisation utile pour caractériser l'absorption, la transmission et la réflectivité de différents types de composés et fournit des informations sur les liaisons électroniques dans les molécules (dans notre cas, nous nous intéresserons ici qu'à celles qui font intervenir le phénomène d'absorption). Lorsque ces molécules sont exposées à la lumière, les électrons  $\pi$  ou les électrons non liés absorbent l'énergie sous forme de lumière ultraviolette ou visible et passent de l'état fondamental à un état d'énergie plus élevée [15]. Le domaine de longueurs d'onde utilisé dans la région de l'ultraviolet et visible est généralement exprimé en nanomètre, varie entre 200 et 800 nm, soit de proche-UV jusqu'à visible rouge (figure II.12).

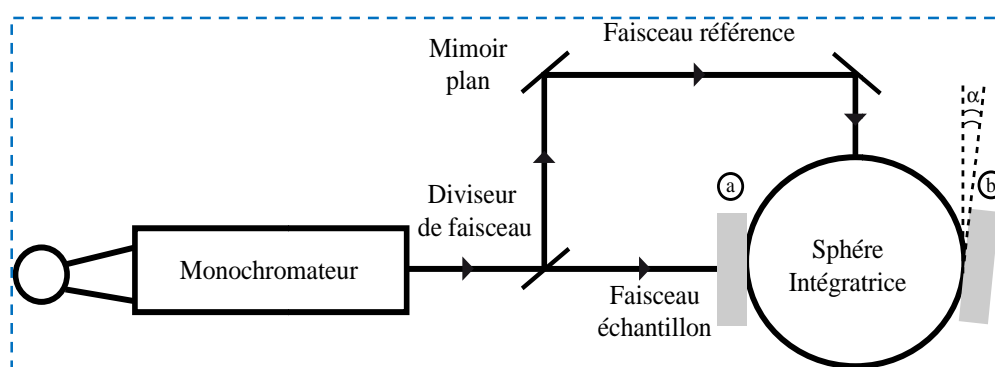


**Figure II.12:** *Domaine spectrale de la lumière Visible.*

Quand la lumière blanche passe à travers une substance, elle se traduit par une couleur caractéristique de la longueur d'onde absorbée. Le reste de la lumière représente la couleur complémentaire de la longueur d'onde absorbée.

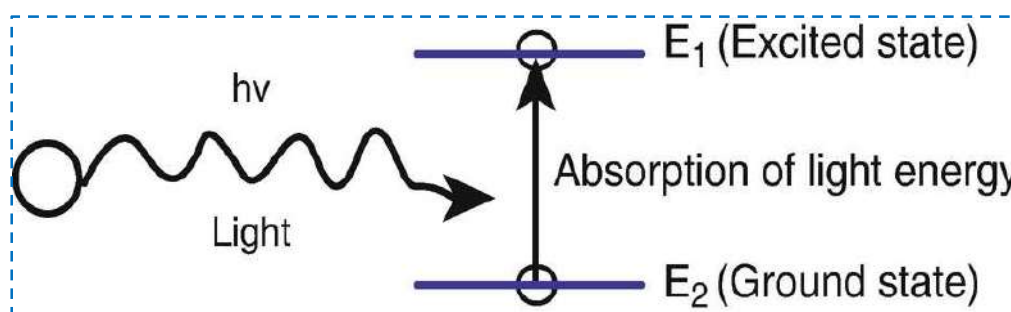
Les spectres d'absorption optique de notre mesures ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis dans des cuvettes en quartz avec un chemin optique de 10 mm. La gamme de longueurs d'onde était entre 300 à 800 nm.

Le schéma de ce spectrophotomètre est présenté sur la [figure II.13](#). Il faut noter que dans toutes les mesures, l'échantillon est placé de façon à ce que la lumière passe tout d'abord par le dépôt ensuite par le substrat, c'est-à-dire dans l'ordre suivant: lumière/air/dépôt/substrat/air.



**Figure II.13:** Schéma du spectrophotomètre utilisé pour mesurer la transmission totale.

L'absorption des niveaux d'énergie électronique (rayonnements UV-VIS) par une molécule est associée à l'excitation des électrons de valence de l'état fondamental à l'état excité ([figure II.14](#)). Après absorption d'énergie, les transitions électroniques se produisent généralement à partir de l'état excité qui contient l'orbitale moléculaire la plus élevée (ce phénomène est connu sous le nom d'anti-bonding). La longueur d'onde du rayonnement absorbé dépend de la différence d'énergie entre l'orbite ( $E_2$ ) qui est initialement occupée par l'électron (état fondamental) et l'orbite vers laquelle il est promu ( $E_1$ ).



**Figure II.14:** Représentation schématique des niveaux d'énergie électronique.

Ces changements dans la structure électronique se produisant à l'échelle moléculaire de la matière sont décrits par la relation suivante:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad (\text{II. 4})$$

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

$\Delta E$  : L'énergie absorbée au cours de la transition électronique.

$h$  : Constante de Plank ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  j.s).

$\nu$  : Fréquence en Hertz.

$c$  : La vitesse de la lumière ( $3 \cdot 10^8$  m.s<sup>-1</sup>).

$\lambda$  : La longueur d'onde en nm.

### II.3.8 Mesure performances du photocourant

La performance photoélectrique est généralement évaluée en fonction de la capacité à absorber la lumière, car elle a un effet efficace et direct sur les trous optiques et les électrons. Les mesures du photocourant ont été enregistrées dans une gamme de potentiels appliqués en éclairant la face avant des échantillons obtenus à l'aide d'une lampe UV caractérisée par une longueur d'onde  $\lambda=366$  nm. Ces mesures ont été effectuées dans une cellule électrochimique avec les mêmes électrodes utilisées lors de l'électropolymérisation/l'électrodéposition dans un électrolyte support (KCl 0,1 M).



Les réponses photocourant-temps de tous les films minces sous lumière intermittente allumée et éteinte ont été étudiées à des valeurs de potentiel appliquées croissantes.

## II.4 Applications de photodégradation

### II.4.1 Préparation de polluants modèles étudiés

Les activités photocatalytiques des films minces ont été étudiées sur la base d'une diminution de l'intensité de la couleur des polluants RC.

**Tableau II.1:** Propriétés de rouge congo (RC).

Colorant	acide benzidinediazo-bis- 1-naphtylamine-4-sulfonique	
Structure chimique		
Formule chimique	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	
Masse molaire (g/mol)	696, 663 ± 0, 04	
Solubilité	25 g·L <sup>-1</sup> dans l'eau à 20 °C très soluble dans l'alcool	
Longueur d'onde maximale $\lambda_{max}$ (nm)	617	
Charge	(+)	

Pour la préparation des solutions aqueuses, les colorants ont été utilisés tel qu'il a été fourni sans aucune purification préalable. Les solutions sont préparées en dissolvant des quantités appropriées du colorant dans de l'eau distillée pour préparer la solution mère.

Afin d'obtenir la concentration de la solution préparée, nous utilisons l'équation de dilution suivante :  $C_1 V_1 = C_2 V_2$

$C_1$  : Concentration de la solution mère (mg/L) ;

$V_1$  : Volume de la solution mère à prélever (L) ;

$C_2$  : Concentration de la solution fille (mg/L) ;

$V_2$  : Volume de la solution mère fille (L) ;

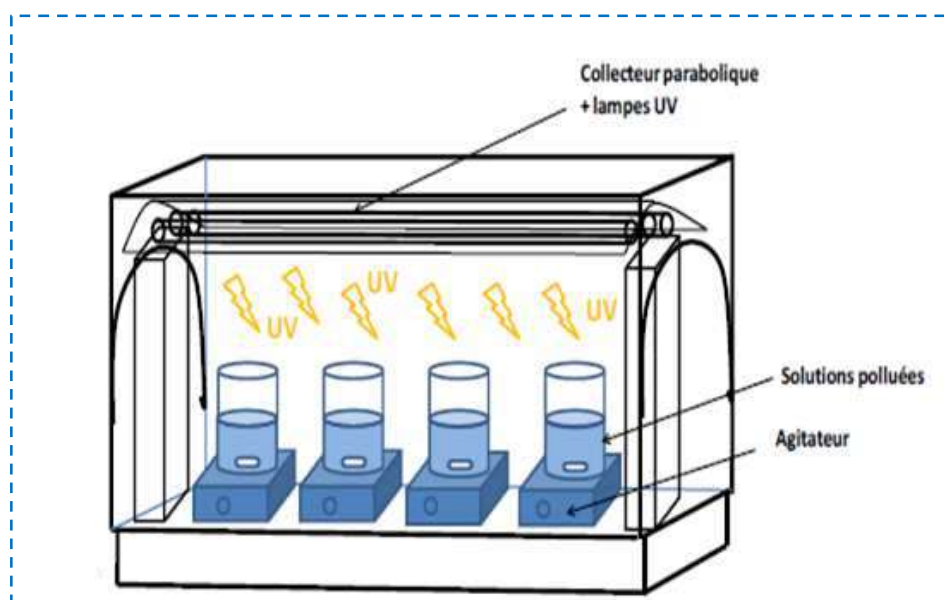
#### II.4.2 Étude photodégradation de RC

On introduit chaque substrat dans un bécher contenant la solution de RC, on laisse le montage sous agitation à température ambiante. Dans les essais de photodégradation de RC, préalablement à toute irradiation, la suspension est agitée pendant 30 minutes à l'obscurité



afin de permettre l'établissement de l'équilibre d'adsorption du colorant sur substrats ITO/PANI et ITO/PANI-rGO.

Ensuite, les béchers est mis dans une chambre noire contient deux lampes UV (vilbercompany, Germany 2012) avec longueurs d'ondes égale 360 nm et l'intensité de radiation  $1 \text{ mW}/\text{Cm}^2$ . Les tests de photodégradation ont été réalisés à différents paramètres à savoir la concentration initiale en colorant,  $C_0$  ( $4 \cdot 10^{-5}$ ,  $6 \cdot 10^{-5}$  et  $8 \cdot 10^{-5}$  mol/l), la température,  $T$  (20,30, 40, et  $60^\circ\text{C}$ ), le temps de contact dans un intervalle de 1-180 min (toutes les demi-heures jusqu'à l'atteint de l'équilibre), la valeur initiale du pH (3, 7, 6 et 11). Les mesures de l'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre à une longueur d'onde maximum d'absorption du RC ( $\lambda = 493,1 \text{ nm}$ ). La concentration résiduelle est calculée à l'aide de la courbe d'étalonnage.

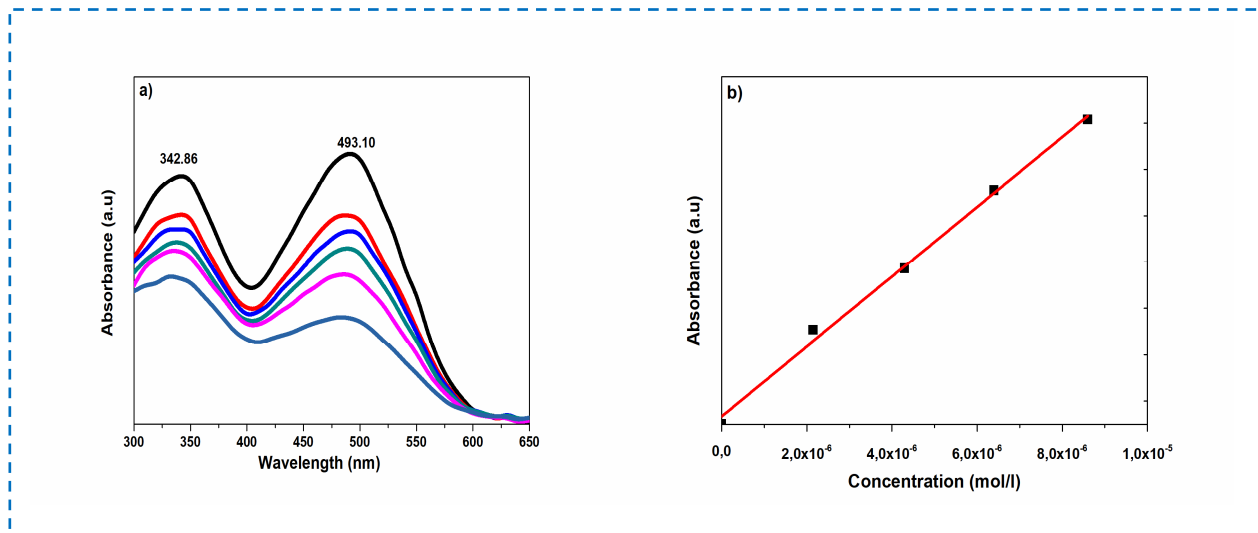


**Figure II.15:** Montage dispositif (chambre noire) du processus de la photodégradation.

#### II.4.3 Détermination de la longueur d'onde ( $\lambda_{\text{max}}$ ) et la courbe d'étalonnage de RC

Avant d'entamer l'étude des équilibres de photodégradation de colorant (RC), on a d'abord déterminé ( $\lambda_{\text{max}}$ ) du colorant et pour laquelle l'absorbance est maximale pour une concentration de  $4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ . La longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{\text{max}}$ ) a été obtenue par un balayage des longueurs d'onde entre 400-800nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis) ; on a trouvé  $\lambda_{\text{max}} = 342,86$  et  $493,10 \text{ nm}$  pour RC (figure II.15 (a)).

Pour établir la courbe d'étalonnage de RC, après la dilution successive à partir la solution mère du colorant. Ensuite, on mesure l'absorbance de solution à l'aide de spectrophotomètre UV-visible (figure II.15 (b)).



**Figure II.16:** (a) La courbe balayage de la solution mère et les solutions fille et (b) la courbe d'étalonnage de RC.

## II.5 Références

- [1] A. HENNI, “Elaboration de films minces à base d’oxydes métalliques (ZnO) sur supports transparents et leurs applications en photovoltaïque.” Université de m’sila, 2015.
- [2] A. Henni, N. Harfouche, A. Karar, D. Zerrouki, F. X. Perrin, and F. Rosei, “Synthesis of graphene–ZnO nanocomposites by a one-step electrochemical deposition for efficient photocatalytic degradation of organic pollutant,” *Solid State Sciences*, vol. 98. 2019, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2019.106039.
- [3] S. Bensalem, B. Hamdi, S. Del Confetto, and R. Calvet, “Characterization of surface properties of chitosan/bentonite composites beads by inverse gas chromatography,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 166, pp. 1448–1459, 2021.
- [4] R. Sabzi and R. Arefinia, “Investigation of zinc as a scale and corrosion inhibitor of carbon steel in artificial seawater,” *Corros. Sci.*, vol. 153, pp. 292–300, 2019.
- [5] K. Liu, Y. Ma, M. Kang, and B. Wang, “Facile visualization of the initial nucleation and growth of an active metal electrodeposited in a high temperature molten salt using a detachable disk electrode,” *Electrochem. commun.*, vol. 117, p. 106780, 2020.
- [6] O. Bondarchuk, A. P. LaGrow, A. Kvasha, T. Thieu, E. Ayerbe, and I. Urdampilleta, “On the X-ray photoelectron spectroscopy analysis of  $\text{LiNi}_x\text{MnyCo}_z\text{O}_2$  material and electrodes,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 535, p. 147699, 2021.
- [7] S. Granroth *et al.*, “Understanding interface properties from high kinetic energy photoelectron spectroscopy and first principles theory,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 183, no. 1–3, pp. 80–93, 2011.
- [8] L. Martin, H. Martinez, D. Poinot, B. Pecquenard, and F. Le Cras, “Comprehensive X-ray photoelectron spectroscopy study of the conversion reaction mechanism of CuO in lithiated thin film electrodes,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 9, pp. 4421–4430, 2013.
- [9] S. L. Flegler, J. W. Heckman Jr, and K. L. Klomparens, “Scanning and transmission electron microscopy: an introduction,” *Oxford Univ. Press. 1993*, p. 225, 1993.
- [10] A. Ul-Hamid, *A beginners’ guide to scanning electron microscopy*, vol. 1. Springer,

- 2018.
- [11] E. S. Ameh, “A review of basic crystallography and x-ray diffraction applications,” *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 105, no. 7, pp. 3289–3302, 2019.
- [12] D. S. Sivia, *Elementary scattering theory: for X-ray and neutron users*. Oxford University Press, 2011.
- [13] T. Fiore and C. Pellerito, “Infrared Absorption Spectroscopy,” *Spectrosc. Mater. Charact.*, pp. 129–167, 2021.
- [14] L. C. Lee, C.-Y. Liong, and A. A. Jemain, “A contemporary review on Data Preprocessing (DP) practice strategy in ATR-FTIR spectrum,” *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, vol. 163, pp. 64–75, 2017.
- [15] M. S. H. Akash and K. Rehman, “Ultraviolet-visible (UV-VIS) spectroscopy,” in *Essentials of Pharmaceutical Analysis*, Springer, 2020, pp. 29–56.

# **Chapitre III. Élaboration de films minces**

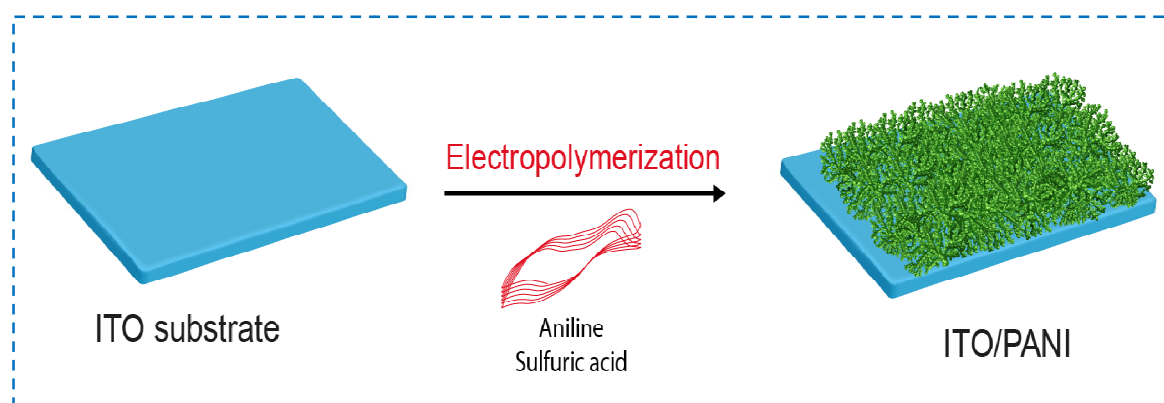
## **ITO/PANI**

L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats expérimentaux obtenus lors de l'électropolymérisation de la PANI sur les substrats d'ITO à partir d'une solution acide en utilisant deux méthodes électrochimiques. Ainsi, le comportement électrochrome et le photocourant généré par les films élaborés.

### III.1 Synthèse des films minces de PANI

Dans cette partie du travail, nous présenterons les résultats obtenus en voltammétrie cyclique (CV) et en chronoampérométrie(CA)mesurés lors de la réaction d'électropolymérisation de l'aniline.Avant tous, la préparation d'un dépôt par voie électrochimiques dépend de plusieurs paramètres d'électrolyse tels que : la nature du substrat qui constitue l'électrode de travail, le type de l'électrolyte utilisé, les concentrations dans le bain électrolytique, la température et le potentiel/courant imposé.

Selon le processus de synthèse indiqué dans la [figure III.1](#),les films minces de PANI ont été préparé en utilisant la méthode d'électrodéposition et avant de commencer la synthèse de films minces, les substrats d'ITO (20 mm x 10 mm x 1 mm) ont été soigneusement nettoyés dans un bain à ultrasons avec acétone, éthanol et eau distillée (Le protocole de nettoyage est mentionné dans le chapitre 2, partie : II.1.1 Élaboration de surface du substrat).

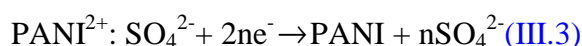
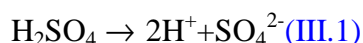


**Figure III.1:** Représentation schématique de la méthode de préparation des couches minces ITO/PANI.

L'électrolyte utilisé au cours de l'électropolymérisation était une solution aqueuse contenant 0,5 M d'aniline et 1,0 M d'acide sulfurique. Les films minces électropolymérisés à la surface du substrat ITO ont été réalisés à une température ambiante en utilisant les deux méthodes mentionnées précédemment, puis les films ont été lavés délicatement à l'eau distillée et laissés sécher.

## III.2 Électropolymérisation de l'aniline

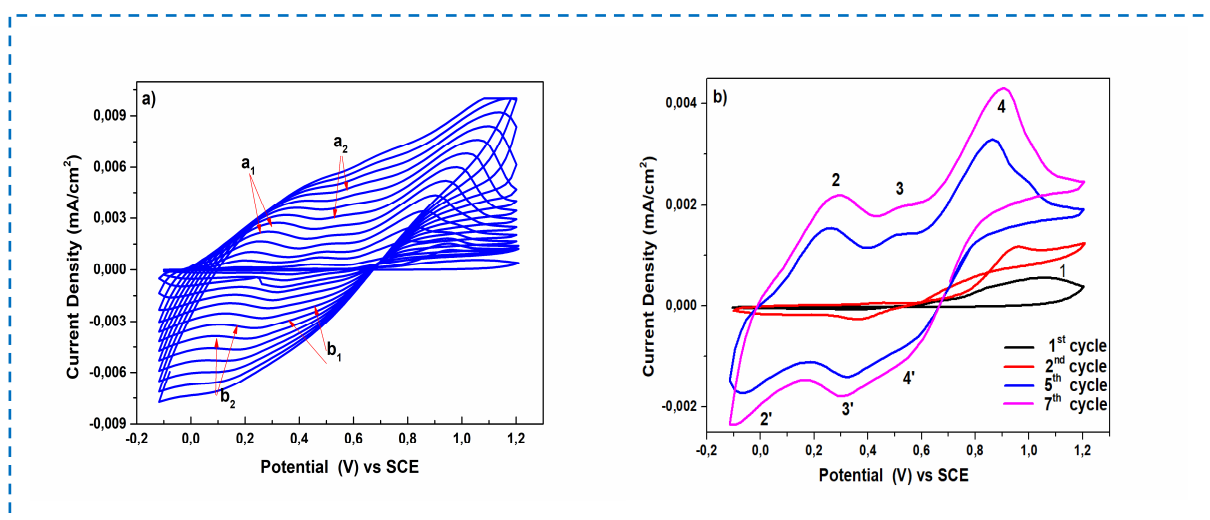
L'électropolymérisation de l'aniline repose sur des réactions redox à la surface du substrat ITO qui agit comme une électrode de travail. Les principaux mécanismes de réaction pour l'électrodéposition de PANI pourraient être les suivants :



### III.2.1 Électropolymérisation par voltammétrie cyclique

Afin de synthétiser des films minces de PANI à haute pureté basés sur l'électropolymérisation de l'aniline, nous avons effectué des essais préliminaires par le tracé de voltammogramme afin de déterminer les meilleurs paramètres et de définir les conditions optimales pour obtenir les films minces à forte cohésion avec le substrat ITO.

Les figures III.2 (a) et (b) montrent les voltammogrammes cycliques enregistrés sur le substrat d'ITO dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  contenant l'aniline. Sur la figures III.2 (a), les voltammogrammes ont été enregistrés pendant 12 cycles allant de -0,1 à 1,2 V/ECS avec une vitesse de balayage de 50 mV / s.



**Figure III.2:** Voltammogrammes cycliques enregistrés (CV) de (a) film mince PANI sur substrat ITO dans 0,5 M d'aniline et 1,0 M d'acide sulfurique pendant

*12 cycles à - 0,1 et 1,2 V/ECS à une vitesse de balayage de 50 mV/s. (b) les 4 cycles de Voltammogrammes(1<sup>er</sup>, 2<sup>e</sup>, 5<sup>e</sup> et 7<sup>e</sup>).*

L'oxydation d'aniline est liée aux pics redox attribués autour de + 0,2 V et + 1,1 V pour le premier cycle de CV en présence de 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, alors que les autres balayages des cycles suivants ont révélé des pics croissants liés aux l'oxydation et réduction du film PANI (pics oxydatifs ( $a_1$  et  $a_2$ ) combinés à des pics réducteurs ( $b_1$  et  $b_2$ )).

Au cours de la réaction, on obtient au 1<sup>er</sup> cycle un pic anodique (1) à +1,1 V, attribue à l'oxydation de l'aniline sur le substrat, puis il augment à partir du 2<sup>ème</sup> cycle. Au deuxième cycle, l'électropolymérisation commence, ce qui provoque l'apparition de trois pics, correspondant aux différents états d'oxydation du PANI.

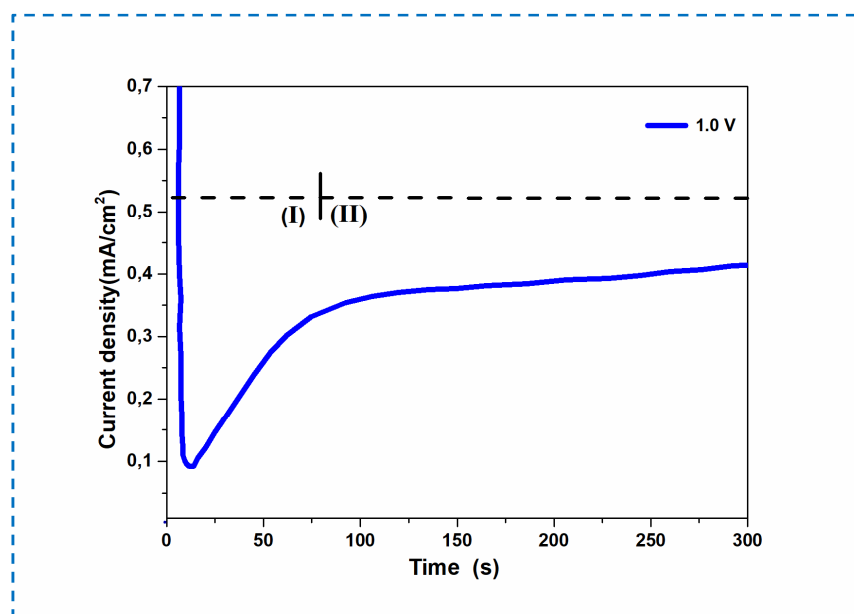
Le deuxième pic (2) est situé à +0,3V et il reflète l'oxydation de la forme réduite de PANI sous forme de cation radicalaire. Le troisième pic (3) à + 0,5 V correspond à l'oxydation des intermédiaires (oxydation secondaire), et enfin, le quatrième pic (4) à + 0,9 V est attribué à l'oxydation de l'aniline de l'ITO recouvert de PANI.

Pendant le balayage, les potentiels de pic passent à des valeurs positives lors des réactions d'oxydation (pics 2, 3 et 4) et à des valeurs négatives pour les réactions de réduction (pics 2', 3' et 4'). À la fin de synthèse, on obtient un dépôt verdâtre du film PANI à la surface de l'électrode de travail(Voir [Annexe 3](#)) dont l'épaisseur augmente avec le nombre de cycles.

### III.2.2 Électropolymérisation par chronoampérométrie

Le profil de la densité de courant au cours du temps varie en fonction du dépôt considéré. La [figure III.3](#) montre une courbe typique  $i(t)$  correspond au chronoampérogramme de la croissance du film PANI enregistré pendant 300 secondes à un potentiel imposé de 1,0 V/ECS. Le dépôt de PANI sur la surface de l'ITO est lisse et homogène, et il présente une forte cohésion (Voir [Annexe 3](#)).





**Figure III.3:** Evolution de la courbe chronoampérométrie (CA) liée à la formation de PANI sous le potentiel imposé 1,0 V/ECS.

Les premiers nucléis de PANI se forment à la surface de l'ITO engendrant une augmentation de la surface de contact électrode/électrolyte ; ainsi le passage du courant à cette interface est facilité. La région (I) de la [figure III.3](#) fait référence à une réduction de courant se produisant immédiatement après le saut potentiel. Ce résultat était lié au premier recouvrement de la surface de l'ITO par une couche d'aniline déposée et au blocage partiel des sites actifs. Suite à cette première baisse, le dépôt récent augmente avec le temps dans la région (II), qui contient le plateau formé à la dernière gamme de temps. Durant la croissance des nucléis, ils entrent en contact puis fusionnent, donc la surface de contact électrode/électrolyte diminue, tandis que le courant augmente à certaine valeur et diminue également avant de se stabiliser à une valeur stationnaire selon le potentiel imposé. Suite à cette première baisse, le dépôt récent augmente avec le temps dans la région (II), qui contient le plateau formé à la dernière gamme de temps.

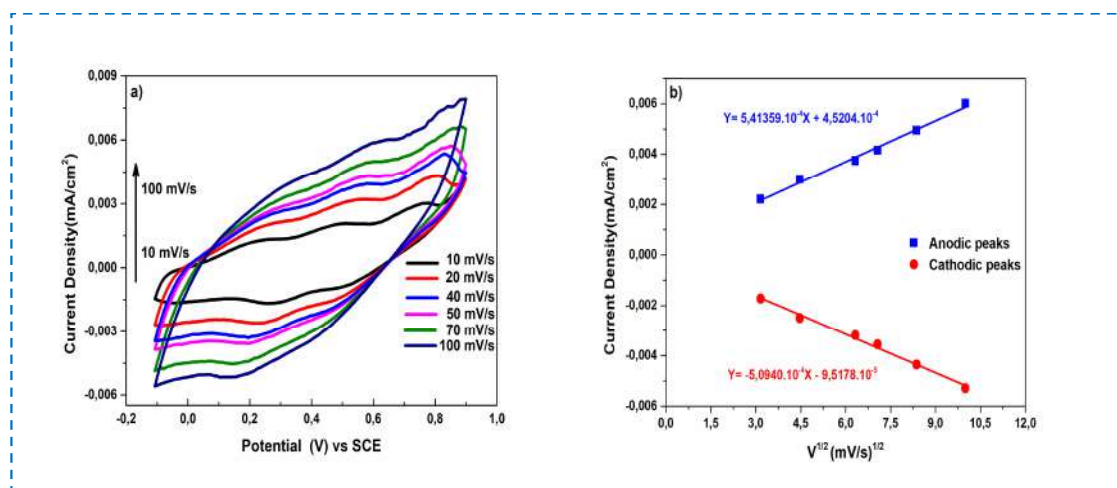
Le film préparé était de couleur verte et adhère fermement au substrat ITO. La courbe croissante au fil du temps confirme que PANI a une bonne conductivité électrique.

