

Université MUSTAPHA Stambouli

Mascara



جامعة مصطفى أسطمبولي

معسكر

Faculté des Sciences Exact

Département de Chimie

Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Eau

THESE de DOCTORAT en SCIENCES

Spécialité Chimie

Intitulée

**Nanocomposites hybrides à base de nanoparticules inorganiques greffées
de polymère conducteur à base de l'aniline et de la *p*-benzoquinone :
Élaboration, caractérisation et comportement électrochimique**

Présentée par : OUIS Dalila

Le 08/10/2020

Devant le jury :

Président	REGUIG Bendoukha Abdelkrim	Pr	Université Mustapha Stambouli Mascara
Examinatrice	DJAAFRI Fatiha	Pr	Université Ahmed Benbela Oran -1
Examineur	MOUFFOK Benali	Pr	Université Djillali Liabès Sidi Bel Abbès
Examineur	BOUSALEM Smail	Pr	Centre Universitaire Belhadj Bouchouaib Ain Temouchent
Encadreur	BENYOUCEF Abdelghani	Pr	Université Mustapha Stambouli Mascara
Co-Encadreur	MEDDAH Boumediene	Pr	Université Mustapha Stambouli Mascara

Année Universitaire : 2019-2020

Avant-propos

Ce travail a été effectué au Laboratoire des Sciences et Technologie –laboratoire d'hydraulique- Université Mustapha Stambouli Mascara.

J'exprime d'abord mes profonds remerciements et ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur BENYOUCEF Abdelghani sa grande disponibilité et pour la totale confiance qu'il m'a accordé. Sa grande expérience, ses précieux conseils et ses encouragements ont permis le bon déroulement et l'aboutissement de ce travail de Thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur MEDDAH Boumedienne pour son aide et sa disponibilité lors de la rédaction de ce manuscrit.

Je remercie, Monsieur REGUIG Bendoukha Abdelkrim, Professeur à l'Université Mustapha Stambouli Mascara pour avoir accepté de présider ce jury.

Mes plus vifs remerciements s'adressent à :

Madame DJAAFRI Fatiha, Professeur à l'Université Ahmed Benbela Oran -I ;

Monsieur MOUFFOK Benali, Professeur à l'Université Djillali Liabès Sidi Bel Abbès ;

Monsieur BOUSALEM Smail , Professeur au Centre Universitaire Belhadj Bouchouaib Ain Temouchent.

Je profite de cette occasion pour exprimer toute ma gratitude à M^r BOUCHEKARA Mohammed, Doyen de la Faculté des Sciences et Technologie Université Mustapha Stambouli Mascara, pour m'avoir permis de réaliser ce travail.

Enfin, mes remerciements vont également à l'ensemble du personnel technique des laboratoires dans lesquels ce travail a été réalisé, pour la sympathie qu'ils m'ont témoignée, ainsi qu'à toutes les personnes qui, de près ou de loin, m'ont aidée à achever ce travail.

A mes Chers Parents

A mon cher mari

A mes Frères et Sœurs

A mes nièces et neveux

A ma chère amie Djamila

Ainsi qu'à toutes mes amies

Résumé

Un matériau hybride a été synthétisé à base d'aniline et de *p*-benzoquinone avec différentes quantités de nanoparticules (V_2O_5 : 0,5 g et 1g ; CuO : 0,5 g et 1g ; ZnO : 0,5 g, 1g et 1,5 g) par une méthode de polymérisation in situ avec l'APS comme oxydant. Les échantillons obtenus ont été caractérisés par DRX FT-IR, UV-Vis, MEB et ATG. Ses résultats ont confirmé l'impact du *p*-benzoquinone sur les nanocomposites synthétisés chimiquement par la polyaniline/ nanoparticule, la distribution de ces nanoparticules dans la matrice des polymères et affirment que la forme poly (ANI-*p*BQ) / nanoparticule présente une bonne conductivité électrique et une nature cristalline plus élevée que celle des échantillons PANI / nanoparticule. Le spectre FT-IR a témoigné la réussite de la synthèse polymère / nanoparticule, les propriétés optiques et électriques ont été discutées. De plus, les résultats du test électrochimique ont montré une électroactivité claire et bonne pour tous les échantillons.

Mots-clés : Nanocomposites, polymères conducteurs, PANI, *p*-Benzoquinone, V_2O_5 , ZnO, CuO, propriétés électrochimiques.

Abstract

A hybrid material was synthesized based on aniline and *p*-benzoquinone with different quantities of nanoparticles (V_2O_5 : 0.5 g and 1g; CuO: 0.5 g and 1g; ZnO: 0.5 g, 1g and 1,5g) by an in situ polymerization method with APS as oxidant. The samples obtained were characterized by XRD, FT-IR, UV-Vis, SEM and TGA. His results confirmed the impact of *p*-benzoquinone on nanocomposites synthesized chemically by polyaniline / nanoparticle, the distribution of these nanoparticles in the polymer matrix and claim that the poly (ANI-*p*BQ) / nanoparticle form has good electrical conductivity and a higher crystalline nature than that of the PANI / nanoparticle samples. The FT-IR spectrum testified to the success of the polymer / nanoparticle synthesis, the optical and electrical properties were discussed. In addition, the results of the electrochemical test showed clear and good electroactivity for all samples.

Keywords: Nanocomposites, conductive polymers, PANI, *p*-Benzoquinone, V_2O_5 , ZnO, CuO, electrochemical properties.

ملخص

تم تصنيع مادة هجينة بناءً على الأنيلين و p-benzoquinone بكميات مختلفة من الجسيمات النانوية بطريقة البلمرة في الموقع مع APS كمؤكسد. تتميز العينات التي تم الحصول عليها بـ XRD و FT-IR و UV-Vis و SEM و TGA. أكدت نتائج تأثير p-benzoquinone على المركبات النانوية التي يتم تصنيعها كيميائياً بواسطة polyaniline / nanoparticle ، وتوزيع هذه الجسيمات النانوية في مصفوفة البوليمر ويدعي أن شكل poly (ANI-pBQ) / nanoparticle له موصلية كهربائية جيدة وطبيعة بلورية أعلى من أن عينات PANI / nanoparticle. شهد طيف FT-IR بنجاح تخليق البوليمر / الجسيمات النانوية ، تمت مناقشة الخصائص البصرية والكهربائية. بالإضافة إلى ذلك ، أظهرت نتائج الاختبار الكهروكيميائي فعالية كهربائية واضحة وجيدة لجميع العينات.

الكلمات المفتاحية: المركبات النانوية ، البوليمرات الموصلة ، ، PANI ، p-Benzoquinone ، V2O5 ، ZnO ، CuO ، الخصائص الكهروكيميائية.

Liste des figures.....	01
Liste des tableaux.....	04
Liste des acronymes	06
Introduction générale.....	08
Chapitre I : Revue bibliographique	
I.1. Introduction	13
I.2. Matériaux hybrides	13
I.2.1. Définition	13
I.2.2. Propriétés et applications des matériaux hybrides.....	14
I.3. Polymères conducteurs	14
I.3.1. Définition.....	14
I.3.2. Différents types de polymères conducteurs.....	15
I.3.3. Dopage des polymères conducteurs.....	16
I.3.4. Mode de conduction des polymères conducteurs	17
I.3.5. Synthèse des polymères conducteurs	18
I.3.6. Applications des polymères conducteurs.....	19
I.4. Les nanocomposites	20
I.4.1. Définition	20
I.4.2. Etat de l'art sur les nanocomposites