### III.3 Étude électrochimiques des films minces ITO/PANI

Concernent l'étude électrochimique des films ITO/PANI, nous aborderons la mise en évidence leurs performances avec les méthodes électrochimiques mentionnées précédemment, et nous discuterons leurs comportements électrochrome et leurs états d'oxydation, ainsi que leurs performances en tant que film mince actif pour une meilleure génération de photocourant.

#### III.3.1 Étude par voltammétrie cyclique

Les courbes de la figure III.4 (a) présentent les voltammogrammes cycliques de l'électropolymérisation de l'aniline en présence d'acide sulfurique. Les mesures ont été effectuées à différentes vitesses de balayage (10 - 100 mV/s).



**Figure III.4:** (a) CV de films minces ITO/PANI à différentes vitesses de balayage (10–100 mV/s), (b) courants de pics anodique et cathodique par rapport à fit linéaire de la vitesse de balayage.

La figure III.4 (a) montre l'influence de la vitesse de balayage sur la croissance du film mince, où les courbes VC de PANI pur à différentes vitesses de balayage indiquent des pics redox associés aux formes leucoéméraldine et émeraude de PANI[1].

Avec l'augmentation de la vitesse de balayage, le courant des pics d'oxydation de PANI augmente en conséquence et se déplace vers les potentiels positifs, puis revient à l'inverse vers les potentiels négatifs à mesure que le courant des pics de réduction de PANI augmente. Ce résultat est supporté par le fait que le PANI présente une capacité des stockages

de charge élevées en raison de son comportement de type batterie[2,3]. Ces pics sont les principaux contributeurs à la charge totale stockée, donnant aux caractéristiques générales du système un comportement de type batterie.

Il est à noter que les pics d'oxydation et les pics de réduction ont été déplacés vers des potentiels plus élevés et des potentiels plus bas, respectivement, ce qui pourrait être dû à la résistance de l'électrode. Cela explique l'augmentation de la taille du cycle de voltammogramme lors de l'imposition progressive d'une vitesse de balayage plus élevée que la première et ainsi de suite.

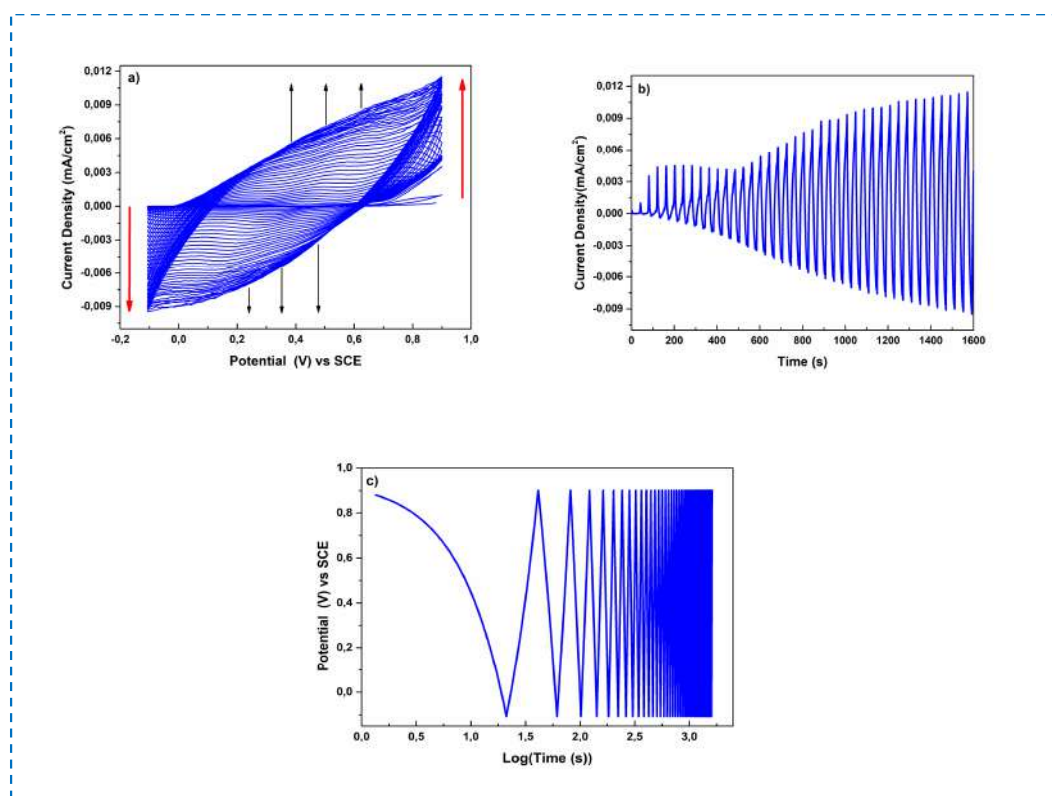
La variation de l'intensité du pic cathodique et anodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage sont représentés sur la [figure III.4 \(b\)](#). Cette figure a révélé une bonne linéarité pour les pics cathodiques que pour les pics anodiques, ce qui implique que les réactions sont régies uniquement par diffusion.

Afin d'étudier la nature de la croissance des particules de PANI comme un film mince sur ITO, l'électropolymérisation de l'aniline a été réalisée en présence d'un milieu acide aux mêmes concentrations que les précédentes. La [figure III.5](#) représente les études électrochimiques de la formation de film mince de PANI à 40 cycles, qui montrent à travers ces figures la symétrie et l'arrangement dans les courbes.

Le voltammogramme de PANI sur la [figure III.5](#) montre une allure qui est cohérente avec les études précédentes[4]. En effet, trois pics anodiques sont observés en balayant le potentiel positif et trois pics cathodiques en balayant vers le potentiel négatif. Par rapport aux pics redox observés lors de l'électrodéposition, les pics cathodiques se déplacent vers le potentiel positif. Il en résulte une différence plus faible entre les potentiels de pic anodique et de pic cathodique ( $\Delta E_p$ ) par rapport à celle observée lors de l'électropolymérisation des monomères, indiquant une meilleure réversibilité.

Le nombre de cycles au balayage joue un rôle important dans le dépôt de la PANI, plus le nombre de cycles est élevé, plus la densité du polymère est importante, et c'est ce qui a été déduit du voltammogramme. Une fois que la surface du substrat est saturée de polymère et toute la surface est occupée, la forme du voltammogramme change pour faire disparaître tous les pics précédents et devient un voltammogramme sans pics, ce qui indique que la PANI s'est formée sur toute la surface du substrat (Le sens indiqué par les flèches indique la

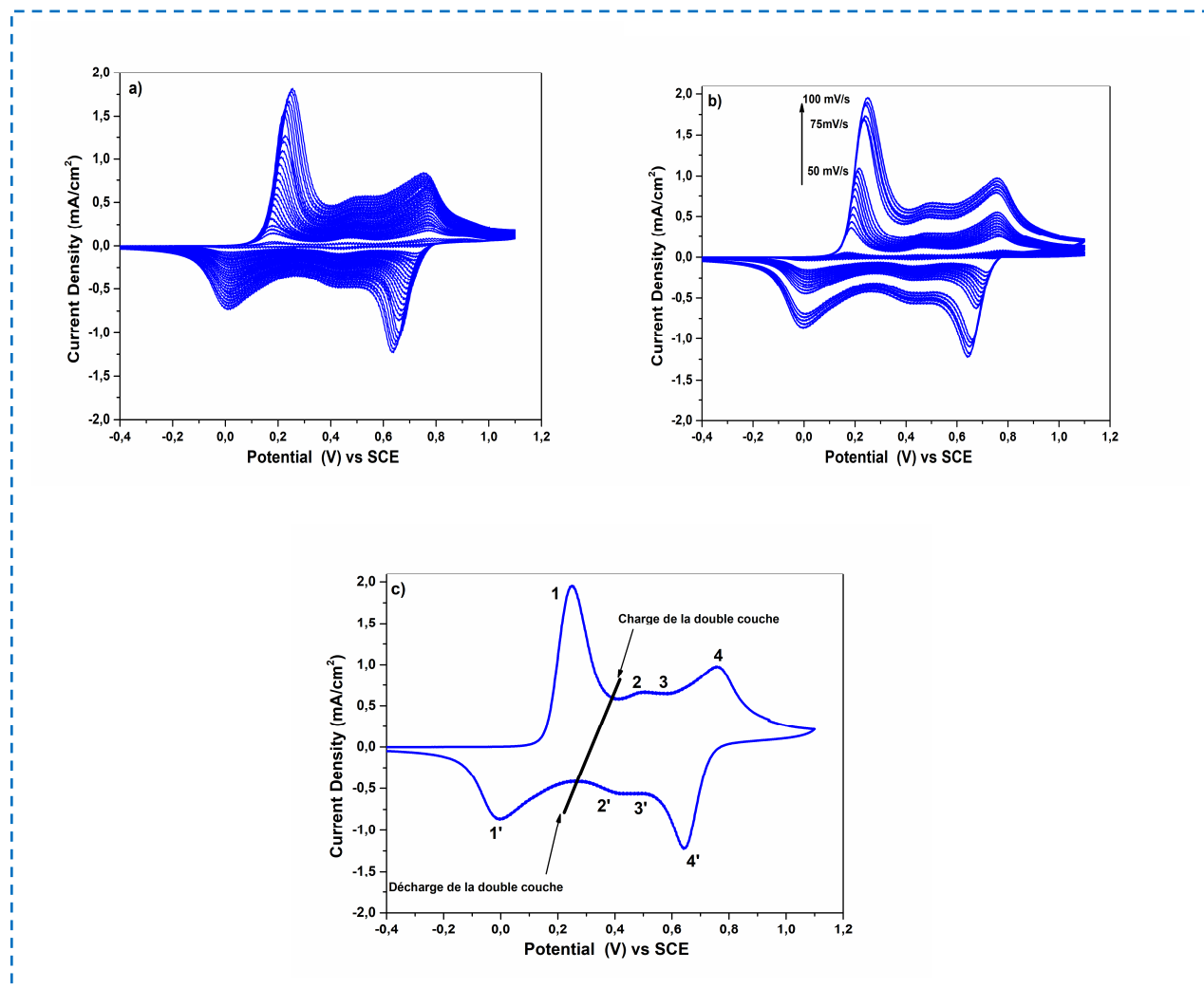
disparition de tous les pics), nous pouvons également connaître la nature du film en fonction de la forme du voltammogramme, si le film mince est incohérent, cela indique la présence de défauts dans le processus de l'électropolymérisation ou à la surface du substrat, et cela conduit à l'obtention d'un film non homogène et présentant des défauts en plus une mauvaise adhérence.



**Figure III.5:** Voltammogramme cyclique d'ITO/PANI enregistré pendant 40 cycles à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

Par ailleurs, nous avons étudié le comportement de l'électropolymérisation de l'aniline à l'aide d'une électrode en or comme le montre la [figure III.6](#), dans laquelle l'électrode de l'or a une conductivité très élevée et donc un comportement plus rapide pour les réactions redox.

Avant l'électrodéposition, le protocole de nettoyage de l'électrode en or a été suivi. L'électrode d'or a été polie avec du papier de verre SiC, nettoyée à l'acétone dans un bain à ultrasons et rincée à l'eau distillée. Ensuite, cette électrode a été submergée dans une solution de  $H_2SO_4$  pendant 5 minutes puis dans l'électrolyte pour mener l'expérience.



**Figure III.6:** Voltammogrammes cycliques enregistrés (CV) de (a) film mince de PANI sur l'électrode en or à une vitesse de balayage de 100 mV/s pendant 25 cycles, (b) à différentes vitesses de balayage (50, 75 et 100 mV/s) et (c) le dernier cycle de voltammogramme.

La figure III.6 (a) montre le voltammogramme enregistré pour PANI sur l'électrode d'or à une vitesse de balayage 100 mV/s pendant 25 cycles. On remarque qu'il est significativement différent du voltammogramme PANI sur le substrat ITO, car le voltammogramme obtenu à partir de l'électropolymérisation de l'aniline sur l'électrode d'or montre très clairement les pics d'oxydation et de réduction. Dans tous les cas, à mesure que le nombre de voltammogrammes cycliques augmente, les pics d'oxydation se déplacent vers les valeurs de potentiel supérieures et les pics de réduction se déplacent vers les valeurs de potentiel inférieures avec une augmentation de la densité de courant pour tous les pics.

L'intensité du premier pic de densité de courant à 0,85 V/ECS (pic d'oxydation du monomère d'aniline) diminue et finit par disparaître à mesure que le nombre de cycles augmente. Les voltammogrammes cycliques montrent que la densité de courant augmente à chaque cycle successif, ce qui confirme l'électrodéposition des films de PANI.

Par une simple comparaison entre les valeurs de la densité de courant des pics anodiques et cathodiques du voltammogramme de l'électrode d'or et du voltammogramme de l'électrode ITO, on peut voir que la vitesse de polymérisation est plus rapide sur l'électrode d'or, et cela est dû à la force de la conductivité de surface de l'électrode en or et à son efficacité dans les réactions redox pour l'électropolymérisation du film PANI.

La [figure III.6 \(b\)](#) montre l'électropolymérisation de PANI sur l'électrode en or à différentes vitesses de balayage, ce qui explique l'augmentation de la densité de courant lorsque la vitesse de balayage est augmentée. Lorsque la vitesse de balayage augmente, les pics d'oxydation se déplacent légèrement vers un potentiel plus positif, tandis que les pics de réduction se déplacent vers un potentiel plus négatif.

Pour la vitesse de balayage 50 mV/s, il y a deux paires de pics redox présents dans les voltammogrammes cycliques correspondant à l'oxydation de la leucoéméraldine en émeraldine[5]. Par contre, les autres vitesses de balayage (75 et 100 mV/s) on observe trois paires de pics redox, c'est-à-dire d'autres formes d'aniline moins conductrices sont obtenues. Ainsi, on peut voir que la densité de courant des pics d'oxydation augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage du potentiel[6].

Les courbes présentées à la [figure III.6 \(c\)](#) sont des voltammogrammes cycliques de l'électropolymérisation de l'aniline avec une vitesse de balayage de 100 mV/s. Quatre pics d'oxydation et réduction correspondants peuvent être observés dans la région de changement de potentiel de -0,2 à 1 V.

Le pic 1 dénote l'oxydation de la leucoéméraldine (0) en émeraldine (1), tandis que le pic 1' dénote la transformation inverse[7]. Les paires redox 2/2' correspondent à la formation de produits secondaires (benzoquinone/hydroquinone) ou à la suroxydation/dégradation de PANI[8], les paires redox 3/3' à la transformation du p-aminophénol/benzoquinonemine[9].

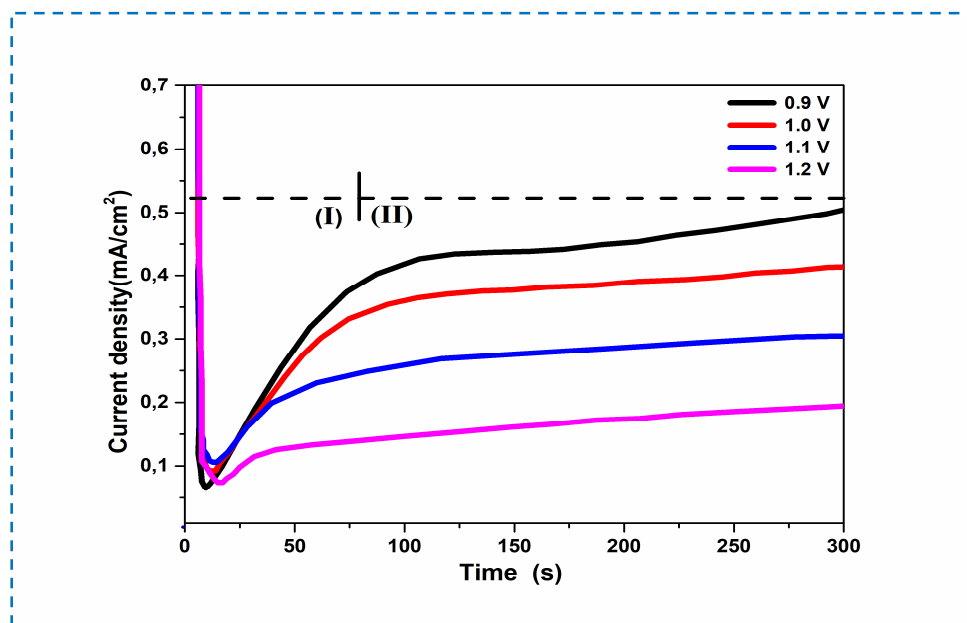
Le pic 4 peut être attribué à l'oxydation de l'émeraldine en pernigranilline, 4' à la transformation inverse. Le potentiel de travail pour l'électropolymérisation de PANI se situe

dans cette région de potentiel entre 0,6 et 0,85 V. A l'intersection des courbes de voltammogrammes avec la ligne noire (dans la région de charge et de décharge de la double couche électrochimique), les valeurs correspondantes des courants anodiques et cathodiques peuvent être utilisées pour déterminer la capacité de double couche ( $C_{dl}$ ) du film produit.

### III.3.2 Étude par chronoampérométrie

La [figure III.7](#) montre le chronoampérogramme obtenu à différentes valeurs du potentiel imposé entre 0,9 V et 1,2 V/ECS lors de l'électrodéposition du film PANI. Chaque courbe débute par un pic de courant capacitif issu de la charge/décharge de la double couche, puis le courant croît en deux sauts différents correspondant au processus électrochimique de nucléation et de croissance du film. A 0,9 V, le premier saut se produit entre  $t = 05$  s et  $t = 80$  s, et le deuxième saut se produit entre  $t = 85$  s et  $t = 300$  s, ces intervalles de temps variant selon le potentiel appliqué. Yano et *al.* [10] ont rapporté des résultats similaires.

Cependant, l'intensité du courant  $i$  diminue avec le potentiel appliqué. À base des courbes, on peut estimer que le dépôt à 0,9 V était environ deux fois plus rapide qu'à 1,0 V et trois fois plus rapide qu'à 1,2 V. Au faible potentiel de dépôt à 0,9 V, PANI se forme rapidement avec une forme uniforme et lisse et occupe toute la surface du substrat, mais il n'est pas épais par rapport au PANI obtenue par VC. Au potentiel de dépôt élevé à 1,2 V, PANI se forme lentement avec les mêmes spécifications mentionnées à 0,9 V. La différence réside uniquement dans l'épaisseur du film, où il est moins épais par rapport le PANI obtenue par VC.



**Figure III.7:** Evolution des courbes chronoampérométriques (CA) de PANI sur substrats ITO à quatre potentiels appliqués différents vs SCE pendant 300 s.

#### III.4 Analyse par MEB

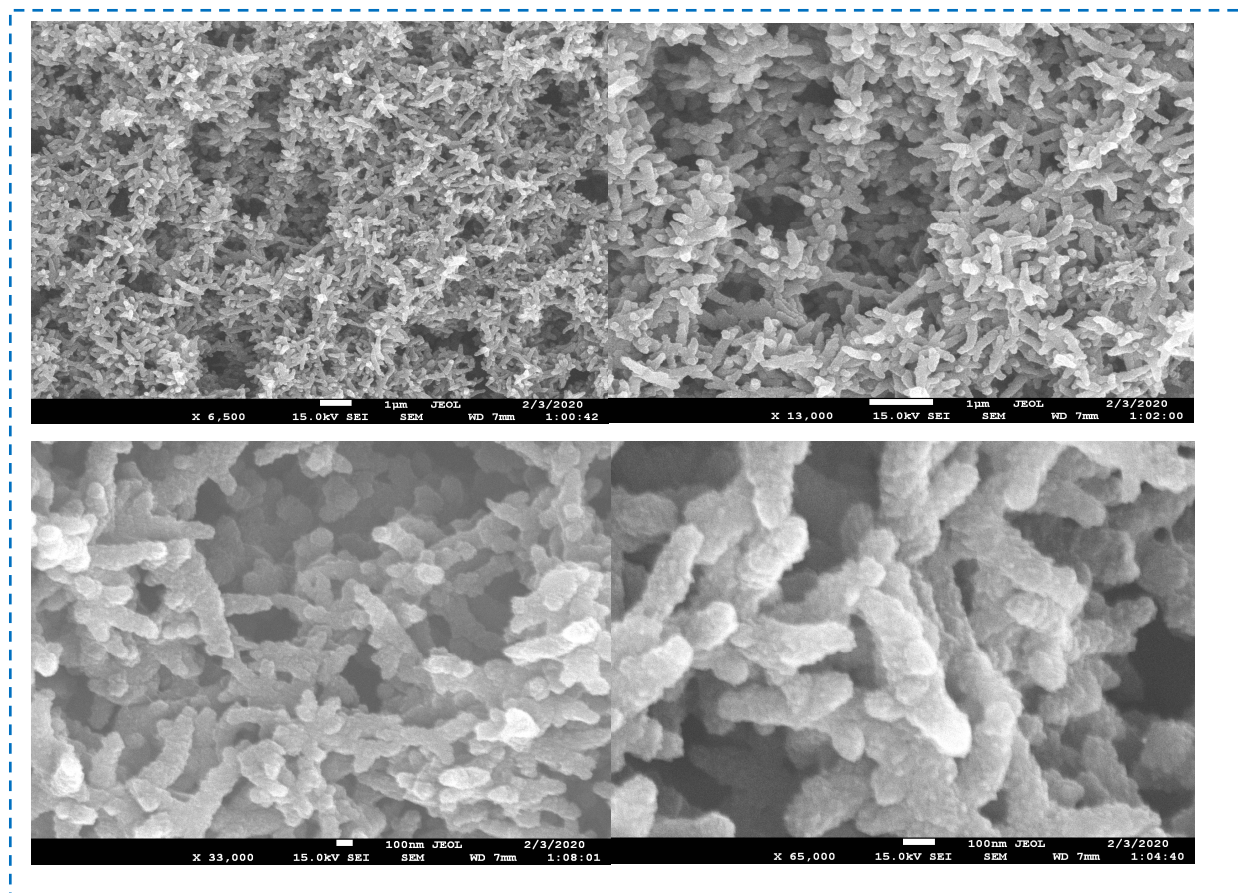
Les images FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscope) ont été utilisées pour caractériser les morphologies des films minces ITO/PANI élaborées, dans les mêmes conditions de l'électropolymérisation de l'aniline par VC comme indiqué sur la [figure III.8](#). Ils s'agissent d'un réseau de films grossiers avec faible épaisseur (couche mince).

Le film PANI obtenu sur le substrat ITO apparaît comme une surface lisse avec des nanoparticules uniformes et fermées disposées les unes à côté des autres, ce qui est en accord avec les résultats rapportés dans la littérature [11,12], où la morphologie de surface du film mince montre un réseau interconnecté de PANI nanorods (NRs) qui représentent une structure bien organisée et régulière.

À faible grossissement, il montre clairement que le film PANI est un vaste réseau de fibres PANI, avec des nanorods relativement uniformes agglomérés en réseaux interconnectés. À un grossissement plus élevé, les diamètres et les tailles des fibres PANI peuvent être clairement observés, fournissant ainsi des sites actifs pour que les électrons se déplacent librement et très rapidement, ce qui facilite le processus de transfert d'électrons [13].



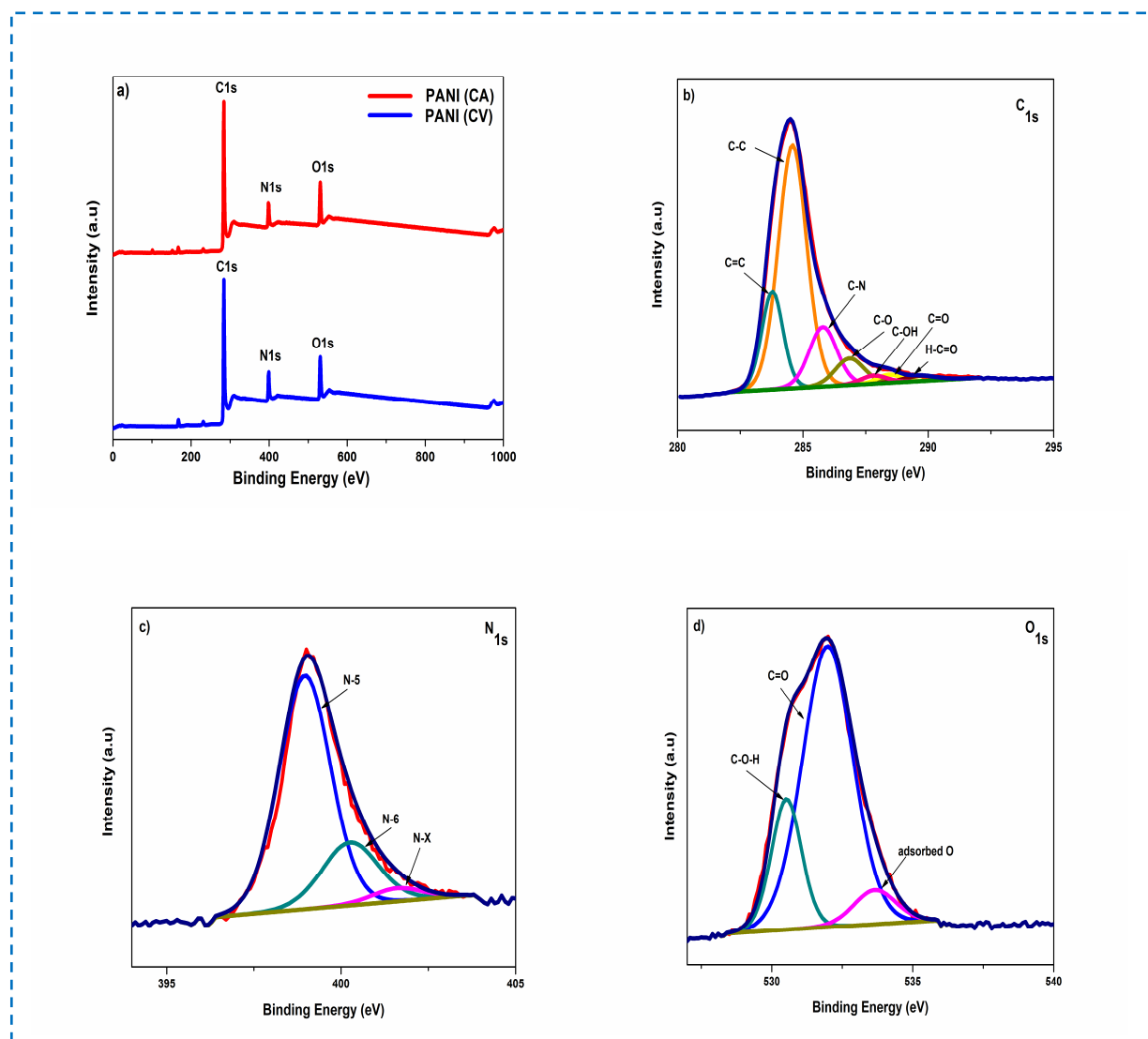
Les nanorods de PANI ont un diamètre et une longueur d'environ 100 nm et 1  $\mu\text{m}$ , respectivement. Ainsi, on observe que les PANI NR occupent toute la surface du substrat dans un agencement plus précis, un rapport surface/volume élevé et des structures distinctes de taille uniforme.



**Figure III.8:** Images MEB du film mince PANI sur un substrat ITO avec différents agrandissements.

### III.5 Analyse par spectroscopie XPS

Les films obtenus avec différentes techniques d'électrodéposition ont été caractérisés par XPS, en utilisant un spectromètre Thermo Scientific Kratos Axis Ultra avec un rayonnement Al  $K\alpha$  monochromatique.



**Figure III.9:** Les spectres XPS du film mince PANI : (a) spectre général, (b)  $C_{1s}$ , (c)  $N_{1s}$  et (d)  $O_{1s}$ .

Comme présente les spectres XPS à la [figure III.9](#), les films minces PANI sur substrats ITO couvrent un intervalle d'énergie entre 0 à 1000 eV. À travers les éléments présentés dans la [figure III.9\(a\)](#), les pics centrés à 285 eV ( $C_{1s}$ ), 400 eV ( $N_{1s}$ ) et 531 eV ( $O_{1s}$ ) sont tous largement visibles dans les spectres, étant les éléments constitutifs du PANI et l'existence de  $N_{1s}$  confirme la présence de PANI dans ces films minces, où la courbe bleue montre le film PANI électrodéposé par la méthode VC tandis que la courbe rouge montre le film PANI électrodéposé par la méthode CA, avec une différence très légère et invisible entre les deux courbes dans les spectres de  $C_{1s}$  et  $N_{1s}$ .

La [figure III.9\(b\)](#) représente les spectres XPS  $C_{1s}$  déconvolués pour les films minces PANI. Il est rapporté dans la littérature [14,15] que le spectre PANI peut être divisé en trois pics de composants distincts avec des énergies de liaison de 284, 285 et 288 eV pour C=C, C-C et C-N, respectivement. Les autres pics, qui apparaissent du côté opposé entre 288 et 290 eV, peuvent être attribués au groupe carbonyle et groupe carboxyle.

Les spectres XPS  $N_{1s}$  déconvolués qui présentent quatre lignes de pics sont présentés sur la [figure III.9\(c\)](#). Ces pics correspondent à N-5 : pyrrolic/pyridone, N-6 : pyridinic nitrogen et N-X : oxyde d'azote présent à 398 eV, 399 eV et 402 eV, respectivement [16], ce qui confirme fortement ces films PANI.

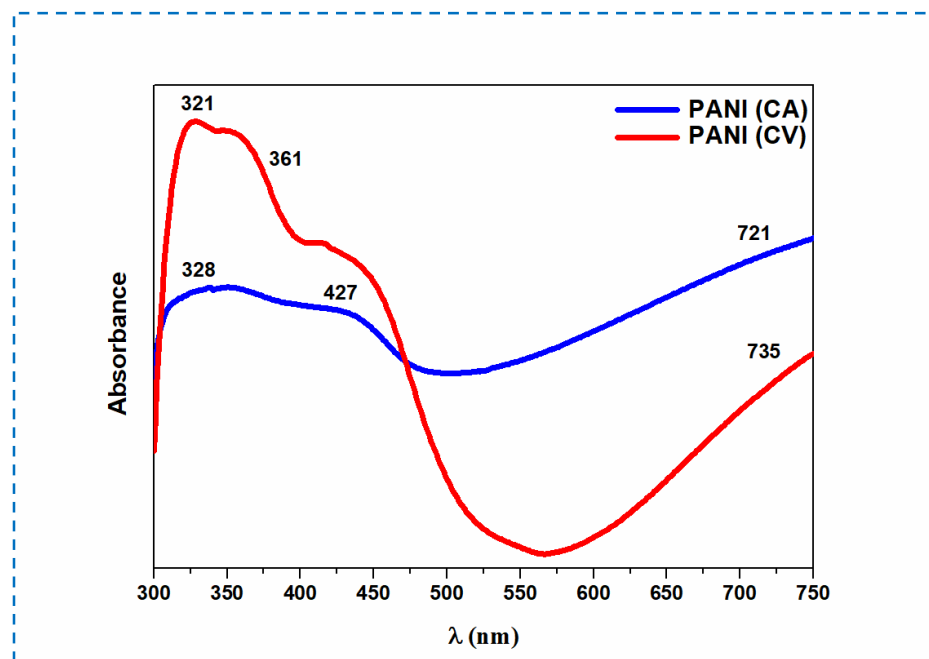
Les liaisons synergiques entre les éléments PANI sont représentées sur la [figure III.9\(d\)](#) par les spectres  $O_{1s}$  de PANI, qui sont représentés par deux lignes de pic à des énergies de liaison de 530 eV et 532 eV, représentant respectivement C=O et C-OH. En raison de la présence d'oxygène dans le réseau provenant de l'humidité/l'eau dans PANI, l'autre pic résolu à 533 eV peut être attribué à l'oxygène adsorbé. Ces affectations de lignes sont très similaires à celles trouvées dans les travaux antérieurs de Kumar *et al.* [17] et Yue et Epstein [18].

### III.6 Analyse par spectroscopie UV-vis

Les absorbances sont utiles pour étudier l'état d'oxydation de PANI. La [figure III.10](#) représente les spectres d'absorption optique des films PANI obtenus lors de l'électropolymérisation par les deux méthodes; VC et CA.

Les films minces de PANI présentent trois pics d'absorption forts bien définis pour les deux méthodes, à environ 321, 461 et 735 nm, et 328, 428 et 721 nm pour VC et CA respectivement, qui correspondent à la formation de PANI sur les substrats d'ITO. Ceci correspond aux spectres UV des films minces PANI publiés dans la littérature [19].

Les pics observés à 321-328 nm et 361-427 nm sont attribués à la transition des électrons de la plus haute orbitale moléculaire occupée à la plus basse orbitale moléculaire inoccupée qui est liée à la transition électronique  $\pi-\pi^*$  (la transition des électrons du HOMO au LUMO). Ces pics correspondent aux transitions électroniques  $\pi-\pi^*$  de l'ion bipolaire, des cycles benzénoïdes et des excitations ioniques polaires des cycles quinoïdes [20,21].



**Figure III.10:** Spectres d'absorption UV-Vis des films minces de PANI obtenus par les méthodes VC et CA.

Les deux autres pics d'absorption observés au-dessus de 721–735 nm sont associés aux transitions de bande polaron et bipolaron de PANI, respectivement[22].

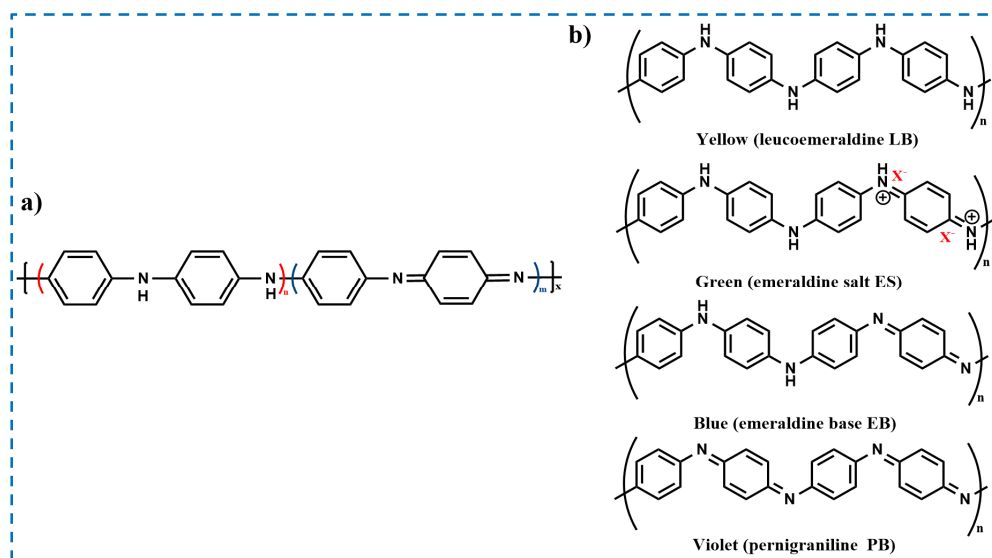
D'autre part, les films PANI déposés par VC et CA présentent presque le même emplacement de pics mais avec des intensités différentes puisque les films PANI (CA) ont une intensité plus faible que les films PANI (VC). Les films PANI (VC) ont une épaisseur plus grande et une couleur un peu plus foncée que les films PANI (CA), et c'est ce qui rend l'intensité de l'absorption dans les spectres de PANI (VC) plus sévères que celui des films PANI (CA).

### III.7 Le comportement électrochromique

Les propriétés électrochromes des matériaux pourraient être améliorées et optimisées en raison de leur contenu chimique spécial et de leur structure morphologique, dans ce cas, PANI est également considéré comme un matériau électrochrome multicolore qui présente plusieurs couleurs, y compris la forme leucoémeraldine (LB) de couleur jaune pour la forme sel d'émeraldine (ES) de couleur verte, la forme base d'émeraldine (EB) de couleur bleue et la forme de pernigraniline (PB) de couleur violette.

Bien que la couleur jaune ne soit pas complètement conjuguée et que la transition entre le jaune et le vert soit permanente et que des changements de couleur fréquents se produisent

[23], tandis que l'état d'oxydation ES (vert) est le plus conducteur et le plus stable des états mentionnés. Les états d'oxydation électrochromiques du film PANI peuvent être représentés sur la figure III.11.

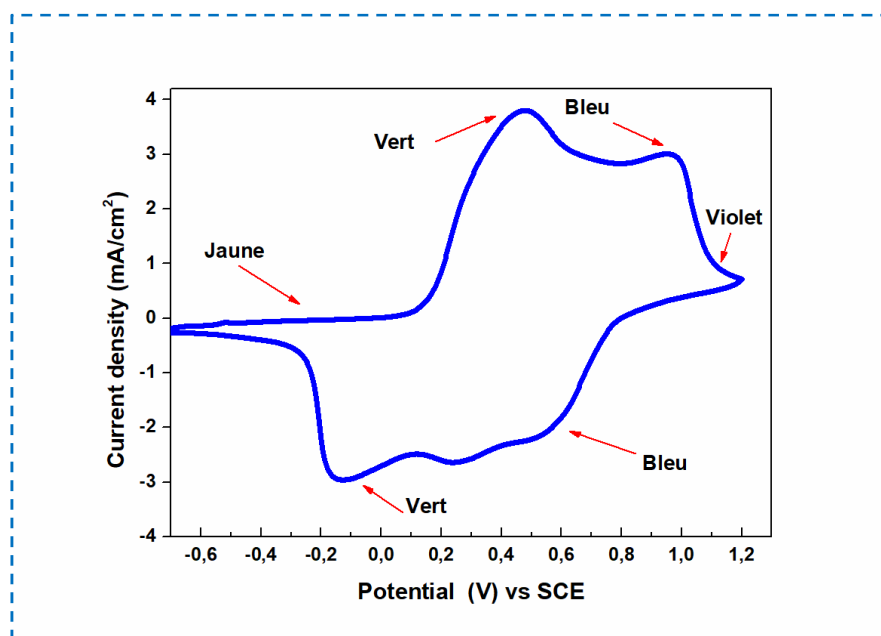


**Figure III.11:** (a) Structure principale du PANI ( $n + m = 1$ ),  $X =$  degré d'oxydation, (b) les structures des états redox électrochromes du PANI film.

L'étude de l'état de comportement électrochromique des films PANI est illustrée dans les figures III.12 et 13, où la figure III.12 montre les voltammogrammes des états de changement de couleur obtenus par la caractérisation électrochimique des films PANI en milieu acide, et il est à noter que les voltammogrammes obtenus sont cohérents avec les études antérieures trouvées dans la littérature [24,25].

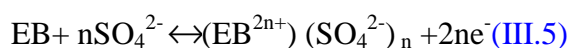
Entre -0,6V et 0,1V dans le cas réduit, le film PANI apparaît en jaune, ce qui correspond à LB (jaune), tandis que le pic d'oxydation à 0,4 V à ES (vert) qui apparaît en vert correspond à la transition entre LB et ES avec dopage anionique lors de l'oxydation et dé-dopage lors de la réduction pour compenser la charge du film PANI, respectivement. Ce phénomène peut être expliqué par la réaction suivante [25] :



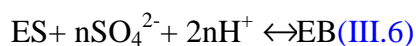


**Figure III.12:** Le voltammogramme de comportement électrochimique de l'ITO/PANI dans une solution acide  $H_2SO_4$  1 M. Vitesse de balayage = 50 mV/s.

Un autre pic d'oxydation à 0,90 V et un pic de réduction à 0,69 V apparaissent dans le sens opposé, ce qui correspond à la transition entre EB (bleu) et PS (violet) avec des procédures de dopage et de dé-dopage d'anions, respectivement, ce qui peut être montré par la réaction suivante :



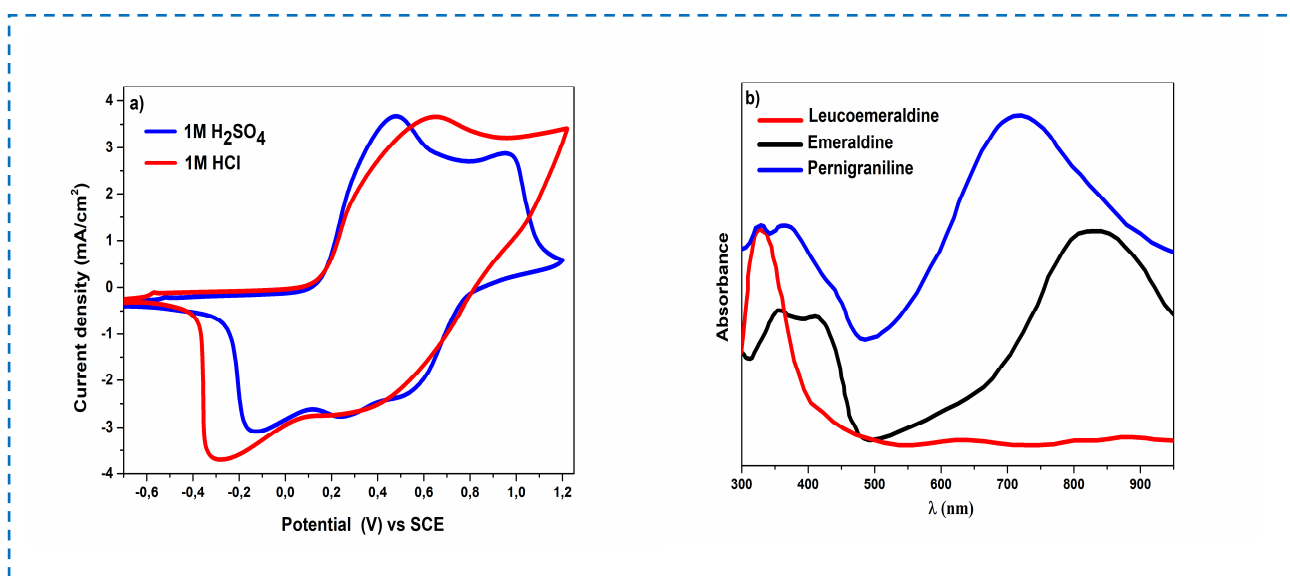
Le décalage entre ES et EB car les processus de protonation et de déprotonation peuvent s'exprimer par la réaction suivante :



Les performances électrochromiques de PANI sont fortement liées à ses procédés propriétaires de dopage/dédopage du système redox, qui sont contrôlés par le potentiel électrique. Dans la [figure III.13\(a\)](#), une comparaison a été faite entre  $H_2SO_4$  et HCl pour étudier les performances électrochromiques des films PANI, ce qui a confirmé l'efficacité de  $H_2SO_4$ , car on observe bien les pics redox lors du comportement électrochromique des films PANI dans  $H_2SO_4$ .

Des études de spectres UV-Vis ont été réalisées pour les films PANI qui sont restés partiellement oxydés, ce qui correspond à la [figure III.13\(b\)](#). En effet, les spectres de la [figure](#)

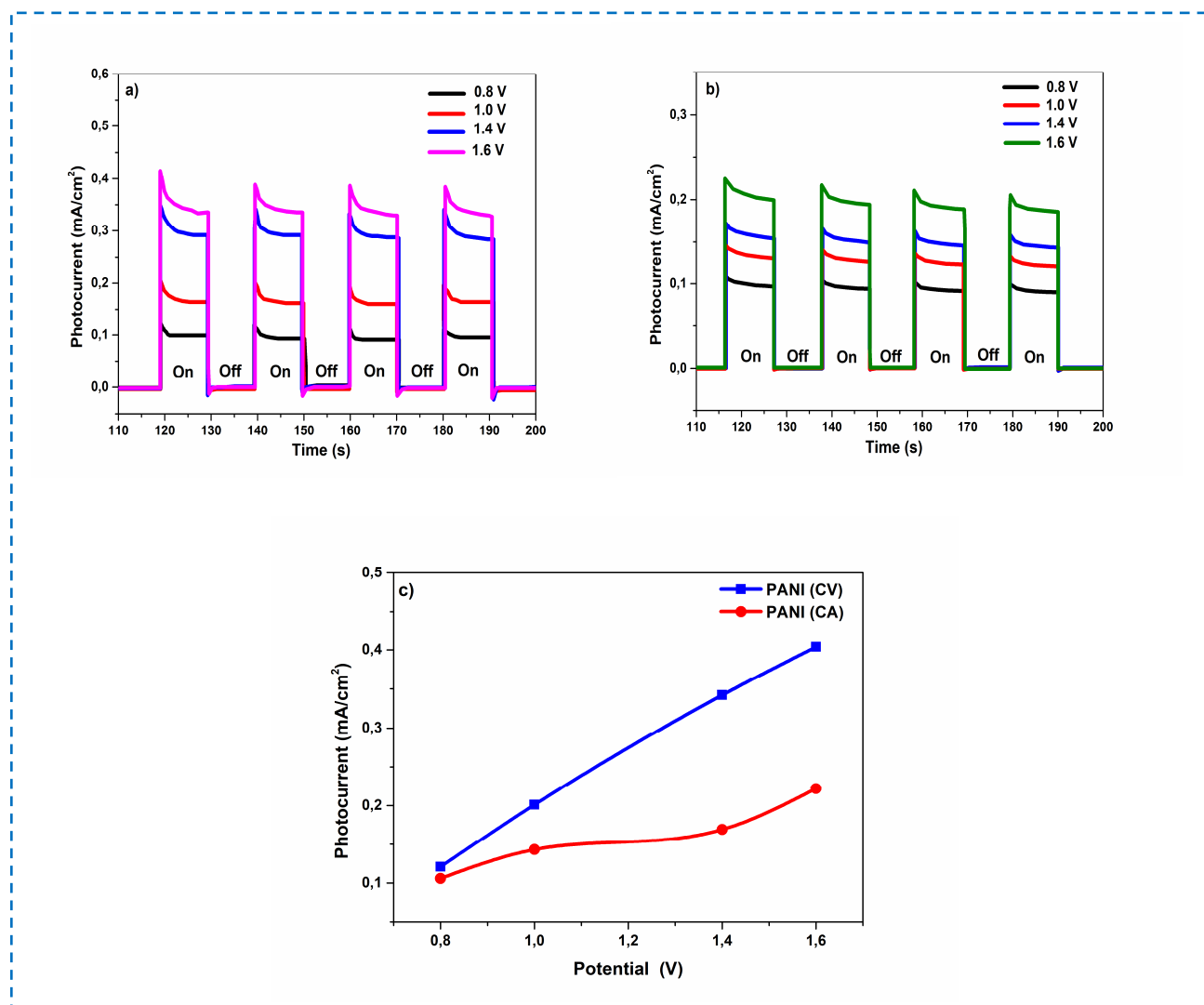
III.13(b) montrent deux maxima d'absorption situés respectivement à chaque courbe entre 320 et 450 nm, et 600 et 900 nm. Ces pics correspondent aux transitions électroniques de la bande de valence vers la bande polaronique, Le maximum d'absorption entre 320 et 450 nm est lié à la transition électronique ( $\pi - \pi^*$ ), tandis que la bande d'absorption entre 600 et 900 nm est due à la transition des électrons entre l'orbitale moléculaire de plus haute énergie occupée par au moins un électron (HOMO) du système benzénoïde et l'orbite de plus basse énergie inoccupée par un électron (LUMO) du système quinoïde du polymère[24].



**Figure III.13:** Les voltammogrammes de comportement électrochimique de l'ITO/PANI film dans 1 M  $H_2SO_4$  et 1M HCl avec une vitesse de balayage 50 mV/s, et (b) les spectres d'absorption des états électrochromiques.

### III.7.1 Les performances photoélectrochimiques

Généralement, pour connaître les performances photoélectrochimiques de ces films, les couches réalisées sont évaluées en fonction de leur capacité à absorber la lumière, qui à son tour a un effet direct sur les électrons et les trous photogénérés[26]. La figure III.14 représente des réponses de photocourant typiques mesurées en fonction du temps. Les films PANI déposés par la méthode VC (figure III.14(a)) et les films PANI déposés par la méthode CA (figure III.14(b)), tous deux, ont été testés pour vérifier leurs performances.



**Figure III.14:** Les photocourants des films ITO/PANI : (a) par la méthode VC, (b) par la méthode CA, et (c) densité des photocourants.

Comme le montrent les courbes de la figure III.14(a), les films PANI déposés par CV ont une réponse élevée lorsqu'ils sont exposés directement à la lumière. Ainsi, plus le potentiel appliqué est plus important, plus la réponse augmente. À 0,8 V, la photoréponse a atteint plus de 0,1 mA/cm<sup>2</sup>, augmentant immédiatement après l'application du potentiel de 1,0 V, atteignant 0,2 mA/cm<sup>2</sup>.

La plus grande photoréponse de ces films était lors de l'application d'un potentiel de 1,6 V pour atteindre environ 0,4 mA/cm<sup>2</sup>, tandis que sur la figure III.14(b,c), les films PANI déposés par CA avaient la réponse la plus faible par rapport aux films PANI (CV). La photoréponse la plus élevée de ces films était de 0,23 mA/cm<sup>2</sup> au potentiel le plus élevé appliqué de 1,6 V.



D'après la comparaison entre PANI (VC) et PANI (CA), les films PANI (VC) avaient des performances élevées, et cela était dû à la densité du réseau de nanofibres à la surface du film PANI. Les différentes caractéristiques de PANI (VC) et PANI (CA) peuvent s'expliquer par les différentes propriétés de réponse et de transport, ainsi que par la densité des nanofibres PANI à la surface du substrat, comme indiqué par Z. Zhao et *al.*[27], où il a été déclaré que grâce au taux de transfert d'électrons plus rapide attribué à la qualité de conduction dans le réseau PANI. Elle peut également être expliquée par le transfert de charge de la bande de valence (VB) vers la bande de conduction (CB) sous une source d'irradiation (excitation photonique) [28,29].

**III.8 Références**

- [1] S. Daikh, F.Z. Zeggai, A. Bellil, A. Benyoucef, Chemical polymerization, characterization and electrochemical studies of PANI/ZnO doped with hydrochloric acid and/or zinc chloride: differences between the synthesized nanocomposites, *J. Phys. Chem. Solids*. 121 (2018) 78–84.
- [2] P. Nie, J. Yan, G. Zhu, J. Liu, Inverted hybrid-capacitive deionization with polyaniline nanotubes doped activated carbon as an anode, *Electrochim. Acta*. 339 (2020) 135920.
- [3] S. Fleischmann, J.B. Mitchell, R. Wang, C. Zhan, D. Jiang, V. Presser, V. Augustyn, Pseudocapacitance: from fundamental understanding to high power energy storage materials, *Chem. Rev.* 120 (2020) 6738–6782.
- [4] D. Lakhdari, A. Guittoum, N. Benbrahim, O. Belgherbi, M. Berkani, L. Seid, S.A. Khtar, M.A. Saeed, N. Lakhdari, Elaboration and Characterization of Ni (NPs)-PANI Hybrid Material by Electrodeposition for Non-Enzymatic Glucose Sensing, *J. Electron. Mater.* (2021) 1–9.
- [5] S. El Aggadi, N. Loudiyi, A. Chadil, Z. El Abbassi, A. El Hourch, Electropolymerization of aniline monomer and effects of synthesis conditions on the characteristics of synthesized polyaniline thin films, *Mediterr. J. Chem.* 10 (2020) 138–145.
- [6] L. Komsiyiska, V. Tsakova, G. Staikov, Electrochemical formation and properties of thin polyaniline films on Au (111) and p-Si (111), *Appl. Phys. A*. 87 (2007) 405–409.
- [7] L. Shen, X. Huang, Electrochemical polymerization of aniline in a protic ionic liquid with high proton activity, *Synth. Met.* 245 (2018) 18–23.
- [8] Electrochemical Synthesis of PANI-Graphene Nanocomposites Aimed for Sensors.pdf, (n.d.).
- [9] J. Gu, S. Kan, Q. Shen, J. Kan, Effects of sulfanilic acid and anthranilic acid on electrochemical stability of polyaniline, *Int J Electrochem Sci*. 9 (2014) 6858–6869.
- [10] J. Yano, T. Ohnishi, A. Kitani, Kinetic study of the constant-potential electropolymerization of aniline in perchloric acid solution, *Synth. Met.* 101 (1999)

- 752–753.
- [11] D.K. Bandgar, G.D. Khuspe, R.C. Pawar, C.S. Lee, V.B. Patil, Facile and novel route for preparation of nanostructured polyaniline (PANi) thin films, *Appl. Nanosci.* 4 (2014) 27–36.
- [12] Y. Wu, J. Wang, B. Ou, S. Zhao, Z. Wang, Some important issues of the commercial production of 1-D nano-PANI, *Polymers (Basel)*. 11 (2019) 681.
- [13] F. Fenniche, A. Henni, Y. Khane, D. Aouf, N. Harfouche, S. Bensalem, D. Zerrouki, H. Belkhalifa, Electrochemical Synthesis of Reduced Graphene Oxide–Wrapped Polyaniline Nanorods for Improved Photocatalytic and Antibacterial Activities, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* (2022) 1–15.
- [14] S. Golczak, A. Kanciurowska, M. Fahlman, K. Langer, J.J. Langer, Comparative XPS surface study of polyaniline thin films, *Solid State Ionics*. 179 (2008) 2234–2239.
- [15] H. Peng, G. Ma, K. Sun, J. Mu, X. Zhou, Z. Lei, A novel fabrication of nitrogen-containing carbon nanospheres with high rate capability as electrode materials for supercapacitors, *Rsc Adv.* 5 (2015) 12034–12042.
- [16] Z.-W. He, Q.-F. Lü, Q. Lin, Fabrication, characterization and application of nitrogen-containing carbon nanospheres obtained by pyrolysis of lignosulfonate/poly (2-ethylaniline), *Bioresour. Technol.* 127 (2013) 66–71.
- [17] S.N. Kumar, F. Gaillard, G. Bouyssoux, A. Sartre, High-resolution XPS studies of electrochemically synthesized conducting polyaniline films, *Synth. Met.* 36 (1990) 111–127.
- [18] J. Yue, A.J. Epstein, XPS study of self-doped conducting polyaniline and parent systems, *Macromolecules*. 24 (1991) 4441–4445.
- [19] S. Palsaniya, H.B. Nemade, A.K. Dasmahapatra, Heterostructured layer growth of polyaniline by vacuum thermal evaporation and fabrication of thin-film capacitors, *J. Phys. Chem. C*. 123 (2019) 27959–27968.
- [20] H.S. Abdulla, A.I. Abbo, Optical and electrical properties of thin films of polyaniline and polypyrrole, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 10666–10678.

- [21] M. Maloba, M. Msimanga, S.J. Moloi, Ion beam modification of polyaniline: Optical and electrical properties of Cu<sup>+</sup> ion implanted thin films, *Mater. Today Commun.* 24 (2020) 101022.
- [22] S. Goswami, S. Nandy, T.R. Calmeiro, R. Igreja, R. Martins, E. Fortunato, Stress induced mechano-electrical writing-reading of polymer film powered by contact electrification mechanism, *Sci. Rep.* 6 (2016) 19514.
- [23] F. Lang, H. Wang, S. Zhang, J. Liu, H. Yan, Review on variable emissivity materials and devices based on smart chromism, *Int. J. Thermophys.* 39 (2018) 6.
- [24] P. Yilmaz, M. Magni, S. Martinez, R.M. Gonzalez Gil, M. Della Pirriera, M. Manca, Spectrally selective PANI/ITO nanocomposite electrodes for energy-efficient dual band electrochromic windows, *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020) 3779–3788.
- [25] K. Zhou, H. Wang, J. Jiu, J. Liu, H. Yan, K. Suganuma, Polyaniline films with modified nanostructure for bifunctional flexible multicolor electrochromic and supercapacitor applications, *Chem. Eng. J.* 345 (2018) 290–299.
- [26] A. Henni, N. Harfouche, A. Karar, D. Zerrouki, F.X. Perrin, F. Rosei, Synthesis of graphene–ZnO nanocomposites by a one-step electrochemical deposition for efficient photocatalytic degradation of organic pollutant, *Solid State Sci.* 98 (2019) 106039.
- [27] Z. Zhao, Y. Zhou, W. Wan, F. Wang, Q. Zhang, Y. Lin, Nanoporous TiO<sub>2</sub>/polyaniline composite films with enhanced photoelectrochemical properties, *Mater. Lett.* 130 (2014) 150–153.
- [28] K.H. Rahman, A.K. Kar, Effect of band gap variation and sensitization process of polyaniline (PANI)-TiO<sub>2</sub> pn heterojunction photocatalysts on the enhancement of photocatalytic degradation of toxic methylene blue with UV irradiation, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 104181.
- [29] F. Fenniche, Y. Khane, A. Henni, D. Aouf, D.E. Djafri, Synthesis and characterization of PANI nanofibers high-performance thin films via electrochemical methods, *Results Chem.* 4 (2022) 100596.

# **Chapitre IV. Élaboration de films minces ITO/PANI-rGO**

Cette partie sera consacrée à l'amélioration de ces films en incorporant l'oxyde de graphène réduit (rGO) dans les films de PANI et leurs applications dans la photodégradation des polluants organiques et la photoélectrochimie.

Dans cette partie du travail, nous présenterons les résultats obtenus lors de l'incorporation rGO dans le PANI en utilisant les deux méthodes électrochimiques ; à savoir : VC et CA. Une réduction chimique du GO vers rGO via la méthode de Hammer a été réalisée, respectivement.

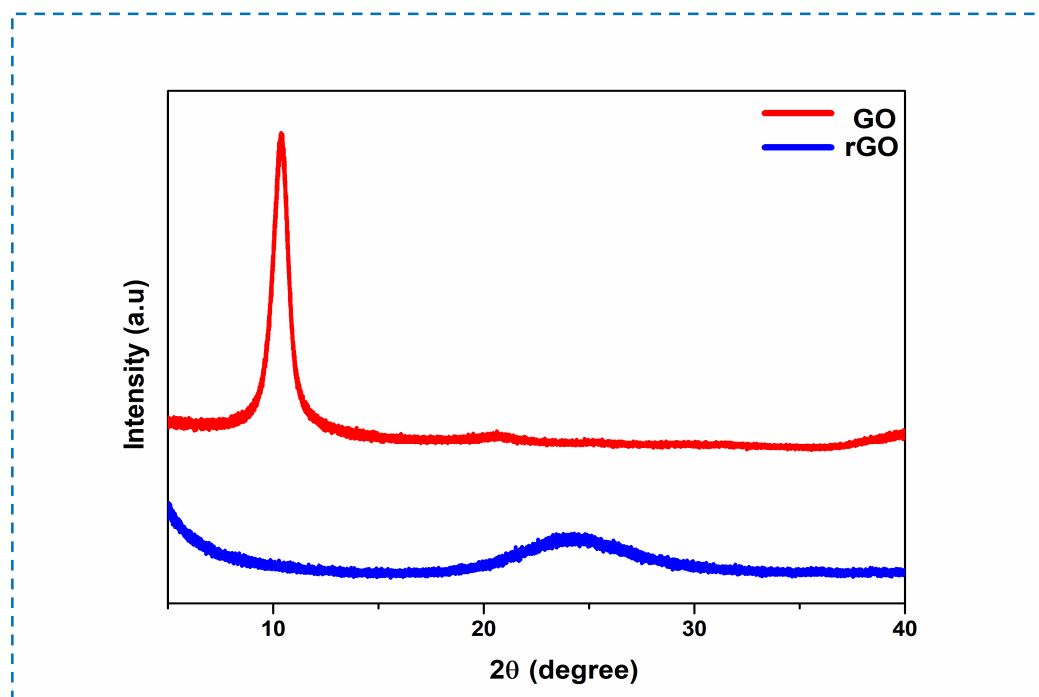
Le GO et rGO obtenus ont été caractérisés par DRX et FTIR, pour confirmer pleinement le processus de réduction chimique de GO.

## IV.1 Caractérisation de GO et rGO

### IV.1.1 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

La [figure IV.1](#) montre les tracés de diffraction des rayons X de l'oxyde de graphène (GO) synthétisé par la méthode Hummer modifiée ainsi que l'oxyde de graphène réduit (rGO) obtenu à partir de GO par réduction chimique. La [figure IV.1](#) montre clairement une différence dans les pics de GO et rGO. Un pic intense à  $10,4^\circ$  est attribué au plan (001) avec un espacement inter-lamellaire qui montre l'oxydation du graphite en GO[1]. À base de la littérature, Alam et *al.*[2] ont indiqué que l'augmentation de l'espacement inter-lamellaire de GO est due à l'introduction de divers groupes fonctionnels qui ont été introduits par l'oxydation du graphite vierge (le spectre de diffraction des rayons X du graphite vierge est joint dans l'[Annexe 4](#)).

Pour rGO, le pic à  $25^\circ$  correspond au plan de diffraction (002) avec l'espacement inter-lamellaire le long de l'axe. L'apparition d'un petit pic de diffraction indique que la structure périodique de GO a été éliminée et du graphène réduit c'est formé. Cependant, le rGO est densément empilé avec un large pic [3].



**Figure IV.1:** Diagramme de diffraction des rayons X de GO et rGO.

#### IV.1.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La [figure IV.2](#) montre les spectres de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de GO et rGO. Bien que des pics significatifs d'oxyde de graphène et d'oxyde de graphène réduit aient été observés, l'oxyde de graphène présentait plusieurs bandes d'absorption caractéristiques de groupes contenant de l'oxygène, démontrant que le processus d'oxydation du graphite était réussi.

Un large pic entre  $3000$  et  $3500\text{ cm}^{-1}$  est apparu attribué aux vibrations d'étirement des groupes hydroxyle et des molécules d'eau. Les bandes IR correspondant à  $2927\text{ cm}^{-1}$  et  $2849\text{ cm}^{-1}$  sont dues à l'étirement du carbone  $\text{sp}^3$  asymétrique et symétrique de GO[4]. Le spectre de GO affiche également la présence de bandes associées à C-O à  $1048\text{ cm}^{-1}$ , C-O-C à  $1223\text{ cm}^{-1}$  et C=O dans les fragments acide carboxylique et carbonyle qui sont présents principalement le long des bords de la feuille mais également sur le plan basal des feuillets de graphène à  $1725\text{ cm}^{-1}$ [5].

Le spectre rGO présente deux pics à  $1160\text{ cm}^{-1}$  (C-O-H) et à  $1550\text{ cm}^{-1}$  (C=C), ce qui suggère que le GO a été effectivement réduit au cours du processus. La légère transformation de ces deux bandes vers une énergie plus élevée indique la restauration du réseau  $\pi$  et on peut observer que les intensités des bandes d'absorption des groupes fonctionnels contenant de

l'oxygène ont été considérablement réduites pour le rGO[5]. Lorsque les bandes carbonyle C=O disparaissent, on constate que le spectre conserve une large bande d'absorption centrée à  $3400\text{ cm}^{-1}$  qui est attribuée aux groupes O-H restants dans rGO.

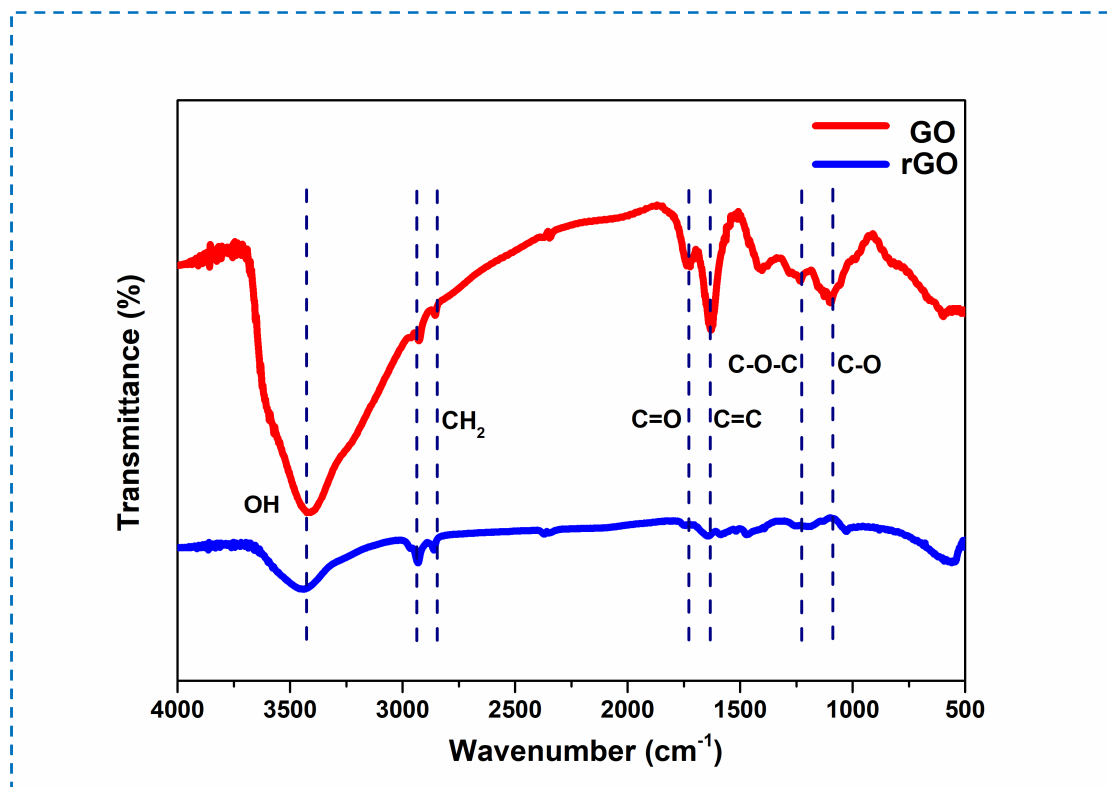
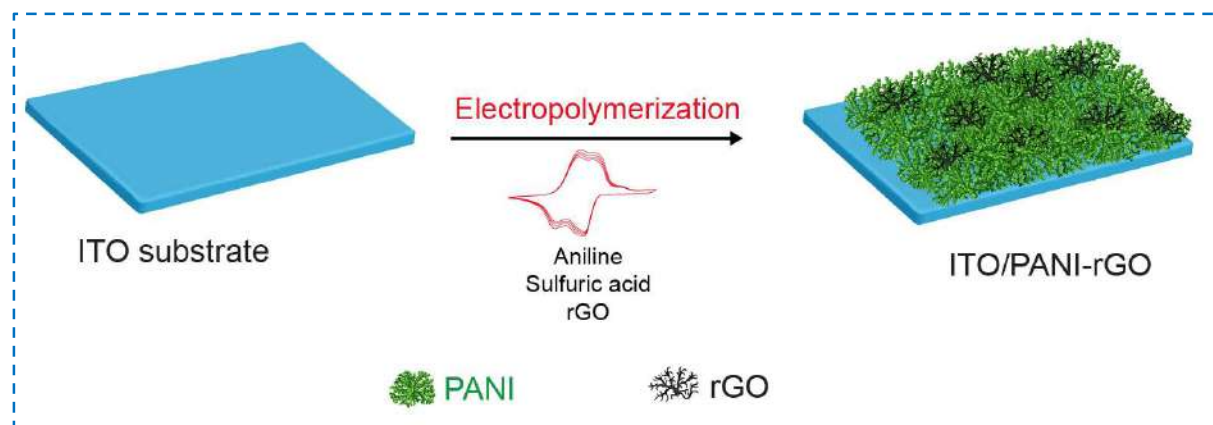


Figure IV.2: Les spectres FTIR de GO et rGO.

## IV.2 Synthèse des films minces de PANI-GO et PANI-rGO

Selon le processus de synthèse indiqué dans la [figure IV.3](#), les films minces de PANI ont été préparés en utilisant la méthode d'électrodéposition et avant de commencer la synthèse de films minces, les substrats d'ITO ont été soigneusement nettoyés (Le protocole de nettoyage est mentionné dans le chapitre II).



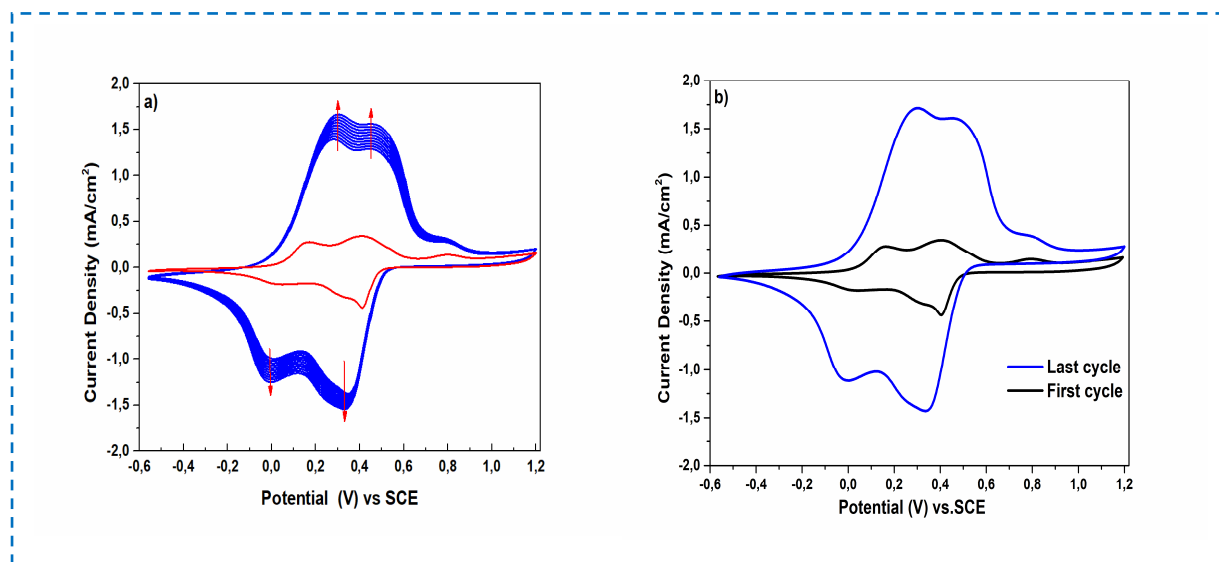


**Figure IV.3:** Représentation schématique de la méthode de préparation des films minces ITO/PANI-rGO.

### IV.3 Couches minces de PANI-rGO

#### IV.3.1 Électrodéposition de PANI-rGO

La figure IV.4 correspond aux voltammogrammes enregistrés de film mince PANI-rGO synthétisés par la méthode de voltamétrie cyclique sur le substrat d'ITO pendant 10 cycles entre -0,56 et 1,2 V/ECS avec une vitesse de balayage de 50 mV/s pour favoriser la croissance de composite.



**Figure IV.4:** Voltammogrammes cycliques enregistrés de (a) film mince PANI-rGO sur ITO pendant 10 cycles à une vitesse de balayage de 50 mV/s. Insérer : image MEB. (b) les 2 cycles de voltammogrammes (1<sup>er</sup>, et 10<sup>e</sup>).

La [figure IV.4 \(a\)](#) montre l'allure des voltammogrammes cycliques lors la croissance de PANI-rGO sur ITO. Le rGO a été formé *in situ* avec le PANI sur le substrat ITO après échange d'ions soumis à dix balayages successifs dans la gamme de potentiel. Ainsi, on observe que deux paires de pics redox augmentent continuellement à chaque cycle en raison de la transition entre les groupes quinone/hydroquinone dans rGO, qui est typique des matériaux en carbone [6]. Par ces groupes fonctionnels de rGO, des monomères d'aniline peuvent être attachés aux nanofeuilles de rGO (l'insertion de la [figure IV.4 \(a\)](#) a montré les groupes de formation de rGO dans le réseau 3D PANI par caractérisation MEB). De plus, les nanofeuilles de rGO ont une bonne conductivité, ce qui a contribué à augmenter considérablement la densité de courant par rapport aux couches minces PANI précédentes.

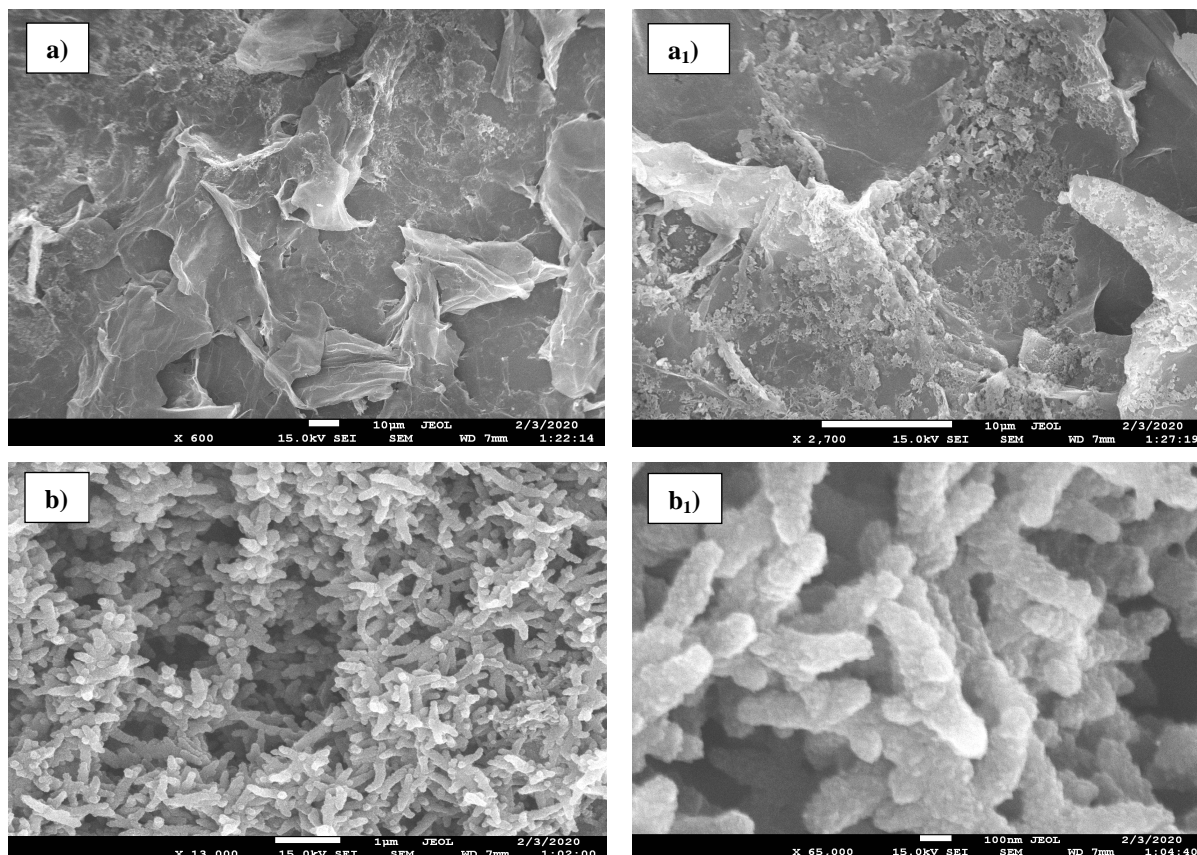
La [figure IV.4 \(b\)](#) du profil des voltammogrammes cycliques montre le pic d'oxydation de PANI-rGO situé à 0,3 V et 0,5 V/ECS et le pic de réduction à 0,05 V et 0,3/ECS pour les premier et dernier cycles. La grande transition entre le premier et le dernier cycle démontre l'électroactivité accrue de la croissance du film PANI-rGO à la surface de l'ITO par rapport aux voltammogrammes précédents, confirmant ainsi la bonne conductivité du film PANI-rGO, et a permis d'améliorer le film. Bien que pour la conductivité du PANI, les feuilles de rGO améliorent l'interface de contact entre le PANI et l'électrolyte [7] et expliquent ainsi la différence dans les cycles de voltammogramme lors la formation de film PANI-rGO qui présente une surface élevée et ouverte.

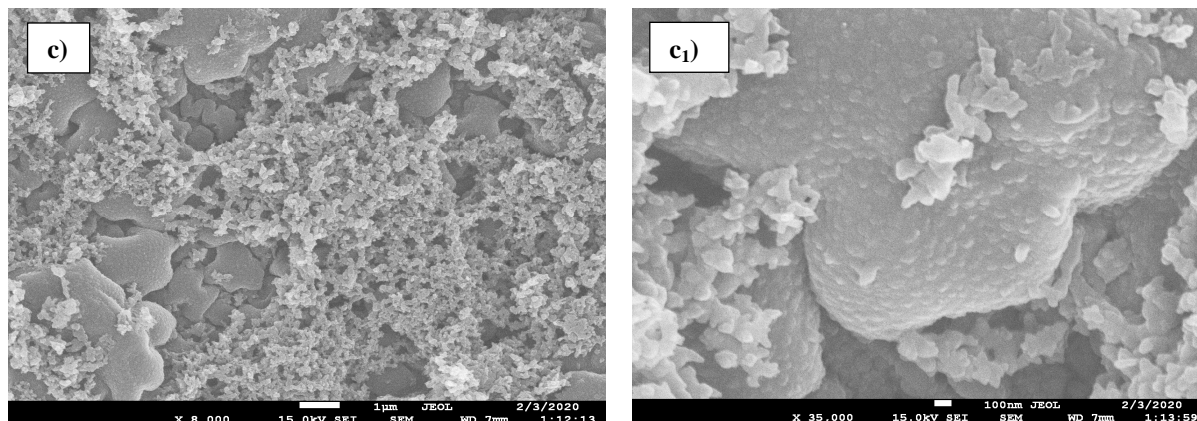
### IV.3.2 L'étude morphologique par MEB

Le MEB a été utilisé pour caractériser les morphologies des films minces d'ITO/rGO, ITO/PANI et ITO/PANI-rGO, comme indiqué sur la [figure IV.5](#). Les images MEB de la [figure IV.5 \(a\)](#) montre l'apparence de la surface rGO et confirme le dépôt des couches rGO sur l'ITO. Comme on peut l'observer, une conception de clusters, forme une structure 3D avec des couches ridées à distribution aléatoire, avec une épaisseur moyenne de plusieurs nanomètres, ceci peut également confirmer que le GO a été réduit chimiquement pour former rGO en utilisant de l'hydrate d'hydrazine [8]. Tandis que la [figure IV.5\(b\)](#) montre la morphologie de surface du film mince ITO/PANI, qui constitue un réseau interconnecté de nanofibres, et représente une structure de chaîne polymère uniforme bien arrangée et ordonnée, ce qui rend ce réseau utile pour le transport d'électrons à l'interface électrolyte-couche mince [9,10] où montre clairement le diamètre du PANI (environ 100 nm) et la

longueur de taille uniforme d'environ 1  $\mu\text{m}$ , tout en obtenant une microstructure plus régulière et uniforme, offrant ainsi des sites plus actifs pour les fixations de polluants par exemple.

La [figure IV.5 \(c\)](#) montre la morphologie de surface du film mince ITO/PANI-rGO et une vue agrandie de ce film. Il est à noter que les couches de rGO qui ont été recouvertes de nanofibres de PANI sont bien disposées et uniformément dispersées. Avec la vue agrandie, nous pouvons observer les nanofibres de PANI qui recouvrent largement les couches de rGO et s'incrustent avec elles, nous pouvons dire qu'il a formé des liaisons en interaction avec lui, c'est ce qui facilite le processus de transfert d'électrons car le point de fusion pratique est de former une plate-forme fertile pour le transfert d'électrons et l'accélération de la réponse électrique.





**Figure IV.5:** Images MEB des couches minces (a) couches ITO/rGO, (b) ITO/PANI et (c) ITO/PANI-rGO.

### IV.3.3 Analyse par XPS spectroscopie

La composition de surface et les états chimiques des matériaux synthétisés sont analysés par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS). La [figure IV.6](#) représente les spectres XPS de PANI-GO et PANI-rGO sur des substrats d'ITO. Comme le montre la [figure IV.6 \(a\)](#) et à travers les éléments présentés, les pics centrés à 285 eV ( $C_{1s}$ ), 400 eV ( $N_{1s}$ ) et 533 eV ( $O_{1s}$ ) sont tous visibles avec un large intervalle du spectre. Le pic  $N_{1s}$  observé à 400 eV indique la formation de ponts azoïques ( $C-N=N-C$ ) que l'on trouve couramment dans les matériaux carbonés modifiés [11] avec confirmation de la présence de PANI dans ces composites présentés. La diminution du rapport O/C après la réduction de GO en rGO, démontre que la réduction chimique/électrochimique élimine la plupart des fonctionnalités d'oxygène de l'oxyde de graphène [5].

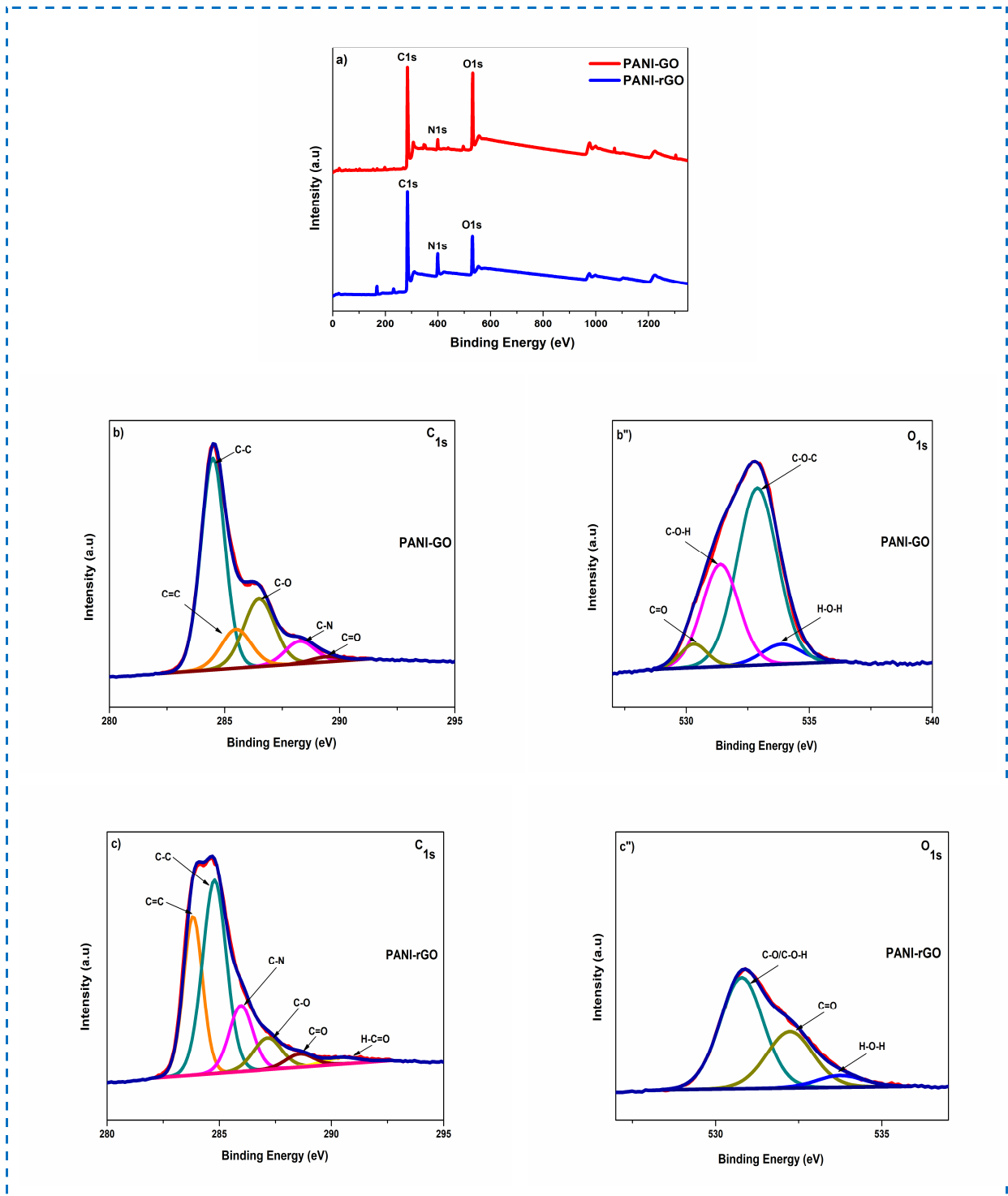
De plus, la [figure IV.6 \(b\) et \(c\)](#) indique le spectre  $C_{1s}$  déconvolué de PANI-GO et PANI-rGO respectivement, révélant la présence de différents types de groupes fonctionnels carbonés, on note que par rapport à PANI-GO peut être ajusté en courbe en cinq composants de pointe avec les groupes ( $C-C$ ) à 284,5 eV et les groupes ( $C=C$ ) à 285,4 eV dans les cycles aromatiques suivis du groupe des composants d'oxydes de surface ( $C-O$ ) à 285,8 eV, groupes ( $C-N$ ) à 288,3 eV et groupes ( $C=O$ ) à 288,6 eV. La forte teneur en oxygène du GO est essentiellement liée à l'utilisation du  $KMnO_4$  comme agent oxydant lors de sa préparation [12], tandis que le PANI-rGO révélant la présence de différents types de groupements fonctionnels carbonés ([figure IV.6 \(c\)](#)) soit des groupements carbonés non

oxygénés (C–C, C=C, C–H) à 283,9 eV et 284,6 eV, carbone azoté (C–N, C=N) vers 285,9 eV et carbone oxygéné (C–O, C=O, O–C=O) entre 286,9 eV et 288 eV[13–16].

Les régions des composants  $C_{1s}$  de PANI-GO montrent que les C oxygénés sont deux fois supérieurs à celui de PANI-rGO. Cela suggère que le traitement chimique/électrochimique a partiellement restauré le réseau d'électrons p en éliminant la plupart des groupes fonctionnels oxygène sur les feuilles de graphène[5,17].

Les spectres de niveau de cœur  $O_{1s}$  du film mince PANI-GO illustré à la [figure IV.6 \(b''\)](#) peut être ajusté avec deux contributions principales à 531,7 et 532,7 eV correspondant aux liaisons C–O–C et C–O[18,19], respectivement. Un troisième composant, situé à 530,7 eV, peut être attribué aux fonctionnalités cétone et quinone (C=O) en moindre quantité, qui apparaît au bord ou lié au plan basal de GO sous forme de groupes carbonyle. La contribution supplémentaire plus faible observée à 534 eV est liée à l'intercalation de l'eau[5,20].

Après la réduction chimique/électrochimique de PANI-GO, deux composants liés à C–OH (530,5 eV) et C=O (532,7 eV) sont devenus clairement visibles avec de très faibles intensités ([figure IV.6 \(c''\)](#)) et une diminution notable des aires relatives en raison de la perte/conversion complète des groupes C–O–C[21]. Les molécules d'eau piégées entre les couches de graphène ont été éliminées lors de la réduction chimique/électrochimique de GO[21].

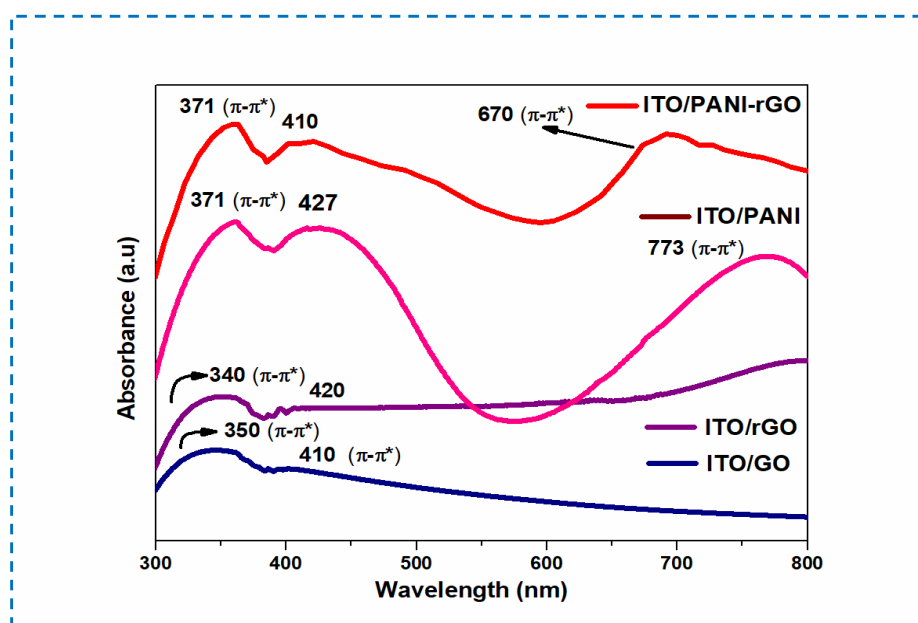


**Figure IV.6:** Les spectres XPS des films minces de PANI-GO et PANI-rGO : (a) spectre d'enquête, (b) et (b'') C<sub>1s</sub> et O<sub>1s</sub> spectres de PANI-GO, (c) et (c'') C<sub>1s</sub> et O<sub>1s</sub> spectres de PANI-rGO.

### IV.3.4 Analyse par UV-vis spectroscopie

L'absorption et les états optiques des films minces synthétisés sont étudiés par ultraviolet visible spectroscopie (UV-vis). La [figure IV.7](#) représente les spectres d'absorption optique des films GO, rGO, PANI et PANI-rGO. Un déplacement du pic d'absorption de GO de 350 nm à environ 380 nm avant la réduction, est observé démontrant les transitions  $\pi-\pi^*$  des liaisons C-C dans les cycles aromatiques, tandis que le pic plat observé à 410 nm qui est dû à la caractéristique n- $\pi^*$  transitions des liaisons C=O[22].

Le pic dans les spectres de rGO à 340 en raison de la bande d'absorption  $\pi-\pi^*$  démontre l'élimination des fonctions d'oxygène dans la partie externe du GO et les conjugaisons d'électrons de C-C dans les niveaux basaux des nanofeuilles de GO récupérées, ce qui en fait l'oxyde de graphène réduit[23,24].



**Figure IV.7:** Spectres UV-visibles des films minces ITO/GO, ITO/rGO, ITO/PANI et ITO/PANI-rGO.

PANI présente trois pics d'absorptions fortes bien définis attribués à environ 371, 427 et 773 nm correspondant à sa formation de PANI. Les pics observés à 317 nm et 427 nm sont attribués à la transition des électrons du HOMO au LUMO et crédités aux transitions électroniques  $\pi-\pi^*$  des cycles benzénoides, des ions polaires et des excitations des ions bipolaires des cycles quinoïdes tandis que le l'autre à 773 nm correspond aux transitions électroniques entre les unités quinoïde et benzénoïde[25–27]. Deux types de pics

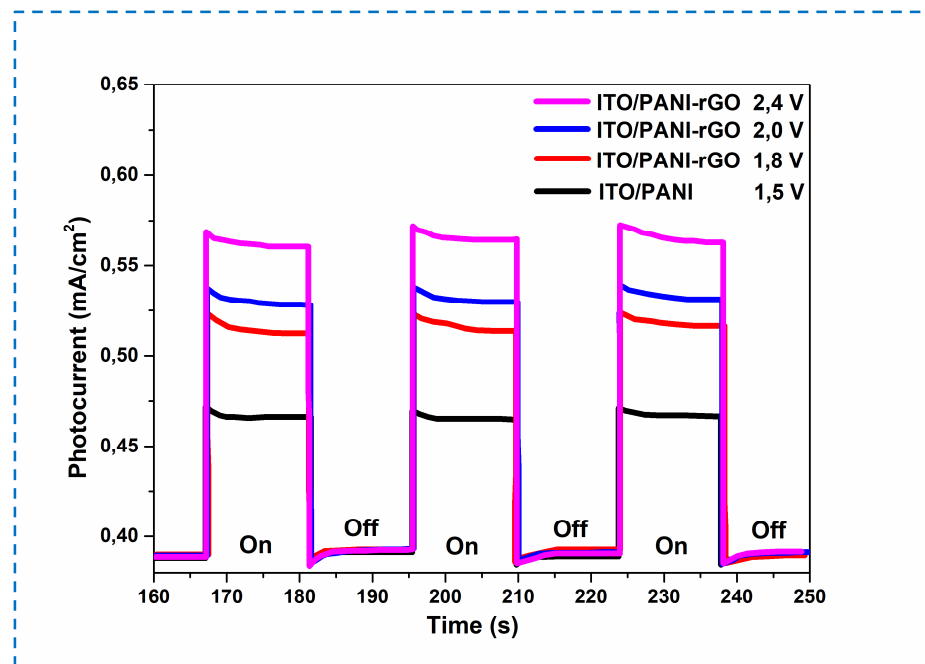
caractéristiques ont été observés dans les spectres UV-VIS du film mince PANI-rGO, à 371 nm et 410 nm qui sont attribués respectivement au PANI et au rGO.

#### IV.4 Les performances photoélectrochimiques de PANI-rGO

La performance photoélectrique est généralement évaluée en fonction de la capacité à absorber la lumière, car elle a un effet efficace et direct sur les trous optiques et les électrons. Les réponses photocourant-temps des films minces ITO/PANI et ITO/PANI-rGO sous une lumière intermittente ont été étudiées dans une solution de KCl 0,1 M à des valeurs de potentiels appliqués croissantes.

La [figure IV.8](#) montre la variation du photocourant en fonction du potentiel appliqué des hybrides synthétisés (PANI-rGO). Les paires électron-trou sont excitées dans les semi-conducteurs lorsque sont exposés directement à la lumière. Pour cela, nous avons utilisé une différente gamme de potentiels pour étudier les performances de photocourant de ces films minces. On remarque que la densité de courant  $i$  dans les conditions d'obscurité est une droite proche de zéro, alors que, sous illumination, on observe qu'il y a une augmentation significative du courant avec une réponse verticale rectangulaire. Des réponses de photocourant rapides et uniformes à tous les cas d'allumage et d'extinction ont été observées sur toutes les électrodes avec des valeurs positives, ce qui est une caractéristique d'un semi-conducteur de type n, cela s'explique par la présence de porteurs de charge qui se transfèrent de bande de valence (VB) vers la bande de conduction (CB) sous illumination UV (excitation photonique). Avec l'éclairage continu, la génération d'électrons photoexcités annihile le champ électrique interne, car les électrons et les trous s'accumulent et conduisent à la recombinaison de la charge [28], alors qu'il a été noté que l'intensité du photocourant des électrodes PANI-rGO était significativement améliorée par rapport aux électrodes de PANI pures. Après la modification avec rGO, l'électrode photoélectrique PANI-rGO a montré un photocourant plus élevé (plus de  $0,53 \text{ mA/cm}^2$  à 1,8 V) et a atteint de bonnes valeurs. Il a démontré qu'il pouvait faciliter le transfert d'électrons et supprimer la combinaison électron-trou [29], pour atteindre des valeurs en photocourant beaucoup plus élevé et une photoréponse plus rapide. Selon A. Henni et *al.* [8] le rGO peut avoir conduit à l'élargissement de la bande interdite de PANI-rGO en augmentant l'intensité des porteurs dans la bande de valence. Cependant, on observe que l'intensité du photocourant des électrodes PANI-rGO augmente raisonnablement avec l'augmentation de potentiel (plus de  $0,57 \text{ mA/cm}^2$  à 2,4 V).





**Figure IV.8:** Les courbes de réponse photocourant des films ITO/PANI et ITO/PANI-rGO.

#### IV.5 L'activité photocatalytique de PANI-rGO

Les colorants synthétiques sont l'une des principales sources de pollution dans l'eau. En plus, plusieurs colorants sont toxiques et causent la destruction directe de plusieurs communautés aquatiques. Parmi eux, le Rouge Congo (RC) est une molécule diazoïque synthétique, c'est-à-dire qui possède deux fois la structure de l'azobenzène. Le Rouge Congo est à la fois un colorant hydrosoluble anionique typique utilisé dans les industries du textile et de la cellulose de coton [30]. Le RC présente une stabilité structurale et il est dangereux pour le milieu aquatique, même à de faibles concentrations.

Comme la photocatalyse est une approche respectueuse de l'environnement basée sur des matériaux semi-conducteurs, nos films minces ITO/PANI et ITO/PANI-rGO préparés ont été validés en surveillant la dégradation de RC (sous irradiation UV comme source de lumière) en utilisant un seul substrat de films minces de catalyseurs avec des études d'influence du pH et la température dans la dégradation des colorants organiques.

##### IV.5.1 Optimisation des paramètres de photodégradation

La plupart des recherches précédentes ont principalement mis l'accent sur les mécanismes de photodégradation de différents composés organiques de substitution. À ce

jour, de modestes progrès techniques ont été réalisés dans le développement d'une technologie photocatalytique pour une application industrielle pour le traitement des polluants. L'un des obstacles techniques à l'extension de la technologie photocatalytique est la présence d'un certain nombre de facteurs de système nécessitant des tests rapides. Au cours de la photocatalyse, certains facteurs peuvent affecter le milieu réactionnel et donc il faut contrôler l'efficacité de l'activité photocatalytique. Cela inclut le pH[31,32], la concentration initiale[33], la vitesse d'agitation[34], la réaction, le rendement lumineux et la distance entre les sources lumineuses et le milieu[34].

### **a) Effet de la concentration**

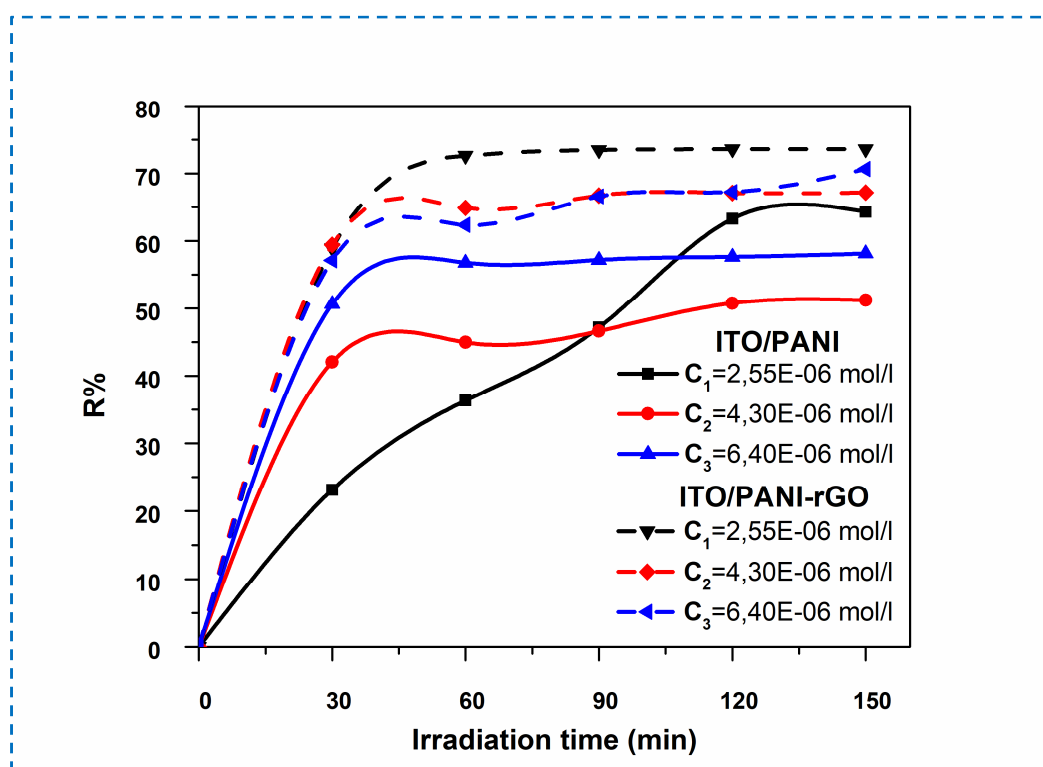
Pour une charge de catalyseur donnée, la variation de la concentration du polluant dans la solution en fonction du temps permet de déterminer la constante d'adsorption  $K$  et la constante de réaction  $k$ . Ainsi est-il possible de connaître le mécanisme et l'ordre de la réaction hétérogène[35].

10 ml de différentes concentrations de RC sont placés avec des substrats ITO/PANI et ITO/PANI-rGO à différents intervalles de temps d'irradiation, puis  $[RC]$  est évalué à l'aide d'un spectromètre UV-vis. Avant d'exposer la suspension de colorant à l'irradiation, le processus d'adsorption a été effectué dans l'obscurité pendant 10 min pour atteindre l'équilibre d'adsorption-désorption.

On observe sur la [figure IV.9](#) pour ITO/PANI qu'après 30 minutes la dégradation de RC dans  $C_1$  d'environ 25 % par rapport à la concentration de  $C_2$  d'environ 40 %. Quant à la concentration en  $C_3$ , la dégradation du RC atteint environ 50 %. Ensuite, après 120 min de photocatalyse, la dégradation RC à toutes les concentrations était assez convergente, atteignant 60 %, ces résultats sont acceptables par rapport à la surface des films minces ITO/PANI (1 substrat/1cm<sup>2</sup>) et les différentes concentrations du RC suspension.

De plus, nous avons observé à partir des courbes d'ITO/PANI et avec le passage du temps d'irradiation que le colorant RC se décompose et cela est dû au processus d'adsorption et de photo-dégradation entre la suspension et la surface du film PANI. Par ailleurs, concernant les courbes ITO/PANI-rGO, on remarque que le taux de dégradation de la suspension RC a bien augmenté par rapport aux courbes ITO/PANI. Après les 30 premières minutes, la dégradation du RC pour toutes les concentrations atteint près de 60 %, et après

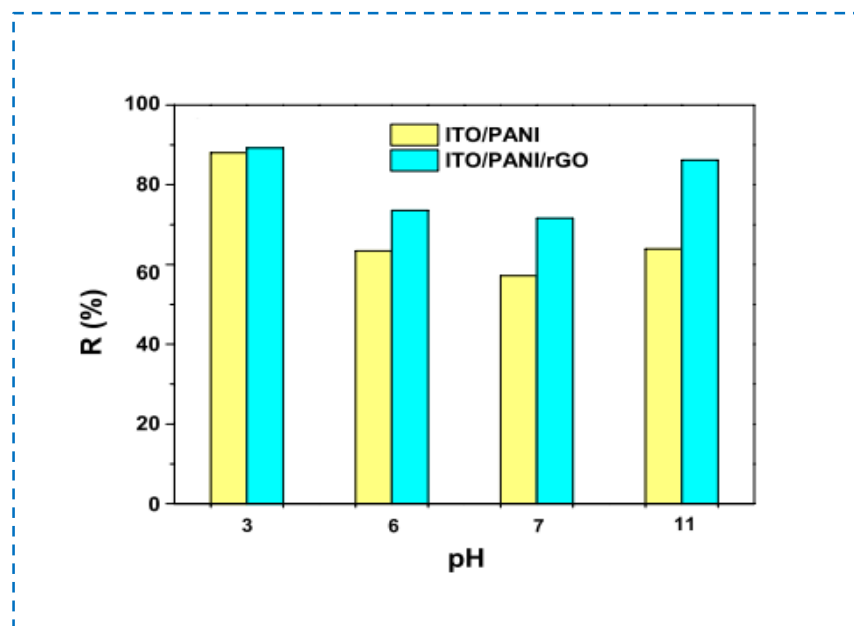
120 min de photocatalyse, la dégradation du RC atteint 70 % pour  $C_1$  et  $C_2$ , et environ 77 % pour le  $C_3$ , respectivement. Il peut être conclu que la présence principale de rGO dans la structure de PANI a une photoactivité améliorée, ceci est lié à l'effet synergique entre rGO et PANI. Le même effet a été observé dans l'étude précédente de Henni et *al.*[36] lors de l'utilisation de ZnO/rGO. Par conséquent, l'amélioration des propriétés du substrat peut être attribuée à la bonne activité électrique de PANI et à la conductivité électrique élevée du rGO synthétisés[37,38].



**Figure IV.9:** La dégradation photocatalytique du congo rouge avec différentes concentrations par rapport à des intervalles de temps spécifiques par les photocatalyseurs ITO/PANI et ITO/PANI-rGO sous irradiation UV.

### b) Effet de pH

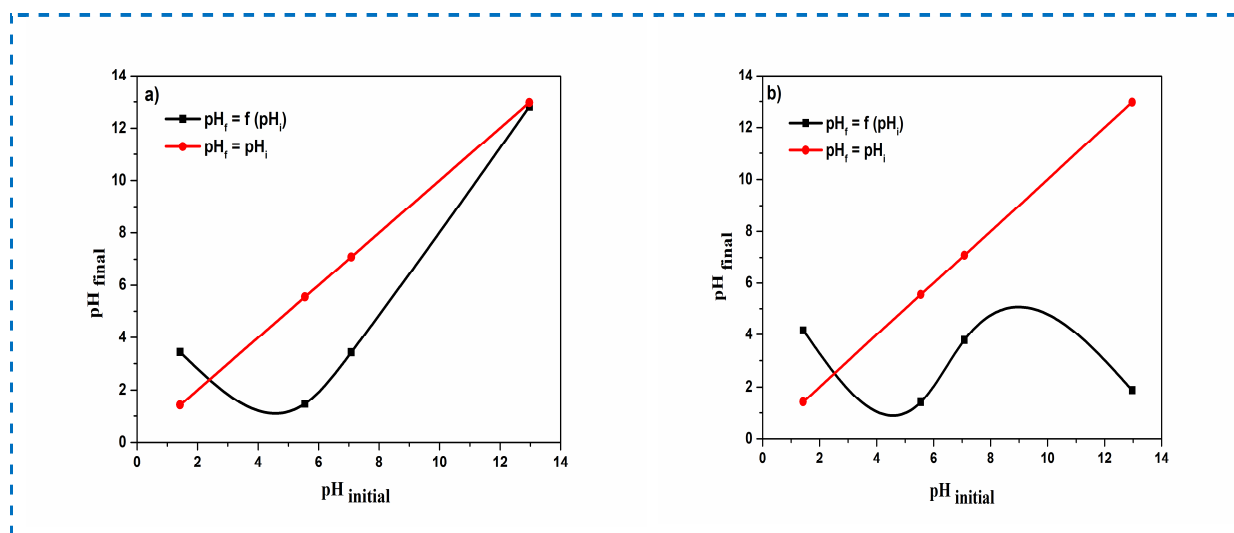
Le facteur pH est également considéré comme un facteur très important et permet d'accélérer et de modifier le processus photocatalytique. Le pH d'une solution a une influence remarquable sur la photodégradation de RC à partir de solutions aqueuses, en raison de l'influence des protons sur le degré de dispersion protonée des adsorbants en solution aqueuse et cela influence directement la charge de surface en affectant les sites de liaison de surface.



**Figure IV.10:** L'effet de pH dans la photodégradation de Rouge Congo.

L'activité de dégradation photocatalytique du RC par ITO/PANI et ITO/PANI-rGO à différents pH est illustrée à la [figure IV.10](#). On observe que le RC a une efficacité de dégradation élevée dans un temps d'irradiation court en milieu acide (atteint environ 90% pour ITO/PANI et ITO/PANI-rGO). Cela est dû au comportement PANI qui fonctionne bien en milieu acide par rapport au milieu basique. Alors que dans le milieu à pH égal 7, le taux de dégradation était proche de 60% pour ITO/PANI et de 75% pour ITO/PANI-rGO. Pour cela, on peut conclure que le pH a un effet fort sur le processus de dégradation des polluants.

Le point de charge zéro  $pH_{pzc}$  est très important pour étudier le processus du mécanisme d'adsorption ainsi que pour déterminer l'effet du pH sur l'adsorption. Lorsque le pH est supérieur à  $pH_{pzc}$ , la surface du catalyseur est chargée négativement et attire les cations, tandis lorsque elle est chargée positivement, repousse les cations à un pH inférieur à  $pH_{pzc}$  [39,40]. Le  $pH_{pzc}$  de ITO/PANI et ITO/PANI-rGO s'est avéré être respectivement 2,76 et 3,09, comme le montre la [figure IV.11 \(a\) et \(b\)](#). Étant donné l'adsorbant est chargé positivement selon les résultats, il est préférable de travailler dans des  $pH > pH_{pzc}$  pour la dégradation de RC.

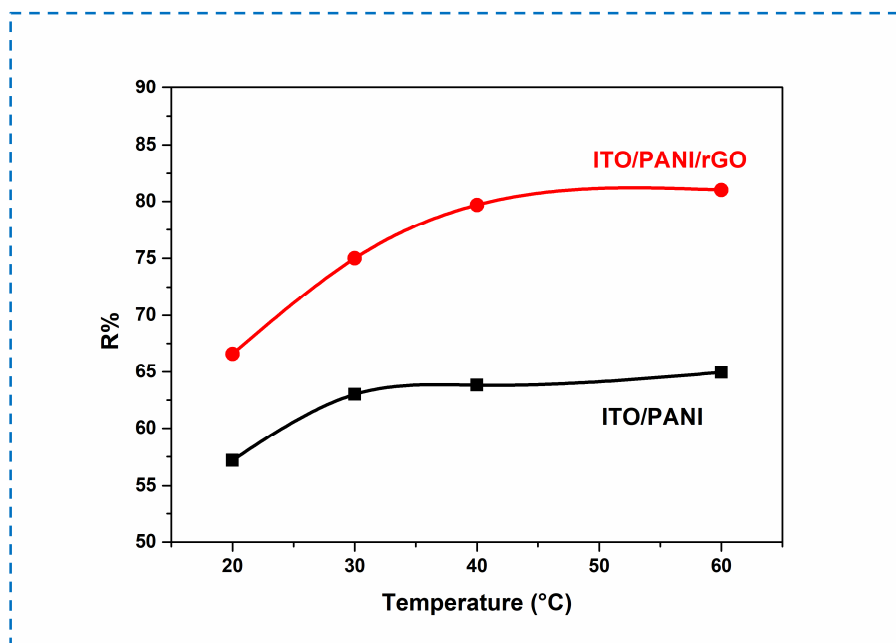


**Figure IV.11:** Les courbes point de charge zéro de (a) ITO/PANI et (b) ITO/PANI-rGO.

### c) Effet de la température

Grâce à l'activation photonique, les systèmes photo-catalytiques ne nécessitent pas d'énergie thermique et opèrent à la température ambiante. La température optimale est généralement comprise entre 20 et 80 °C. Dans ce domaine, l'augmentation de la température active la décomposition photocatalytique. Par exemple, une augmentation de la température de 12 à 57°C accroît la vitesse de décomposition du 4-chlorophénol[41]. Dans notre étude, la [figure IV.12](#) illustre l'effet de la température sur le processus photocatalytique, car la température est également un facteur très important et dépend fortement de l'augmentation du taux de photodégradation.

Il a été observé qu'à  $T = 20^\circ\text{C}$ , le taux de dégradation est de 58% et 66% pour ITO/PANI et ITO/PANI-rGO, respectivement. En augmentant la température à 40°C, le taux de dégradation est plus important et atteint le 80 % pour ITO/PANI-rGO tout en conservant les mêmes conditions. L'effet de la température joue un rôle très important dans les procédés photocatalytiques en tant que catalyseur et accélérateur de la dégradation des colorants.

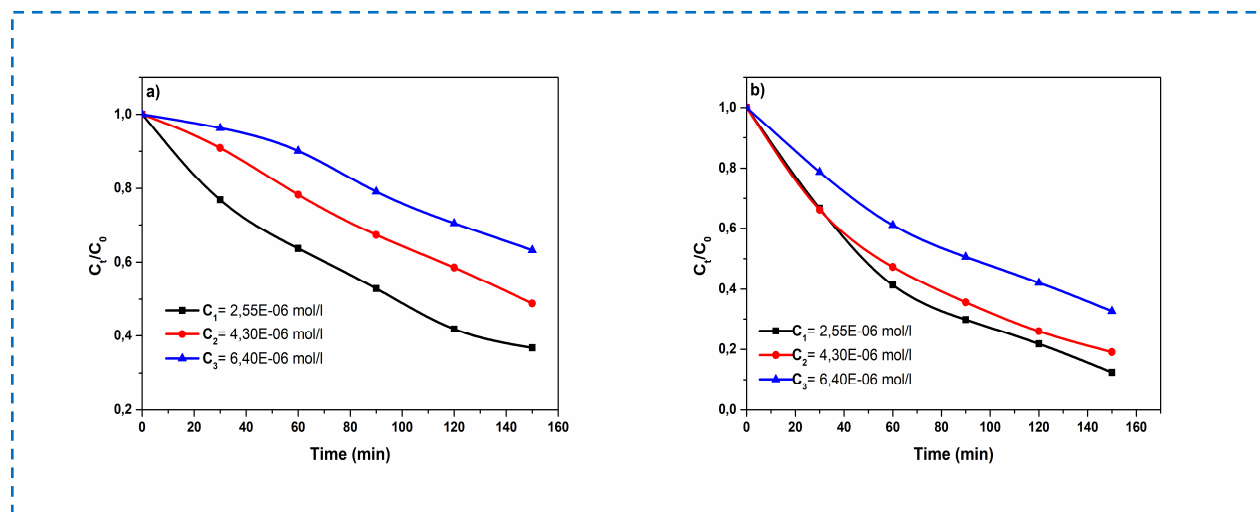


**Figure IV.12:** L'effet de température dans la photodégradation de Rouge Congo.

#### IV.5.2 Étude cinétique des films minces PANI-rGO

La cinétique d'adsorption d'ITO/PANI et d'ITO/PANI-rGO a été examinée pour RC en traçant les valeurs  $C_t/C_0$  en fonction du temps d'irradiation où  $C_0$  est la concentration initiale de RC et  $C_t$  est la concentration de RC à différents temps.

Comme la montre à la [figure IV.13](#), l'activité photocatalytique a progressivement diminué en présence de films minces après les 60 minutes de temps de contact sous irradiation UV. A l'équilibre, les valeurs  $C_t/C_0$  obtenues pour les films minces ITO/PANI est 0,36, 0,48 et 0,63, et pour ITO/PANI-rGO est 0,12, 0,19 et 0,32 selon la concentration initiale de RC. Une valeur significativement inférieure de  $C_t/C_0$  est obtenue en utilisant la concentration initiale inférieure de RC en comparant les deux échantillons. Les valeurs inférieures pour les électrodes ITO/PANI-rGO de  $C_t/C_0$  ont été obtenues, ce qui a confirmé l'affinité du polluant colorant envers la surface du film mince ITO/PANI-rGO avec une dégradation photocatalytique améliorée du RC à la surface.



**Figure IV.13:** Les courbes cinétique ( $C_t/C_0$ ) de dégradation du Congo rouge en fonction du temps à l'aide des films minces (a) ITO/PANI, (b) ITO/PANI-rGO.

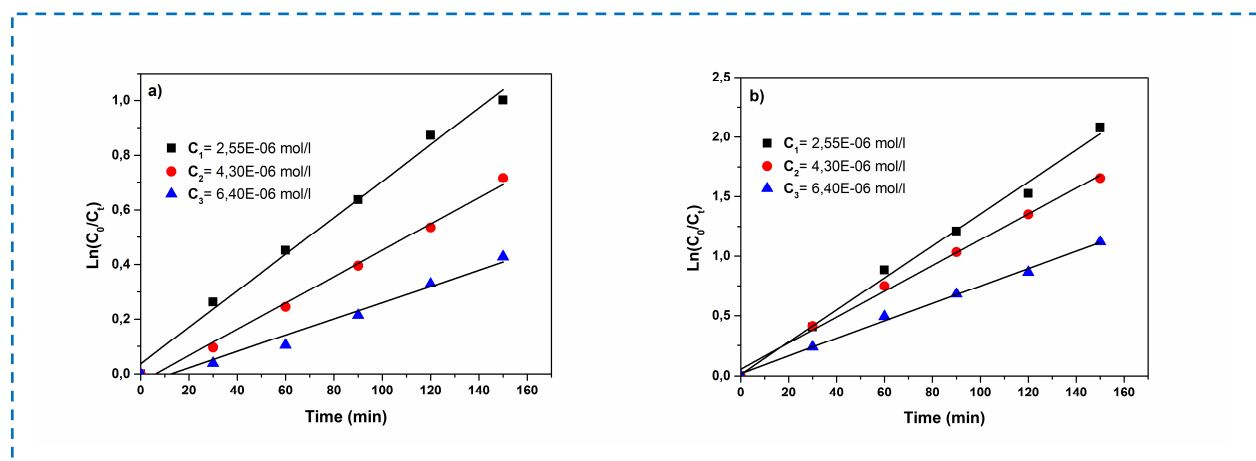
Les données cinétiques ont été utilisées pour ajuster l'équation du pseudo-premier ordre [42] qui s'est exprimée comme suit :

$$r = -\frac{d[RC]}{dt} = k_{app}[k_{photolysis} + k_{photocatalysis}] = k_{app}[RC] \quad (\text{IV.1})$$

Où  $[RC]$  est la concentration de colorant, (t) est le temps exprimé en minutes et  $k_{app}$  est la constante de vitesse de pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ). Il est évident que le  $k_{app}$  dépend de la concentration de RC.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{app} \cdot t \quad (\text{IV.2})$$

Les tracés de  $\ln(C_0/C_t)$  en fonction du temps (voir la figure IV.14 (a) et (b)) affiche des lignes droites, indiquant une bonne corrélation avec l'équation du premier ordre et suggérant que le nanocomposites ITO/PANI et ITO/PANI-rGO possède une activité catalytique élevée (les paramètres cinétiques répertoriés dans le tableau IV.1). On remarque aussi que les valeurs de  $k_{app}$  diminuent avec l'augmentation de la concentration. Par contre, le coefficient de corrélation du modèle de pseudo-premier ordre à peu près ( $R^2 = 0,99$ ) pour les trois concentrations.



**Figure IV.14:** Les courbes cinétiques  $\ln(C_0/C_t)$  de dégradation du Congo rouge en fonction du temps à l'aide des films minces (a) ITO/PANI, (b) ITO/PANI-rGO.

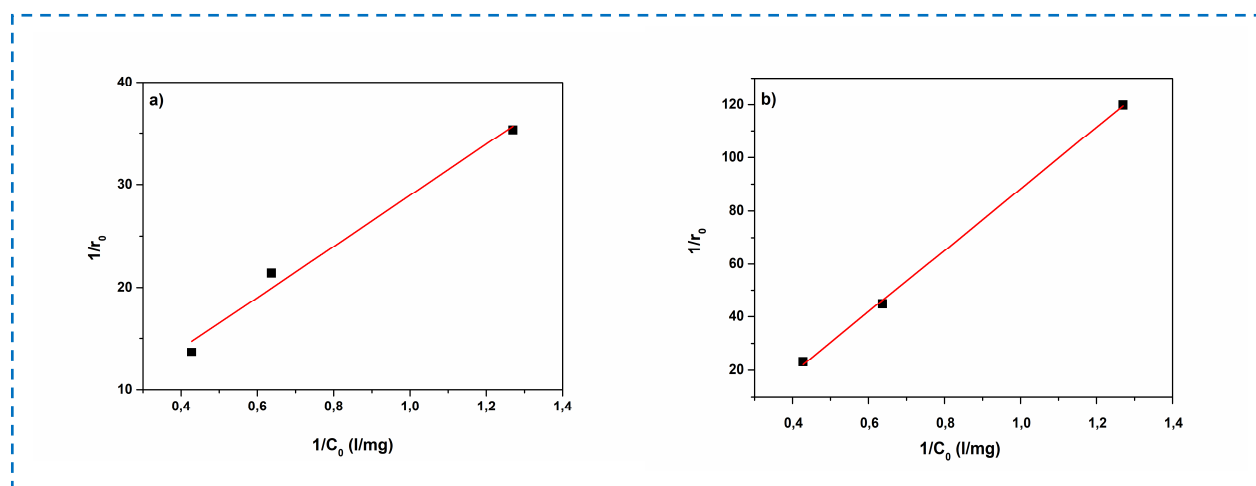
Afin de mieux comprendre les propriétés d'adsorption des espèces adsorbées à la surface du photocatalyseur à couches minces, la cinétique de photo-dégradation de RC a été fournie avec une formule linéaire à partir des équations de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (IV.3) [43], et cela est illustré par la figure IV.15(a) et (b).

$$r_0 = \frac{k_r \cdot K \cdot C_0}{1 + K \cdot C_0} \text{ ou } \frac{1}{r_0} = \frac{1}{K \cdot k_r} + \frac{1}{C_0} + \frac{1}{k_r} \text{ (IV.3)}$$

Où  $1/r_0$  et  $1/C_0$  sont des variables dépendantes,  $1/k_r$  est le coefficient linéaire et  $1/(k_r \cdot K)$  est le coefficient angulaire de la droite.

Les valeurs calculées selon le modèle Langmuir-Hinshelwood sont présentés dans le tableau IV.1. Ensuite, les données de dégradation photocatalytique de RC ( $k_r$  et  $K$ ) à l'aide de films minces ITO/PANI et ITO/PANI-rGO sont en accords avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood avec un coefficient de corrélation très élevé ( $R^2 = 0,97$  et  $0,98$ ) pour les deux films minces.





**Figure IV.15:** Les courbes cinétiques selon le modèle Langmuir–Hinshelwood en présence des nanocomposites (a) ITO/PANI et (b) ITO/PANI-rGO.

**Tableau IV.1:** L'étude cinétique d'adsorption du rouge Congo Rouge avec les films minces ITO/PANI et ITO/PANI-rGO.

Modèles cinétiques et ses paramètres	Concentrations initiales ( $C_0$ $10^{-6}$ mol/L)					
	ITO/PANI			ITO/PANI-rGO		
	2,55	4,3	6,4	2,55	4,3	6,4
Cinétique de pseudo-premier ordre						
$k_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,03611	0,03144	0,02979	0,01064	0,01423	0,01855
$R^2$	0,99172	0,99219	0,96787	0,99236	0,99555	0,99607
Modèle Langmuir–Hinshelwood						
$K$ ( $\text{L.mg}^{-1}$ )	2,59227			2,49427		
$K_r$ ( $\text{mg.L}^{-1}\text{min}^{-1}$ )	0,33048674			0,34364261		
$R^2$	0,97082			0,99873		

Le nanocomposite ITO/PANI-rGO présente une meilleure performance photocatalytique en raison de l'effet synergique entre PANI et rGO. Selon les études expérimentales précédentes, PANI peut facilement former une structure de conjugaison  $\pi$  favorable avec une couche de graphène [44,45], et le rGO peut capturer directement les électrons photogénérés sous l'irradiation de la lumière ultraviolette, ce qui conduit en outre à une séparation de charge plus efficace et une photodécomposition améliorée du RC par le

nanocomposite ITO/PANI-rGO. Des résultats similaires ont été trouvés par Miao et al. [46] (tableau IV.2).

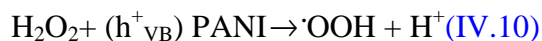
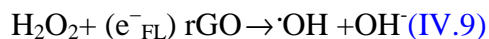
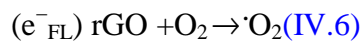
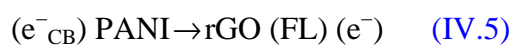
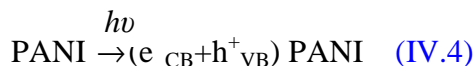
**Tableau IV.2:** Comparaison des paramètres cinétiques de la photodégradation du rouge Congo avec d'autres photocatalyseurs.

Photocatalyseur	Source d'irradiation	Temps de photo-dégradation	Cinétique de premier ordre ( $k_{app}$ min <sup>-1</sup> )	Références
PANI/rGO	Irradiation par UV-vis	40	0.109	[47]
Cu <sub>2</sub> O/ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> composite	Lampe mercure à haute pression	60	0.0099	[48]
Graphene/PANI/Cu <sub>2</sub> O	Irradiation par UV-vis	20	0.193	[46]
ITO/PANI	Irradiation par UV-vis	90	0.03144	Cette étude
ITO/PANI/rGO	Irradiation par UV-vis	90	0.01423	Cette étude

### IV.5.3 Le mécanisme photocatalytique de la dégradation RC

Le mécanisme proposé de photocatalytique de la dégradation RC est présenté dans la figure IV.16. Pour les photocatalyseurs (A) et les colorants (B), l'absorption de la lumière provoque les réactions ci-dessous :

A)



B)

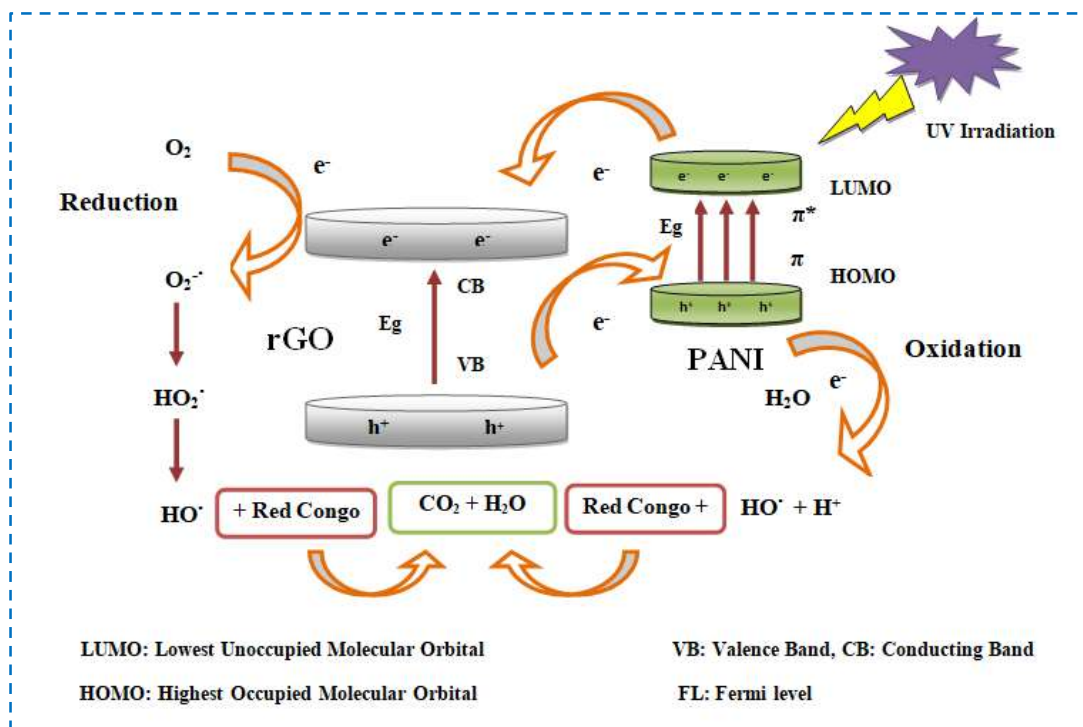
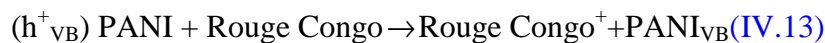


Figure IV.16: Illustration du mécanisme de la dégradation photocatalytique suggérée de Rouge Congo par films minces ITO/PANI-rGO.

Le potentiel CB de PANI est plus négatif que celui de rGO. Par conséquent, les électrons descendent du CB de PANI au niveau de Fermi (FL) de rGO, entraînant une suppression du processus de recombinaison des paires de charges. Dans le même temps, étant donné que le potentiel VB de rGO est plus positif que le potentiel VB du PANI, les trous sont plus facilement transférés du VB de rGO au PANI, formant un système de réaction en boucle fermée [48,49]. Par conséquent, les électrons et les trous photogénérés sont efficacement séparés au niveau de l'hétérojonction. Les trous photogénérés occupent l'énergie photonique principale, réagissent avec les molécules d'hydroxyde ou d'eau fixées à la surface du catalyseur pour générer des radicaux hydroxyles actifs, et les électrons photogénérés se transfèrent pour former des radicaux super oxyde avec l'oxygène dans la solution d'adsorption. Les molécules de colorant RC peuvent être oxydées par des radicaux hydroxyles et des radicaux superoxyde, qui sont tous les deux de puissants groupes réactifs oxydatifs.

**IV.6 Références**

- [1] S. Sinha, N.A. Devi, S. Nongthombam, R. Bhujel, S. Rai, G. Sarkar, B.P. Swain, Investigation of optical, electrical and electrochemical properties of polyaniline/rGO/Ag<sub>2</sub>O nanocomposite, *Diam. Relat. Mater.* 107 (2020) 107885.
- [2] S.N. Alam, N. Sharma, L. Kumar, Synthesis of graphene oxide (GO) by modified hummers method and its thermal reduction to obtain reduced graphene oxide (rGO), *Graphene*. 6 (2017) 1–18.
- [3] H. Chen, C. Huang, W. Yu, C. Zhou, Effect of thermally reduced graphite oxide (TrGO) on the polymerization kinetics of poly (butylene terephthalate)(pCBT)/TrGO nanocomposites prepared by in situ ring-opening polymerization of cyclic butylene terephthalate, *Polymer (Guildf)*. 54 (2013) 1603–1611.
- [4] H. Torkashvand, M.M. Bagheri-Mohagheghi, Synthesis of Si/rGO nano-composites as anode electrode for lithium-ion battery by CTAB and citrate: physical properties and voltage–capacity cyclic characterizations, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 32 (2021) 16456–16466.
- [5] B.D. Ossoonon, D. Bélanger, Synthesis and characterization of sulfophenyl-functionalized reduced graphene oxide sheets, *RSC Adv.* 7 (2017) 27224–27234.
- [6] J.M. Sieben, A. Ansón-Casaos, F. Montilla, M.T. Martínez, E. Morallon, Electrochemical behaviour of different redox probes on single wall carbon nanotube buckypaper-modified electrodes, *Electrochim. Acta.* 135 (2014) 404–411.
- [7] D.-W. Wang, F. Li, J. Zhao, W. Ren, Z.-G. Chen, J. Tan, Z.-S. Wu, I. Gentle, G.Q. Lu, H.-M. Cheng, Fabrication of graphene/polyaniline composite paper via in situ anodic electropolymerization for high-performance flexible electrode, *ACS Nano*. 3 (2009) 1745–1752.
- [8] A. Henni, N. Harfouche, A. Karar, D. Zerrouki, F.X. Perrin, F. Rosei, Synthesis of graphene–ZnO nanocomposites by a one-step electrochemical deposition for efficient photocatalytic degradation of organic pollutant, *Solid State Sci.* 98 (2019) 106039.
- [9] L. Shao, X. Wang, B. Yang, Q. Wang, Q. Tian, Z. Ji, J. Zhang, A highly sensitive ascorbic acid sensor based on hierarchical polyaniline coated halloysite nanotubes

- prepared by electrophoretic deposition, *Electrochim. Acta.* 255 (2017) 286–297.
- [10] M. Xu, Y. Song, Y. Ye, C. Gong, Y. Shen, L. Wang, L. Wang, A novel flexible electrochemical glucose sensor based on gold nanoparticles/polyaniline arrays/carbon cloth electrode, *Sensors Actuators B Chem.* 252 (2017) 1187–1193.
- [11] A. Le Comte, D. Chhin, A. Gagnon, R. Retoux, T. Brousse, D. Bélanger, Spontaneous grafting of 9, 10-phenanthrenequinone on porous carbon as an active electrode material in an electrochemical capacitor in an alkaline electrolyte, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 6146–6156.
- [12] T.S. Sreepasad, S.M. Maliyekkal, K.P. Lisha, T. Pradeep, Reduced graphene oxide–metal/metal oxide composites: facile synthesis and application in water purification, *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 921–931.
- [13] M. Li, X. Huang, C. Wu, H. Xu, P. Jiang, T. Tanaka, Fabrication of two-dimensional hybrid sheets by decorating insulating PANI on reduced graphene oxide for polymer nanocomposites with low dielectric loss and high dielectric constant, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 23477–23484.
- [14] Z. Gao, W. Yang, J. Wang, H. Yan, Y. Yao, J. Ma, B. Wang, M. Zhang, L. Liu, Electrochemical synthesis of layer-by-layer reduced graphene oxide sheets/polyaniline nanofibers composite and its electrochemical performance, *Electrochim. Acta.* 91 (2013) 185–194.
- [15] L.C.O. Silva, G.G. Silva, P.M. Ajayan, B.G. Soares, Long-term behavior of epoxy/graphene-based composites determined by dynamic mechanical analysis, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 6407–6419.
- [16] P. Ahuja, S.K. Ujjain, I. Arora, M. Samim, Hierarchically grown NiO-decorated polyaniline-reduced graphene oxide composite for ultrafast sunlight-driven photocatalysis, *ACS Omega.* 3 (2018) 7846–7855.
- [17] M. Algarra, A. González-Calabuig, K. Radotić, D. Mutavdzic, C.O. Ania, J.M. Lázaro-Martínez, J. Jiménez-Jiménez, E. Rodríguez-Castellón, M. Del Valle, Enhanced electrochemical response of carbon quantum dot modified electrodes, *Talanta.* 178 (2018) 679–685.

- [18] A. Ganguly, S. Sharma, P. Papakonstantinou, J. Hamilton, Probing the thermal deoxygenation of graphene oxide using high-resolution in situ X-ray-based spectroscopies, *J. Phys. Chem. C*. 115 (2011) 17009–17019.
- [19] K. Hu, X. Xie, T. Szkopek, M. Cerruti, Understanding hydrothermally reduced graphene oxide hydrogels: from reaction products to hydrogel properties, *Chem. Mater.* 28 (2016) 1756–1768.
- [20] V. Shubina, L. Gaillet, S. Ababou-Girard, V. Gaudefroy, T. Chaussadent, F. Farças, T. Meylheuc, C. Dagbert, J. Creus, The influence of biosurfactant adsorption on the physicochemical behaviour of carbon steel surfaces using contact angle measurements and X-ray photoelectron spectroscopy, *Appl. Surf. Sci.* 351 (2015) 1174–1183.
- [21] C. Zhao, H. Gao, C. Chen, H. Wu, Reduction of graphene oxide in Li-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 18360–18364.
- [22] F. Hanif, A. Tahir, M. Akhtar, M. Waseem, S. Haider, M.F.A. Aboud, I. Shakir, M. Imran, M.F. Warsi, Ultra-selective detection of Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> using glycine functionalized reduced graphene oxide/polyaniline nanocomposite electrode, *Synth. Met.* 257 (2019) 116185.
- [23] R. Krishna, E. Titus, O. Okhay, J.C. Gil, J. Ventura, E.V. Ramana, J.J.A. Gracio, Rapid electrochemical synthesis of hydrogenated graphene oxide using Ni nanoparticles, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 4054–4069.
- [24] Z. Çiplak, N. Yildiz, A. Çalimli, Investigation of graphene/Ag nanocomposites synthesis parameters for two different synthesis methods, *Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostructures*. 23 (2015) 361–370.
- [25] M. Alam, N.M. Alandis, A.A. Ansari, M.R. Shaik, Optical and electrical studies of polyaniline/ZnO nanocomposite, *J. Nanomater.* 2013 (2013).
- [26] H.S. Abdulla, A.I. Abbo, Optical and electrical properties of thin films of polyaniline and polypyrrole, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 10666–10678.
- [27] S. Goswami, S. Nandy, T.R. Calmeiro, R. Igreja, R. Martins, E. Fortunato, Stress induced mechano-electrical writing-reading of polymer film powered by contact electrification mechanism, *Sci. Rep.* 6 (2016) 19514.

- [28] W. Zhang, H. Guo, H. Sun, R. Zeng, Constructing ternary polyaniline-graphene-TiO<sub>2</sub> hybrids with enhanced photoelectrochemical performance in photo-generated cathodic protection, *Appl. Surf. Sci.* 410 (2017) 547–556.
- [29] W. Ma, D. Han, S. Gan, N. Zhang, S. Liu, T. Wu, Q. Zhang, X. Dong, L. Niu, Rapid and specific sensing of gallic acid with a photoelectrochemical platform based on polyaniline–reduced graphene oxide–TiO<sub>2</sub>, *Chem. Commun.* 49 (2013) 7842–7844.
- [30] V.S. Munagapati, D.-S. Kim, Adsorption of anionic azo dye Congo Red from aqueous solution by Cationic Modified Orange Peel Powder, *J. Mol. Liq.* 220 (2016) 540–548.
- [31] A. Fakhri, M. Naji, Degradation photocatalysis of tetrodotoxin as a poison by gold doped PdO nanoparticles supported on reduced graphene oxide nanocomposites and evaluation of its antibacterial activity, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 167 (2017) 58–63.
- [32] X. Wang, J. Jia, Y. Wang, Combination of photocatalysis with hydrodynamic cavitation for degradation of tetracycline, *Chem. Eng. J.* 315 (2017) 274–282.
- [33] A. Khataee, S. Arefi-Oskoui, M. Fathinia, A. Fazli, A.S. Hojaghan, Y. Hanifehpour, S.W. Joo, Photocatalysis of sulfasalazine using Gd-doped PbSe nanoparticles under visible light irradiation: kinetics, intermediate identification and phyto-toxicological studies, *J. Ind. Eng. Chem.* 30 (2015) 134–146.
- [34] G.R.S. Andrade, C.C. Nascimento, Z.M. Lima, E. Teixeira-Neto, L.P. Costa, I.F. Gimenez, Star-shaped ZnO/Ag hybrid nanostructures for enhanced photocatalysis and antibacterial activity, *Appl. Surf. Sci.* 399 (2017) 573–582.
- [35] H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.-M. Herrmann, Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania, *Appl. Catal. B Environ.* 39 (2002) 75–90.
- [36] A. Henni, N. Harfouche, A. Karar, D. Zerrouki, F.X. Perrin, F. Rosei, Synthesis of graphene–ZnO nanocomposites by a one-step electrochemical deposition for efficient photocatalytic degradation of organic pollutant, *Solid State Sci.* 98 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.106039>.



- [37] T. Guo, L. Wang, D.G. Evans, W. Yang, Synthesis and Photocatalytic Properties of a Polyaniline-intercalated layered protonic titanate nanocomposite with a p-n heterojunction structure, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 4765–4772.
- [38] O. Akhavan, The effect of heat treatment on formation of graphene thin films from graphene oxide nanosheets, *Carbon N. Y.* 48 (2010) 509–519.
- [39] H.A. Ghaly, A.S. El-Kalliny, T.A. Gad-Allah, N.E.A. Abd El-Sattar, E.R. Souaya, Stable plasmonic Ag/AgCl–polyaniline photoactive composite for degradation of organic contaminants under solar light, *RSC Adv.* 7 (2017) 12726–12736.
- [40] O. Bechambi, S. Sayadi, W. Najjar, Photocatalytic degradation of bisphenol A in the presence of C-doped ZnO: effect of operational parameters and photodegradation mechanism, *J. Ind. Eng. Chem.* 32 (2015) 201–210.
- [41] K. Hofstadler, R. Bauer, S. Novalic, G. Heisler, New reactor design for photocatalytic wastewater treatment with TiO<sub>2</sub> immobilized on fused-silica glass fibers: photomineralization of 4-chlorophenol, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 670–674.
- [42] C. Lalhriatpuia, Photocatalytic degradation of methylene blue from aqueous solutions using nanopillars-TiO<sub>2</sub> thin films: Batch reactor studies, *Sci Vis.* 18 (2018) 81–91.
- [43] F. Wu, W. Liu, J. Qiu, J. Li, W. Zhou, Y. Fang, S. Zhang, X. Li, Enhanced photocatalytic degradation and adsorption of methylene blue via TiO<sub>2</sub> nanocrystals supported on graphene-like bamboo charcoal, *Appl. Surf. Sci.* 358 (2015) 425–435.
- [44] L. Jing, Z.-Y. Yang, Y.-F. Zhao, Y.-X. Zhang, X. Guo, Y.-M. Yan, K.-N. Sun, Ternary polyaniline–graphene–TiO<sub>2</sub> hybrid with enhanced activity for visible-light photo-electrocatalytic water oxidation, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 1068–1075.
- [45] S. Ameen, H.-K. Seo, M.S. Akhtar, H.S. Shin, Novel graphene/polyaniline nanocomposites and its photocatalytic activity toward the degradation of rose Bengal dye, *Chem. Eng. J.* 210 (2012) 220–228.
- [46] J. Miao, A. Xie, S. Li, F. Huang, J. Cao, Y. Shen, A novel reducing graphene/polyaniline/cuprous oxide composite hydrogel with unexpected photocatalytic activity for the degradation of Congo red, *Appl. Surf. Sci.* 360 (2016) 594–600.

- 
- [47] M. Mitra, S.T. Ahamed, A. Ghosh, A. Mondal, K. Kargupta, S. Ganguly, D. Banerjee, Polyaniline/reduced graphene oxide composite-enhanced visible-light-driven photocatalytic activity for the degradation of organic dyes, *ACS Omega*. 4 (2019) 1623–1635.
- [48] Z. Lia, X. Chena, M. Wanga, X. Zhanga, L. Liaoa, T. Fanga, B. Lia, Photocatalytic degradation of Congo red by using the Cu, (n.d.).
- [49] Y. Kwon, A. Soon, H. Han, H. Lee, Shape effects of cuprous oxide particles on stability in water and photocatalytic water splitting, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 156–162.

# **Chapitre V. Élaboration de films ITO/PANI-rGO/CHS**

Ce dernier chapitre est consacré au développement des électrodes pour l'application antibactérienne. On commence par l'élaboration de chitosane (CHS) dans les films minces de PANI/rGO par la méthode goutte à goutte et suivre son efficacité antibactériennes et le comparer avec les films précédents.

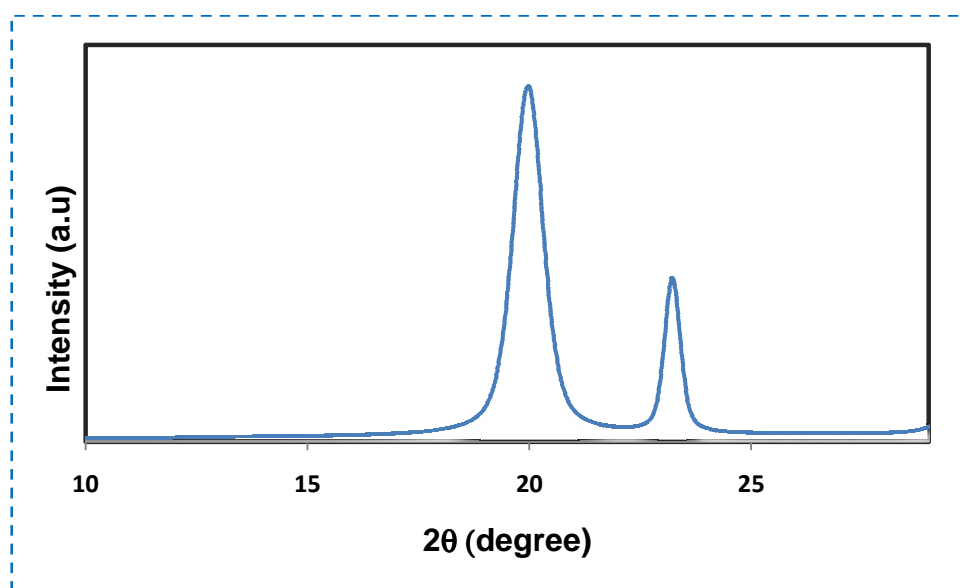
Le chitosane est considéré comme l'une des sources les plus fiables dans le monde du biomédical. Il s'agit d'un polymère naturel biodégradable, non-antigénique et non-toxique, en

raison des nombreux effets bénéfiques du chitosane sur la santé, notamment les activités hautement antioxydantes et antimicrobiennes[1]. Ainsi, plusieurs études ont montré qu'il possède de puissantes activités antioxydantes et antimicrobiennes, de sorte qu'il peut être utilisé seul ou combiné avec d'autres matériaux en tant qu'agent antimicrobien[2].

## V.1 Caractérisation de chitosane

### V.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse DRX du chitosane (CHS) est donnée dans la [figure V.1](#). Le diffractogramme présenté sur la figure révèle deux pics caractéristiques, l'un avec grand intensité à  $20,05^\circ$  et l'autre avec petit intensité à  $22,5^\circ$  ce qui est cohérent avec ceux mentionnés dans la littérature[3,4]. Ce large pic ( $20,05^\circ$ ) indique l'existence d'une structure amorphe[5], ces résultats sont similaires avec ceux de Kucukgulmez et *al.*[6] et Naghibzadeh et *al.*[7].

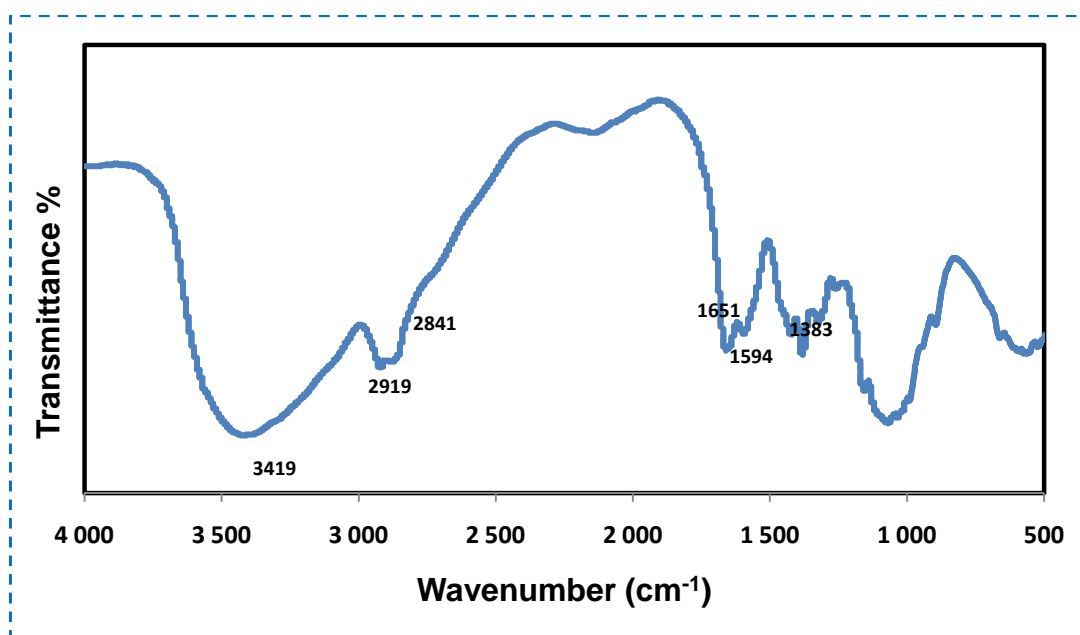


**Figure V.1:** Diagramme de diffraction des rayons X de CHS.

### V.1.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La [figure V.2](#) représente les études FTIR du chitosane (CHS) qui ont été mises en œuvre pour étudier leur fonction chimique. Le spectre FTIR du chitosane présente les pics caractéristiques suivants ;

- Une vibration d'étirement -OH à environ  $3419\text{ cm}^{-1}$  et deux bandes à  $2919$  et  $2841\text{ cm}^{-1}$  attribuées à l'étirement C-H aliphatique du carbon  $\text{sp}^3$ [8].
- Une bande d'absorption avec un maximum à  $1594\text{ cm}^{-1}$  appartient à la courbure du groupe amino primaire libre (-NH<sub>2</sub>) en position C<sub>2</sub> de la glucosamine, qui est un groupe majeur présent dans CHS.
- Le pic à  $1651\text{ cm}^{-1}$  est attribué au groupe aminoacétylé dans le CHS. Un autre pic à  $1383\text{ cm}^{-1}$  est attribué à une vibration de flexion C-H.



**Figure V.2:** Spectre FTIR de CHS.

### V.1.3 Analyse par MEB

La morphologie du chitosane (CHS) a été étudiée par MEB. Les images MEB à différents grossissements sont illustrées à la [figure V.3](#). À travers les images MEB de chitosane (CHS) extraites par carapaces de déchets de crevettes, il a été noté qu'il contient des couches de flocons, et une porosité peut être observée dans certaines zones, ces images sont quelque peu similaires à celles obtenues par ElKnidri et *al.*[9] dans leurs études.

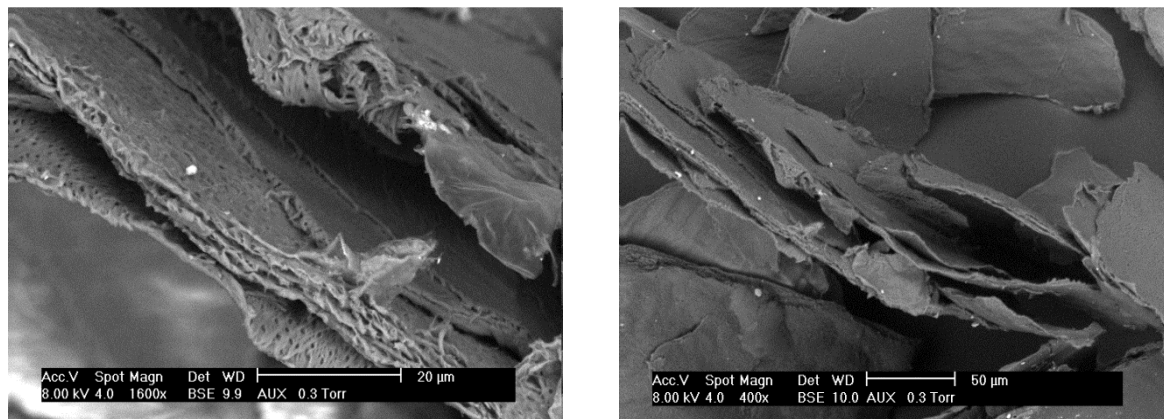


Figure V.3: Images MEB de CHS.

## V.2 Les bactéries

Les bactéries, également appelées germes, sont des organismes microscopiques invisibles à l'œil nu, leur dimension est de l'ordre du micromètre (0,5-5µm), parmi les plus communément rencontrées, on trouve les *EscherichiaColi*. Cette bactérie est l'une des espèces la plus souvent rencontrée en pathologie infectieuse humaine[10]. Certaines souches d'*EscherichiaColi* peuvent être pathogènes, entraînant alors des gastro-entérites, infections urinaires, méningites, ou sepsis[11]. Il existe principalement deux grands types de bactéries (figure V.4) :

- Les bactéries à Gram positif : paroi épaisse de peptidoglycane mais sans membrane externe.
- Les bactéries à Gram négatif : à paroi cellulaire mince mais avec membrane externe.

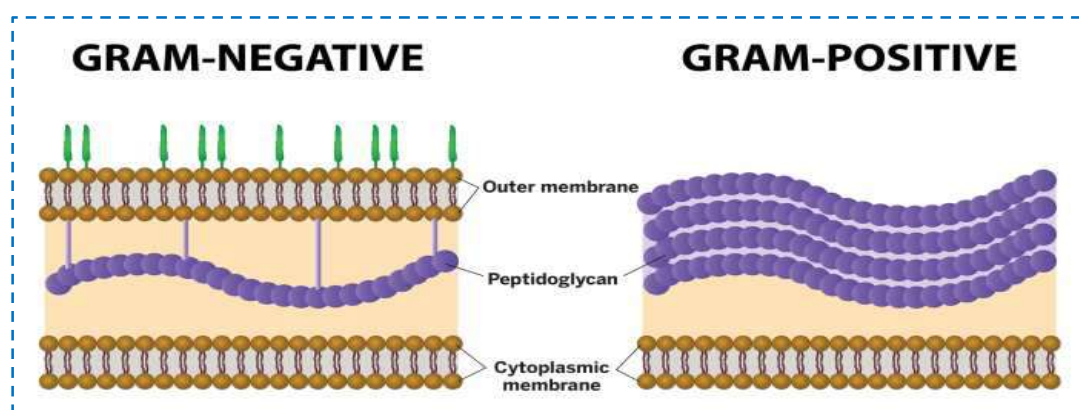


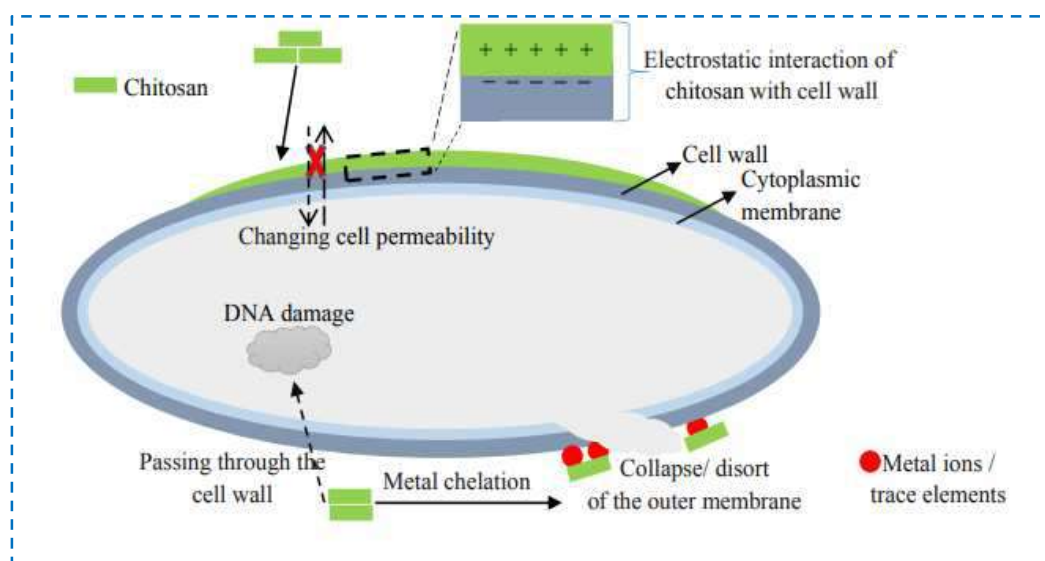
Figure V.4: La différence entre les bactéries à Gram positif et Gram négatif[12].

### V.2.1 L'effet antibactérienne de chitosane

Le chitosane est l'un des biopolymères naturels les plus abondants, est un polysaccharide linéaire semi-cristallin issu de la désacétylation alcaline de la chitine. Il possède des propriétés uniques, notamment les activités antibactériennes, une biosécurité et une biodégradabilité, ce qui en fait un candidat prometteur pour les emballages alimentaires et médicaux, l'implantation, l'ingénierie tissulaire et les biocapteurs[13–15].

Le chitosane inhibe la croissance d'une grande variété de champignons, levures et les bactéries, bien que l'activité du chitosane contre les champignons se soit avérée moins efficace que son activité contre les bactéries[16,17]. Cependant, le chitosane ne présente une activité antibactérienne qu'en milieu acide, ce qui est généralement attribué à la faible solubilité du chitosane à pH élevé[18,19]. Plusieurs mécanismes ont été proposés pour l'activité antimicrobienne du chitosane (figure V.5)

Les molécules de chitosane chargées positivement interfèrent avec les résidus chargés négativement sur la surface bactérienne. Le chitosane interagit avec la membrane des bactéries pour modifier la perméabilité cellulaire démontrant que le mécanisme antibactérien du dérivé du chitosane est dû aux interactions des groupes  $\text{NH}_3^+$  cationiques avec les membranes cellulaires chargées négativement qui augmentent par conséquent la perméabilité membranaire et la lyse membranaire[20,21].



**Figure V.5:** Représentation schématique des mécanismes antimicrobiens du chitosane et de ses dérivés[13].

Par rapport à des études récentes, HJ Majidi et *al.*[22] ont choisi la stratégie d'hybridation pour synthétiser différents types de nano-hybrides GO-CHS en greffant GO avec différentes structures de CHS pour étudier l'influence de la structure sur les propriétés souhaitées. Les résultats ont montré une activité antibactérienne positive, ce qui est le même que les résultats rapportés dans plusieurs études[23–25].

### V.2.2 L'effet antibactérienne de GO et rGO

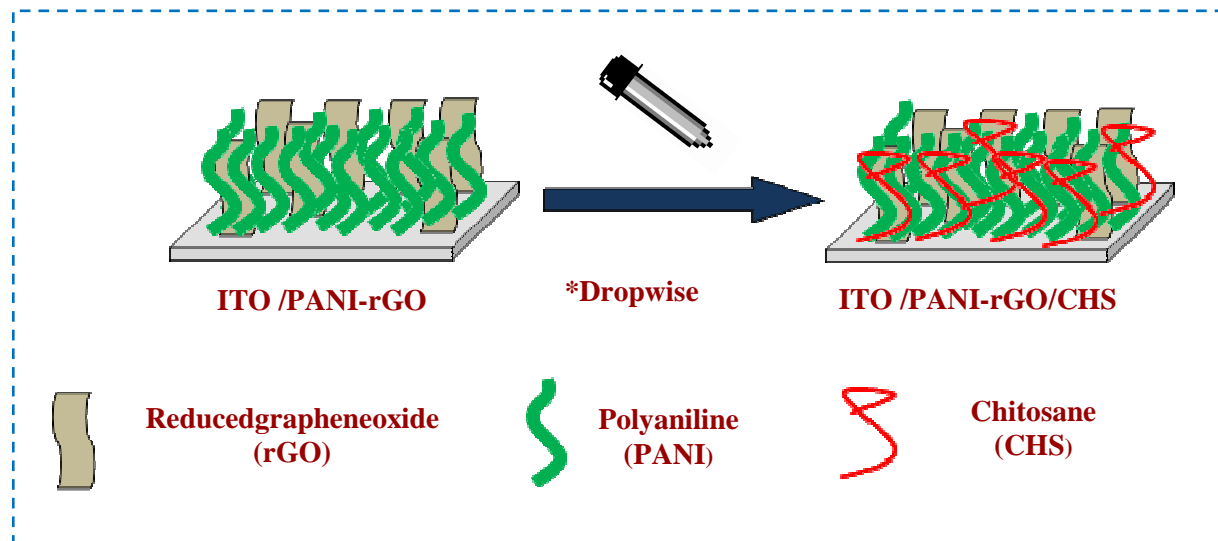
À base d'études successives, les scientifiques travaillent en permanence pour identifier des matériaux ayant une activité antibactérienne comparable ou meilleure que les technologies actuelles qui sont également respectueuses de l'environnement et rentables. Les études récentes ont prouvé que le graphène et ses dérivés, qui comprennent principalement le graphène, le GO et le GO réduit (rGO), sont l'un des matériaux les plus importants dans l'activité antibactérienne, en raison de ses groupes fonctionnels abondants. A base d'une variété de mécanismes proposés pour l'activité antibactérienne des matériaux de graphène, les nanofeuilles de graphène peuvent causer des dommages physiques aux membranes bactériennes, y compris le stress membranaire, le stress oxydatif et le transfert d'électrons[26].

L'oxyde de graphène (GO) ou GO réduit (rGO) a la capacité de détruire l'intégrité de la membrane des bactéries en extrayant les phospholipides, conduisant à un effet antibactérien [27]. De plus, par rapport l'étude de S.Gurunathan et *al.*[28], l'activité antibactérienne de GO et de rGO a été évaluée à l'aide de la viabilité cellulaire et de la production d'espèces réactives de l'oxygène (ERO). Les résultats suggèrent que GO et rGO possédaient une excellente activité antibactérienne contre *E. coli*. Liu et *al.*[29], ont constaté qu'une grande partie de la morte cellulaire se produit dans la première heure d'incubation. Ainsi, le GO a des activités antibactériennes beaucoup plus élevées que rGO à tous les intervalles d'incubation testés.

### V.3 Synthèse des films minces de PANI-rGO/CHS

Selon le processus de synthèse illustré à la [figure V.5](#), les films minces PANI-rGO/CHS ont été préparés en utilisant les méthodes d'électrodéposition mentionnée précédemment dans les chapitres III et IV suivie de la méthode de goutte-à-goutte (dropwise) pour obtenir les films minces contenant du chitosane.





**Figure V.6:** Représentation schématique de la méthode de préparation des films minces ITO/PANI-rGO/CHS.

## V.4 Evaluation de l'activité antibactérienne

### V.4.1 Préparation des inocula de bactérie pathogène

La souche choisie pour tester l'activité antibactérienne de nos substrats, ont été fournies par l'American Type Culture Collection (ATCC) : *Escherichia Coli* ATCC 25922, et ont été obtenues de laboratoire de microbiologie du Centre Universitaire d'Ain Témouchent et laboratoire de Biologie des Systèmes Microbiens (LBSM) à l'Ecole Normale Supérieure de Kouba, Alger.

Le test antibactérien doit être réalisé sur des souches bactériennes jeunes en phase de croissance exponentielle. Avant chaque ensemencement, les inocula bactériens sont préparés de la manière suivante :

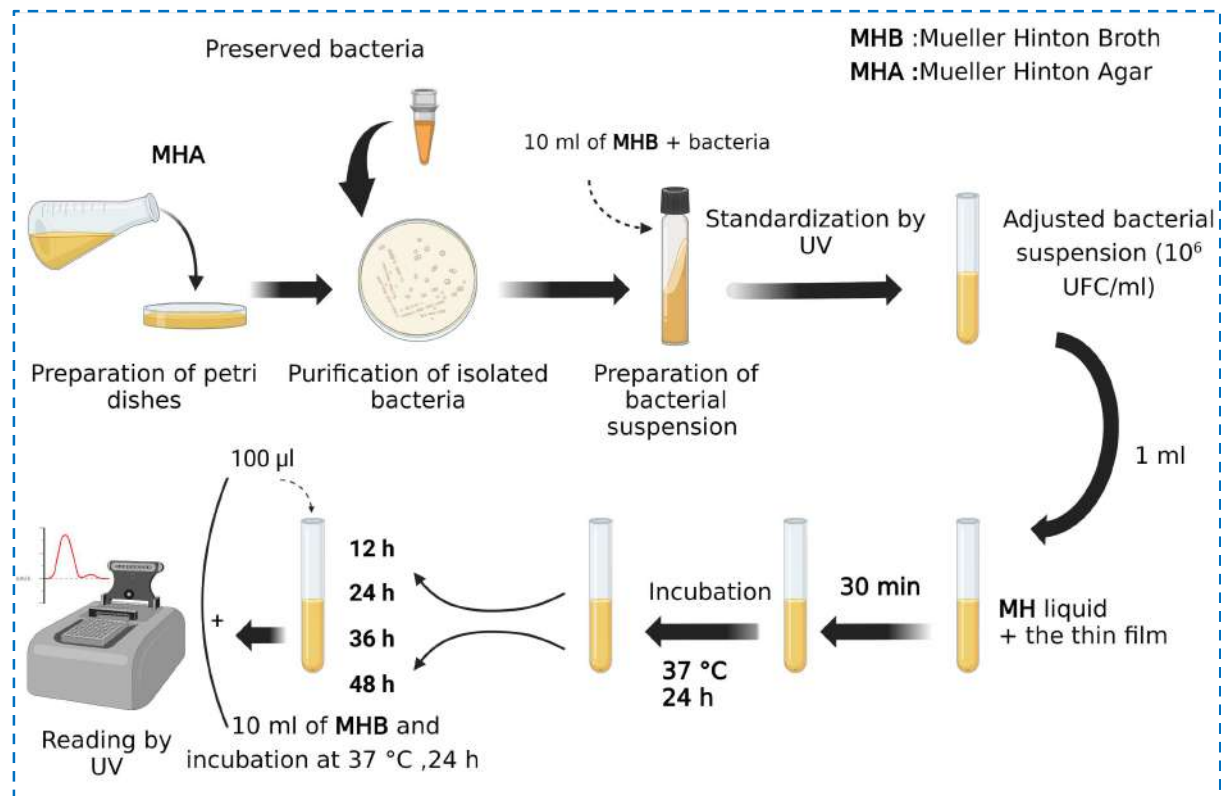
- Repiquage de souche bactérienne référentielle qui a été conservée à 4°C dans des tubes stériles contenant 10 ml Mueller Hinton (MH) inclinée sur un milieu stérile (bouillon nutritif).
- Incubation environ 6 heures à 37°C afin d'obtenir des colonies bien isolées et pour confirmer leur pureté.
- Standardisation de suspension bactérienne: une charge bactérienne standard pour les tests en milieu liquide qui est de  $10^8$  UFC/ml. Cette solution est ensuite ramenée à  $10^6$  UFC/ml après dilution dans l'eau physiologique stérile.

Les inocula bactériens doivent avoir une densité optique (DO) comprise entre 0,08 et 0,13 à une longueur d'onde de 625 nm [30,31].

#### V.4.2 Test d'activité antibactérienne

L'activité antibactérienne a été évaluée *in vitro* sur *Escherichia coli* ATCC 25922 par la méthode Time Kill en milieu liquide tel que décrite par Viljoen et *al.*[32] avec quelques modifications. Cette activité est déterminée par un suivi de concentration bactérienne dans chaque tube après différents temps.

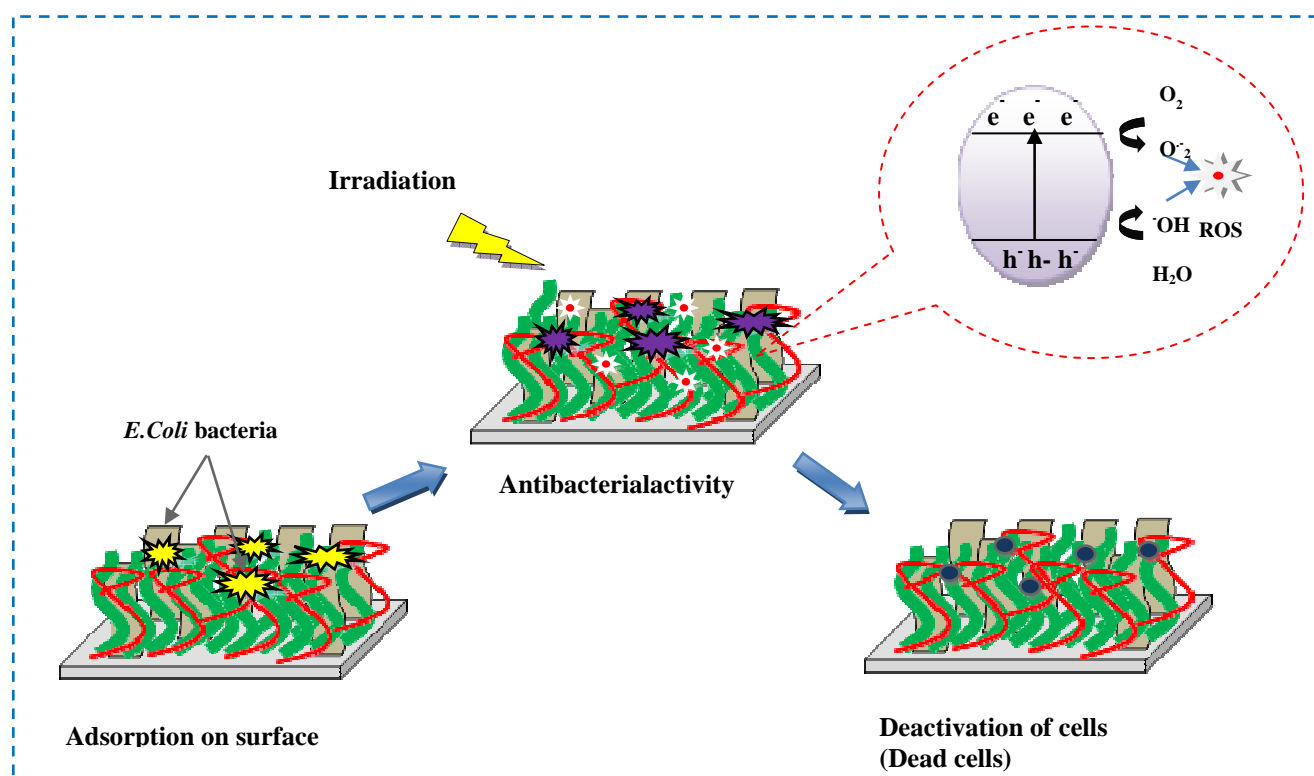
1 mL de suspension bactérienne de densité équivalente au standard 0,5 de Mac Farland ( $10^6$  UFC/mL) est ajouté à 9 mL de bouillon Mueller Hinton stérile dans un erlenmeyer stérile en absence (témoin de croissance) ou en présence de couche mince et incubées en anaérobiose à 37°C pendant 24 h après 30 min de pré-diffusion à température ambiante sous l'exposition de la lumière. Par la suite, 100 µl de suspension sont prélevés à différents temps (12, 24, 36 et 48 heures) et ensemencés dans un tube comportant 10ml de bouillon nutritif. Après incubation les tubes sont ensemencés à 37°C pendant 24 heures. On lit la densité optique de chaque tube et on détermine le nombre de colonies bactériennes (UFC) à l'aide d'un spectrophotomètre à 625 nm pour étudier l'effet des couches minces sur les bactéries en fonction de temps. La [figure V.6](#) explique toutes les étapes du protocole depuis la préparation du milieu bactérien jusqu'à l'activité antibactérienne des films minces.



**Figure V.7:** Les étapes de test antibactérienne.

### V.5 Activités antibactériennes des films minces

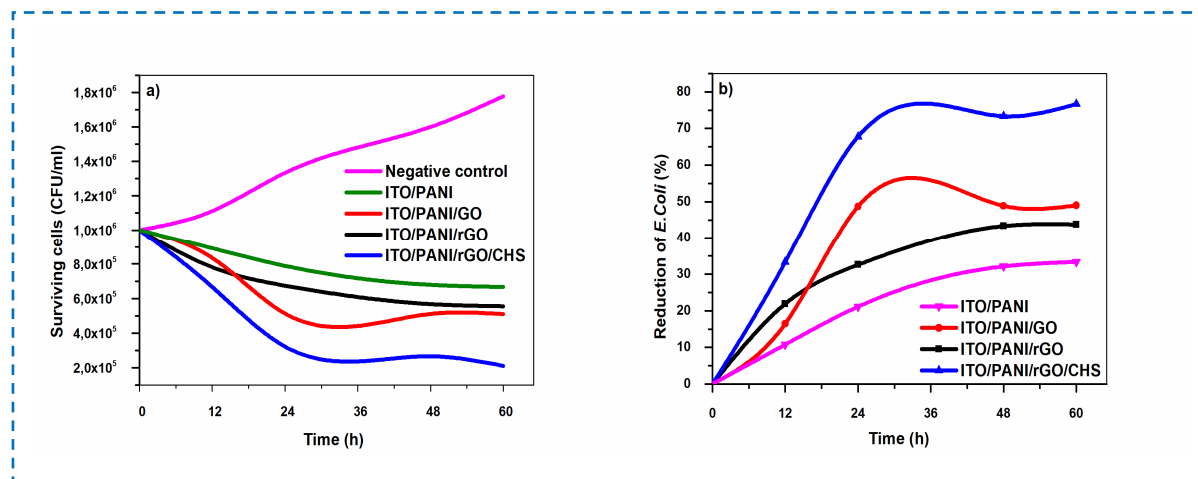
L'effet bactéricide des surfaces de films minces repose sur leurs propriétés photocatalytiques, les composants organiques étant dans ce cas des cellules biologiques. C'est grâce à la formation des espèces réactives de l'oxygène (ERO), qui correspondent à de petites molécules issues de la réduction monovalente de l'oxygène. Ces molécules sont très réactives, les principales sont : le radical hydroxyle, l'anion superoxyde et le peroxyde d'hydrogène. Ces ERO attaquent la membrane cellulaire comme première cible [33,34]. Le mécanisme d'inhibition de la croissance bactérienne sur ces films minces est illustré sur la [figure V.7](#) qui confirme l'efficacité de l'activité antibactérienne de ces nanocomposites.



**Figure V.8:** Le mécanisme proposé des activités antibactériennes de film mince ITO/PANI-rGO/CHS.

Les activités antibactériennes de l'ITO/PANI et des films minces nanocomposites d'ITO/PANI/GO, ITO/PANI/rGO et ITO/PANI/rGO/CHS ont été étudiées contre une bactérie Gram-négative *E. coli* ATCC 25922 par la méthode de Time-Kill. Les résultats du test antibactérien en fonction du temps de contact sont présentés sous forme d'UFC de cellules survivantes et de taux de réduction par rapport au test négatif comme le montre la [figure V.8](#).

Les résultats ont montré que tous les films minces présentaient une activité antibactérienne contre la croissance des bactéries gram-négatives *E. coli*. En revanche, le traitement avec le film mince PANI a montré une réduction significative de l'évolution des cellules par rapport aux cellules non traitées, comme indiqué par des études récentes [35–38]. De plus, une différence notable a été observée pour chaque nanocomposite, l'efficacité antibactérienne d'ITO/PANI/GO est supérieure à celle d'ITO/PANI/rGO, et cela semble similaire aux résultats rapportés par Lin Shi[39].



**Figure V.9:** Activités antibactériennes des films minces d'ITO/PANI, ITO/PANI/GO, ITO/PANI/rGO et ITO/PANI/rGO/CHS.

De plus, l'ITO/PANI-rGO/CHS a démontré une activité bactéricide supérieure avec une réduction de 76,67% du nombre d'*E. Coli* après 60 h d'exposition par rapport à l'ITO/PANI/GO (49 %) et ITO/PANI-rGO (43,78 %) ainsi que ITO/PANI individuellement (33 %). L'incorporation du chitosane dans le film mince nanocomposite améliore l'activité antibactérienne de l'ITO/PANI/rGO. Cela pourrait s'expliquer par la propriété antibactérienne de ce biopolymère (CHS) [40].

## V.6 Références

- [1] M.E. Abd El-Hack, M.T. El-Saadony, M.E. Shafi, N.M. Zabermaiwi, M. Arif, G.E. Batiha, A.F. Khafaga, Y.M. Abd El-Hakim, A.A. Al-Sagheer, Antimicrobial and antioxidant properties of chitosan and its derivatives and their applications: A review, *Int. J. Biol. Macromol.* 164 (2020) 2726–2744.
- [2] Y. Qin, P. Li, Antimicrobial chitosan conjugates: Current synthetic strategies and potential applications, *Int. J. Mol. Sci.* 21 (2020) 499.
- [3] S. Kumar, J. Koh, Physicochemical, optical and biological activity of chitosan-chromone derivative for biomedical applications, *Int. J. Mol. Sci.* 13 (2012) 6102–6116.
- [4] S. Bensalem, B. Hamdi, S. Del Confetto, M. Iguer-Ouada, A. Chamayou, H. Balard, R. Calvet, Characterization of chitosan/montmorillonite bionanocomposites by inverse gas chromatography, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 516 (2017) 336–344.
- [5] S. Bensalem, B. Hamdi, S. Del Confetto, R. Calvet, Characterization of surface properties of chitosan/bentonite composites beads by inverse gas chromatography, *Int. J. Biol. Macromol.* 166 (2021) 1448–1459.
- [6] A. Kucukgulmez, M. Celik, Y. Yanar, D. Sen, H. Polat, A.E. Kadak, Physicochemical characterization of chitosan extracted from *Metapenaeus stebbingi* shells, *Food Chem.* 126 (2011) 1144–1148.
- [7] M. Naghibzadeh, A. Amani, M. Amini, E. Esmaeilzadeh, N. Mottaghi-Dastjerdi, M.A. Faramarzi, An insight into the interactions between-tocopherol and chitosan in ultrasound-prepared nanoparticles, *J. Nanomater.* 2010 (2010).
- [8] A. Leszczynska, K. Pielichowski, Application of thermal analysis methods for characterization of polymer/montmorillonite nanocomposites, *J. Therm. Anal. Calorim.* 93 (2008) 677–687.
- [9] O. Morocco, Physicochemical Characterization of Chitin and Chitosan Produced from *Parapenaeus Longirostris* Shrimp Shell Wastes, (2017).

- [10] I.J. Burton, Cambridge IGCSE® Biology Revision Guide, Cambridge University Press, 2015.
- [11] J.P. Euzéby, Enterobacteriaceae. Dictionnaire de Bactériologie Vétérinaire. Centre Interuniversitaire de Calcul de Toulouse (CICT), France, (1998).
- [12] M.J. Wilhelm, J.B. Sheffield, M. Sharifian Gh, Y. Wu, C. Spahr, G. Gonella, B. Xu, H.-L. Dai, Gram's stain does not cross the bacterial cytoplasmic membrane, *ACS Chem. Biol.* 10 (2015) 1711–1717.
- [13] M. Hosseinejad, S.M. Jafari, Evaluation of different factors affecting antimicrobial properties of chitosan, *Int. J. Biol. Macromol.* 85 (2016) 467–475.
- [14] T. Jiang, R. James, S.G. Kumbar, C.T. Laurencin, Chitosan as a biomaterial: structure, properties, and applications in tissue engineering and drug delivery, in: *Nat. Synth. Biomed. Polym.*, Elsevier, 2014: pp. 91–113.
- [15] E. Vunain, A.K. Mishra, B.B. Mamba, Fundamentals of chitosan for biomedical applications, in: *Chitosan Based Biomater. Vol. 1*, Elsevier, 2017: pp. 3–30.
- [16] S. Lekjing, A chitosan-based coating with or without clove oil extends the shelf life of cooked pork sausages in refrigerated storage, *Meat Sci.* 111 (2016) 192–197.
- [17] G. Yuan, H. Lv, W. Tang, X. Zhang, H. Sun, Effect of chitosan coating combined with pomegranate peel extract on the quality of Pacific white shrimp during iced storage, *Food Control.* 59 (2016) 818–823.
- [18] H. Liu, Y. Du, X. Wang, L. Sun, Chitosan kills bacteria through cell membrane damage, *Int. J. Food Microbiol.* 95 (2004) 147–155.
- [19] C. Qin, H. Li, Q. Xiao, Y. Liu, J. Zhu, Y. Du, Water-solubility of chitosan and its antimicrobial activity, *Carbohydr. Polym.* 63 (2006) 367–374.
- [20] R. Severino, G. Ferrari, K.D. Vu, F. Donsì, S. Salmieri, M. Lacroix, Antimicrobial effects of modified chitosan based coating containing nanoemulsion of essential oils, modified atmosphere packaging and gamma irradiation against *Escherichia coli* O157: H7 and *Salmonella Typhimurium* on green beans, *Food Control.* 50 (2015) 215–222.

- [21] R.-C. Chien, M.-T. Yen, J.-L. Mau, Antimicrobial and antitumor activities of chitosan from shiitake stipes, compared to commercial chitosan from crab shells, *Carbohydr. Polym.* 138 (2016) 259–264.
- [22] H.J. Majidi, A. Babaei, Z.A. Bafrani, D. Shahrapour, E. Zabihi, S.M. Jafari, Investigating the best strategy to diminish the toxicity and enhance the antibacterial activity of graphene oxide by chitosan addition, *Carbohydr. Polym.* 225 (2019) 115220.
- [23] H.N. Lim, N.M. Huang, C.H. Loo, Facile preparation of graphene-based chitosan films: Enhanced thermal, mechanical and antibacterial properties, *J. Non. Cryst. Solids.* 358 (2012) 525–530.
- [24] H. Khawaja, E. Zahir, M.A. Asghar, M.A. Asghar, Graphene oxide, chitosan and silver nanocomposite as a highly effective antibacterial agent against pathogenic strains, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 555 (2018) 246–255.
- [25] L. Yuan, Q. Yao, Y. Liang, Y. Dan, Y. Wang, H. Wen, Y. Yang, W. Dan, Chitosan based antibacterial composite materials for leather industry: A review, *J. Leather Sci. Eng.* 3 (2021) 1–18.
- [26] A.M. Pinto, I.C. Goncalves, F.D. Magalhaes, Graphene-based materials biocompatibility: A review, *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 111 (2013) 188–202.
- [27] Y. Tu, M. Lv, P. Xiu, T. Huynh, M. Zhang, M. Castelli, Z. Liu, Q. Huang, C. Fan, H. Fang, Destructive extraction of phospholipids from *Escherichia coli* membranes by graphene nanosheets, *Nat. Nanotechnol.* 8 (2013) 594–601.
- [28] S. Gurunathan, J.W. Han, A.A. Dayem, V. Eppakayala, M.-R. Park, D.-N. Kwon, J.-H. Kim, Antibacterial activity of dithiothreitol reduced graphene oxide, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 1280–1288.
- [29] S. Liu, T.H. Zeng, M. Hofmann, E. Burcombe, J. Wei, R. Jiang, J. Kong, Y. Chen, Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: membrane and oxidative stress, *ACS Nano.* 5 (2011) 6971–6980.
- [30] N.C. for C.L. Standards, A.L. Barry, *Methods for determining bactericidal activity of*



- antimicrobial agents: approved guideline, National Committee for Clinical Laboratory Standards Wayne, PA, 1999.
- [31] C.B.I. Alawa, A.M. Adamu, J.O. Gefu, O.J. Ajanusi, P.A. Abdu, N.P. Chiezey, J.N. Alawa, D.D. Bowman, In vitro screening of two Nigerian medicinal plants (*Vernonia amygdalina* and *Annona senegalensis*) for anthelmintic activity, *Vet. Parasitol.* 113 (2003) 73–81.
- [32] A. Viljoen, S. Van Vuuren, E. Ernst, M. Klepser, B. Demirci, H. Başer, B.-E. Van Wyk, *Osmitopsis asteriscoides* (Asteraceae)-the antimicrobial activity and essential oil composition of a Cape-Dutch remedy, *J. Ethnopharmacol.* 88 (2003) 137–143.
- [33] G. Gogniat, M. Thyssen, M. Denis, C. Pulgarin, S. Dukan, The bactericidal effect of TiO<sub>2</sub> photocatalysis involves adsorption onto catalyst and the loss of membrane integrity, *FEMS Microbiol. Lett.* 258 (2006) 18–24.
- [34] G. Carré, E. Hamon, S. Ennahar, M. Estner, M.-C. Lett, P. Horvatovich, J.-P. Gies, V. Keller, N. Keller, P. Andre, TiO<sub>2</sub> photocatalysis damages lipids and proteins in *Escherichia coli*, *Appl. Environ. Microbiol.* 80 (2014) 2573–2581.
- [35] N. Shi, X. Guo, H. Jing, J. Gong, C. Sun, K. Yang, Antibacterial effect of the conducting polyaniline, *J. Mater. Sci. Technol.* 22 (2006) 289–290.
- [36] M.R. Gizdavic-Nikolaidis, J.R. Bennett, S. Swift, A.J. Easteal, M. Ambrose, Broad spectrum antimicrobial activity of functionalized polyanilines, *Acta Biomater.* 7 (2011) 4204–4209.
- [37] E.F. Palermo, K. Kuroda, Structural determinants of antimicrobial activity in polymers which mimic host defense peptides, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 87 (2010) 1605–1615.
- [38] M.R. Gizdavic-Nikolaidis, J. Bennett, Z. Zujovic, S. Swift, G.A. Bowmaker, Characterization and antimicrobial efficacy of acetone extracted aniline oligomers, *Synth. Met.* 162 (2012) 1114–1119.
- [39] L. Shi, J. Chen, L. Teng, L. Wang, G. Zhu, S. Liu, Z. Luo, X. Shi, Y. Wang, L. Ren, The antibacterial applications of graphene and its derivatives, *Small.* 12 (2016) 4165–

4184.

- [40] J.-Y. Je, S.-K. Kim, Chitosan derivatives killed bacteria by disrupting the outer and inner membrane, *J. Agric. Food Chem.* 54 (2006) 6629–6633.

## **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de couches minces à base de polyaniline modifiés par l'oxyde de graphène réduit sur un support transparent (ITO) par des techniques chimiques et électrochimiques. Des films minces de PANI ont été obtenus par électropolymérisation à partir d'une solution d'aniline en présence d'un milieu acide ( $H_2SO_4$ ). Les films obtenus ont été caractérisés par différentes techniques.

Nous avons étudié, premièrement, l'effet de deux méthodes électrochimiques (chronoampérométrie, voltampérométrie cyclique) sur les propriétés des couches minces PANI, où nous avons déterminés les réactions qui ont lieu lors de l'électropolymérisation de PANI.

Par ailleurs, il a été confirmé que la voltampérométrie cyclique est plus adaptée pour former des nanorods de PANI stable et uniforme. Ces nanorods sont bien orientés et de diamètres moyens d'environ 100 nm. Cette morphologie des films PANI est supposée de favoriser les réactions de transfert de charge en augmentant la surface active.

L'oxyde de graphène réduit rGO a été synthétisé en modifiant la méthode de Hammer à partir du graphite suite à une réduction chimique. Les propriétés morphologiques, structurales et optiques ont été étudiées. La structure de rGO a été mise en évidence par diffraction des rayons X. La voie de synthèse utilisée montre une meilleure stabilité de la suspension d'oxyde de graphène qui favorise la formation de groupements carboxyle COOH au détriment des autres groupements oxydés et conduit à un taux d'oxygène plus faible.

Il a été montré que l'incorporation de rGO en PANI lors électropolymérisation a une grande influence sur la morphologie et la microstructure des couches minces réalisées. L'incorporation de rGO dans la matrice polyaniline se traduit par une augmentation de la conductivité.

Les nanocomposites élaborés polyaniline/graphène ont été testés pour être des adsorbants efficaces et pour améliorer la génération de photocourant.

L'effet synergique entre PANI et rGO dans le nanocomposite a amélioré l'activité catalytique de la lumière par rapport au PANI seul en raison de l'efficacité de séparation supérieure des paires électron-trous. Dans le milieu acide et basique, le film mince PANI/rGO a montré un comportement efficace pour éliminer le colorant. Le couplage du PANI avec le rGO a éliminé 77 % du colorant après 120 min, et 90 % en milieu acide.

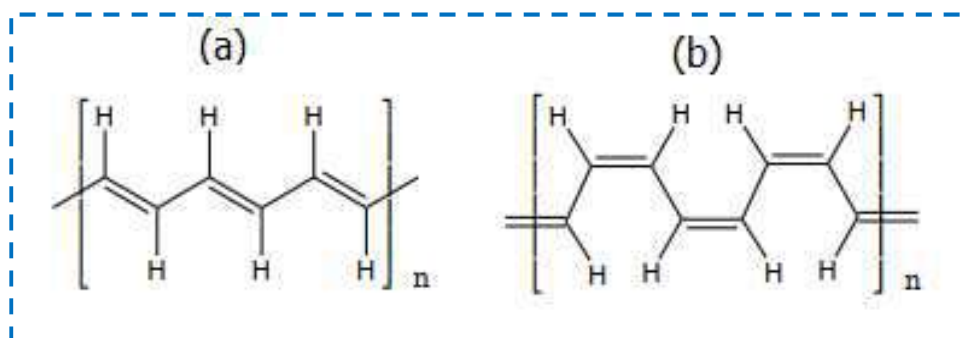
Par ailleurs, l'activité antibactérienne des différentes couches minces réalisés en présence de chitosane ont été testés contre la croissance des bactéries à gram-négatives : *E. coli*. Le traitement avec le films composite polyaniline/graphène a montré une réduction significative de la croissance des cellules par rapport aux cellules non traitées. De plus, la présence de chitosane a démontré une activité bactéricide supérieure avec une réduction de 76,67% du nombre d'*E. Coli* après 60 h d'exposition par rapport à ITO/PANI-rGO (43,78 %).

Les résultats obtenus à l'issue du présent travail se sont avérés intéressants tant sur le plan investigation que sur le plan perspectif. Cela dit, les résultats en main confirment de toute certitude les possibilités réelles qu'offrent les films nanocomposites dans le domaine des applications techniques en générales et pour les applications antibactériennes et photodégradation.

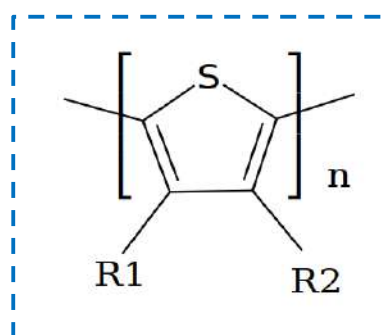
L'une des perspectives immédiates les plus réalisables, l'incorporation du rGO dans d'autres polymères conducteurs tels que le polypyrrole, en présence du chitosane pour évaluer les activités antibactériennes, car le chitosane est un matériau antibactérien et peut donner de meilleurs résultats avec le graphène et d'autres polymères conducteurs. Cela a été confirmé dans le dernier chapitre de cette thèse, où il a été constaté que le chitosane, par ses propriétés antibactériennes, a un rôle efficace dans l'inhibition de la croissance des bactéries, car il a été largement diffusé dans de nombreuses publications. Le chitosane est considéré comme l'un des matériaux biodégradables les plus importants et sera présenté dans de nombreux travaux futurs. Tels que l'emballage et la protection des fruits contre la détérioration (les fraises, par exemple) ou l'inhibition de la croissance des champignons pendant un certain temps.

## **Les annexes**

## Annexe 1



**Figure A.1:** Polyacétylène: a) position trans; b) position cis.



**Figure A.2:** polythiophène sous forme alkoxythiophene

## Annexe 2

### Les méthodes de synthèse des couches minces de PANI :

#### I.2.1 La polymérisation oxydative

Des films minces de PANI doivent être préparés par des acides inorganiques puis déposés sur des substrats de verre par plusieurs méthodes rentables. Les substrats de verre nettoyé est placé verticalement dans les réactifs mélangés pendant 1 h pour annoncer le film PANI. L'épaisseur du film mince est habituellement d'environ 220 nm.

#### I.2.2 Polymérisation des électrons de surface (Polymerization of Surface-Initiated Electrons)

Des films minces de PANI sont déposés sur l'électrode d'or (Au) en utilisant la surface de polymérisation électrochimique. Cette technique commence par une alternative au sel de 4-nitrobenzènedia zonium (NBDS) ou la formation d'une couche de 4-aminophénol (ATP) en

réduisant le dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ) en tant que groupe fonctionnel dans une monocouche d'aniline.

### **I.2.3 Polymérisation plasma à pression atmosphérique**

Nanofibres et nanoparticules d'aniline polymérisées par plasma ont été synthétisés par le dispositif IPC-APPJ. Dans cette technique, l'IPC-APPJ travaille avec le package, qui comprend trois tubes en verre pour élever les jets de plasma dans les zones de fragmentation. Un tube en plastique et un substrat de capuchon inférieur en polytétrafluoroéthylène (PTFE) fixés à l'extrémité du jet pour obtenir un nuage de plasma à haute densité. En conséquence, l'IPC-APPJ peut s'étendre jusqu'à l'extrémité aval et produire un plasma lumineux large et profond dans des zones disjointes avec un capuchon bas[1], [2].

### **I.2.4 Les films minces composites PANI/TiO<sub>2</sub>**

Les films minces sont préparés par aniline de composé PANI/TiO<sub>2</sub>, avec solutions APS et TiCl<sub>3</sub>. Dans premier temps, une solution de TiO<sub>2</sub> est préparée à partir d'une solution de TiCl<sub>3</sub> vieille de cinq jours. Le premier jour, la solution est violette. Le cinquième jour, des tubercules blancs se forment, qui se transforment en TiO<sub>2</sub> en six jours. La cellule TiO<sub>2</sub> est préservée par la solution d'aniline (0,1 M) et de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 mL) (1:1), et les couches inoxydables sont absorbées verticalement dans le réacteur. L'APS (0,1 mM) en tant qu'oxydant est ensuite ajouté. Dans ce processus, la solution bleue devient bleu foncé et éventuellement verte. La précipitation se produit après 30 min et une épaisseur de 0,03 mg/cm<sup>2</sup> est placée sur une couche d'acier au fond[3].

### **I.2.5 Les films mince PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en présence d'aérogel V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a été utilisé pour la détection de gaz NH<sub>3</sub>. Au cours de la polymérisation oxydative, le gel de procédé réagit avec le monomère d'aniline et un composite hybride s'est formé. Les films minces PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sans aucune autre interférence gazeuse peuvent détecter le gaz ammoniac. Les gels d'aniline et V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> présentent des réactions acido-basiques et redox pendant la polymérisation. Par la réaction d'aniline (4,0 mL de 0,2 mol/L) et 30 mL de gel V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sous agitation constante pendant deux jours, PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a été formé par réaction d'intercalation. On a obtenu le produit de couleur verte qui est étalé sur un substrat de verre suivi d'une évaporation d'eau à température ambiante ; le film mince obtenu a été rincé à l'eau distillée et séché[4].



### **I.2.6 Les films minces PANI dopées au perchlorate ( $\text{LiClO}_4$ )**

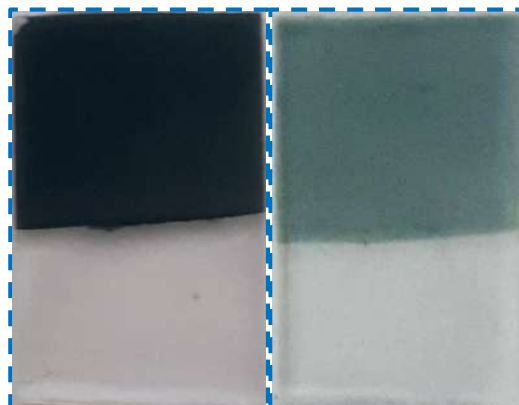
Le PANI est produit par polymérisation oxydative, où il commence par HCl, puis  $\text{LiClO}_4$  est ajouté par dopage. Les films minces PANI et leur variété spéciale de dopage sont placés sur du verre simple et du verre ITO avec une technique de déclaration de bain combinée. La base de PANI est organisée par des méthodes chimiques qui reposent sur filtration et séchage. Ainsi, le PANI est broyé dans de N-méthyl pyrrolidine (NMP) dissoute à 3% en poids. L'ITO et les verres simples sont immergés dans la réponse pendant 72 h, et les revêtements PANI dégagés de cette manière obtenus sont lavés, nettoyés et séchés. La période de dopage  $\text{LiClO}_4$  est fabriquée dans du carbonate de diméthyle (DMC) en le dissolvant à des taux de 1 %, 2 % et 5 %. Les films PANI basic non-attachés sont immergés dans un chemin spécifique de sel de lithium pendant 48h. Ces films minces sont séchés à l'étuve pendant 6 h[5].

### **I.2.7 Les films minces PANI/G, GO, rGO**

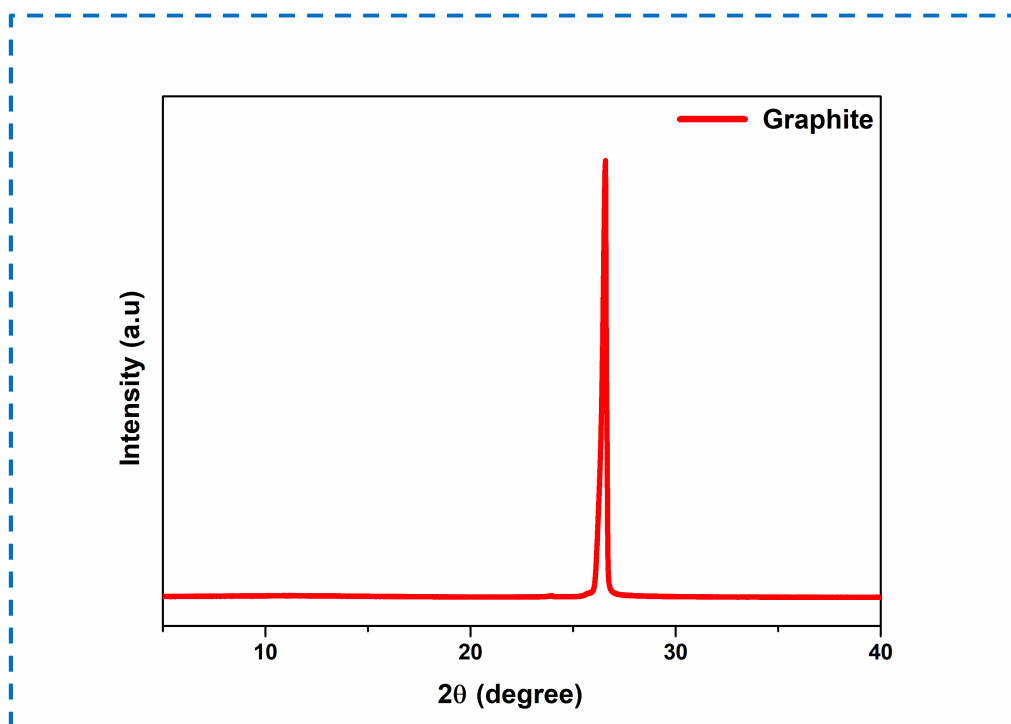
Un verre ITO ou substrat de Pt ont été plongés dans une solution de 1,0 M d'acide chlorhydrique contenant 0,5 M d'aniline 0,5 M et 0,5 mg/ml de GO pour l'électropolymérisation de PANI/GO film mince. L'électropolymérisation de PANI/GO a été réalisée par n'importe méthode électrochimique de dépôt. Après cela, les films minces PANI/GO ont été rincés avec l'eau distillée pour éliminer l'acide chlorhydrique résiduel. Les couches minces de PANI/GO ont été réduites dans une solution 1 M de NaOH sans oxygène pour transformer GO en rGO. Le processus de réduction électrochimique a été réalisé en appliquant un potentiel de balayage de -1,1 V à 0 V avec une certaine vitesse de balayage.

### **I.2.8 Les films minces de PANI dopé HCl**

PANI-HCl peut être préparé avec la méthode de polymérisation oxydative chimique par aniline, dopant (tel que HCl) et un oxydant (ex : APS). Par conséquent, APS est ajouté goutte à goutte jusqu'à ce que la polymérisation soit terminée pendant 15 min, après quoi un film mince de PANI-HCl est formé. Cette procédure est répétée à 4°C, 13°C et 31°C avec 1 et 2 M de HCl. Les couches minces synthétisées sont lavées à l'eau distillée ou à l'acétone puis séchées à température ambiante[6].

**Annexe 3**

**Figure A.3:** *film mince de PANI : à gauche par CV méthode, à droite par CA méthode.*

**Annexe 4**

**Figure A.4:** *Diagramme de diffraction des rayons X de graphite.*

---

## Références

- [1] C.-S. Park, D. H. Kim, B. J. Shin, and H.-S. Tae, “Synthesis and characterization of nanofibrous polyaniline thin film prepared by novel atmospheric pressure plasma polymerization technique,” *Materials (Basel)*, vol. 9, no. 1, p. 39, 2016.
- [2] J. Y. Kim *et al.*, “In-situ iodine doping characteristics of conductive polyaniline film polymerized by low-voltage-driven atmospheric pressure plasma,” *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 3, p. 418, 2021.
- [3] P. R. Deshmukh, S. V Patil, R. N. Bulakhe, S. N. Pusawale, J.-J. Shim, and C. D. Lokhande, “Chemical synthesis of PANI–TiO<sub>2</sub> composite thin film for supercapacitor application,” *Rsc Adv.*, vol. 5, no. 84, pp. 68939–68946, 2015.
- [4] M. de C. Santos, O. H. C. Hamdan, S. A. Valverde, E. M. Guerra, and R. F. Bianchi, “Synthesis and characterization of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/PANI thin films for application in amperometric ammonia gas sensors,” *Org. Electron.*, vol. 65, pp. 116–120, 2019.
- [5] A. Chauhan, R. Rathore, and R. Singh, “Synthesis and Characterization of Lithium Perchlorate Doped PANI thin films,” *Int. J. Sci. Res. Sci. Eng. Technol*, vol. 4, pp. 1412–1417, 2018.
- [6] D. Geethalakshmi, N. Muthukumarasamy, and R. Balasundaraprabhu, “Effect of dopant concentration on the properties of HCl-doped PANI thin films prepared at different temperatures,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 125, no. 3, pp. 1307–1310, 2014.

توضح هذه الدراسة التوليف الكهروكيميائي للمركبات النانوية على أساس العصي النانوية البوليانيلين مع أكسيد الجرافين المختزل (PANI-rGO) على ركائز ITO الزجاجية الناقلة للكهرباء. تم تطوير تخليق المركبات النانوية PANI-rGO من خلال دمج rGO في أغشية PANI الرقيقة أثناء عملية البلمرة الكهربية في وجود حمض الكبريتيك. تم توليف أكسيد الجرافين المختزل عن طريق التعديل على طريقة هامر المشهورة ثم تخفيضه كيميائياً للحصول على ال-rGO حيث تم تمييز المركبات النانوية ذات الأغشية الرقيقة بواسطة التحليل الطيفي للإلكترونات الضوئية بالأشعة السينية (XPS)، الفحص المجهر الإلكتروني (FESEM)، التحليل الطيفي للتيار الضوئي بالأشعة فوق البنفسجية المرئية والكهروكيميائية. كشف FESEM عن تكوين العصي النانوية PANI بأقطار تتراوح بين 50 و 150 نانومتر. تم استخدام XPS لتأكيد تركيبات المركبات النانوية لغشاء PANI-rGO. من النتائج الكهروكيميائية الضوئية، تم تحسين التيار الضوئي المتولد في وجود rGO المدمج في البوليانيلين والعصي النانوي حيث تظهر النتائج التجريبية أن إدخال rGO في PANI أدى إلى تحسين استجابة التيار الضوئي من 7 مللي أمبير / سم<sup>2</sup> إلى 13 مللي أمبير / سم<sup>2</sup>. ينتج عن تكامل ثلاثي الأبعاد rGO في PANI أداء تحفيزي ضوئي أفضل لتدهور اللون الأحمر الكونغولي (CR). كشف النشاط التحفيزي المعزز مع وجود rGO عن الإمكانيات الجيدة للمركبات النانوية PANI-rGO لتدهور الصبغة. حيث تمت ملاحظة إزالة فعالة لأحمر الكونغو بنسبة تصل إلى 90% في الوسط الحمضي. في الظروف المثلى، تم أيضاً فحص طبيعة الأنشطة المضادة للبكتيريا بواسطة الأغشية الرقيقة ITO / PANI-rGO و ITO / PANI المدمجة مع الشيتوزان، وأظهرت النتائج نشاطاً ضد نمو بكتيريا الإشريكية القولونية سالبة الجرام.

**الكلمات الرئيسية:** العصي النانوية البوليانيلين؛ أكسيد الجرافين المخفض؛ مركب عضوي نانوي؛ تيار ضوئي؛ نشاط التحفيز الضوئي.

## Abstract

This study depicts the electrochemical synthesis of nanocomposites based on polyaniline nanorods with reduced graphene oxide (PANI-rGO) on ITO substrates. Synthesis of PANI-rGO nanocomposites was elaborated by the incorporation of rGO in PANI thin films during electropolymerization in the presence of sulfuric acid. The synthesis of reduced graphene oxide was done by the modification on the well-known Hammer's method. The thin films nanocomposites were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Scanning electron microscopy (FESEM), UV-Visible and electrochemical photocurrent spectroscopy. FESEM revealed the formation of PANI nanorods with diameters between 50 and 100 nm. The XPS was employed to confirm the compositions of PANI-rGO nanocomposites. From photoelectrochemical results, the generated photocurrent was improved in the presence of rGO. Experimental results show that the introduction of rGO into PANI improved the photo response from 7 to 13 mA/cm<sup>2</sup>. Integration of 3D rGO in PANI shows a better photocatalytic performance for the degradation of Congo red (CR). The enhanced photocatalytic activity with the presence of rGO revealed the good potential of PANI-rGO nanocomposites for dye degradation. The effective removal of Congo red up to 90% has been observed in acidic medium. Also the nature of the antibacterial activities has been investigated by thin films ITO/PANI and ITO/PANI-rGO integrated with chitosan, and the results have exhibited a good antibacterial activity against the growth of *E. coli* gram-negative bacteria.

**Keywords:** Polyaniline nanorods; Reduced graphene oxide; Organic nanocomposite; Photocurrent; Photocatalytic activity.

## Résumé

Cette étude décrit la synthèse électrochimique de nanocomposites à base de nanorods de polyaniline avec de l'oxyde de graphène réduit (PANI-rGO) sur des substrats ITO. La synthèse de nanocomposites PANI-rGO a été élaborée par l'incorporation de rGO dans des films minces de PANI lors de l'électropolymérisation en présence d'acide sulfurique. La synthèse de l'oxyde de graphène réduit s'est faite par modification de la méthode bien connue de Hammer. Les nanocomposites à films minces ont été caractérisés par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS), microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie UV-Visible et photocourant électrochimique. MEB a révélé la formation de nanorods PANI avec des diamètres compris entre 50 et 100 nm. Le XPS a été utilisé pour confirmer les compositions des nanocomposites PANI-rGO. D'après les résultats photoélectrochimiques, le photocourant généré a été amélioré en présence de rGO. Les résultats expérimentaux montrent que l'introduction de rGO dans PANI a amélioré la photoréponse de 7 à 13 mA/cm<sup>2</sup>. L'activité photocatalytique accrue avec la présence de rGO a révélé le bon potentiel des nanocomposites PANI-rGO pour la dégradation des colorants. L'élimination efficace du rouge Congo jusqu'à 90% a été observée en milieu acide. Aux conditions optimales, l'activité antibactérienne a également été étudiée par des films minces ITO/PANI et ITO/PANI-rGO intégrée avec le chitosane, et les résultats ont montré une activité antibactérienne contre la croissance des bactéries de gram-négatives ; *E. coli*.

**Mots-clés :** Nanorods de polyaniline ; Oxyde de graphène réduit ; Nanocomposite organique ; Photocourant ; Activité photocatalytique.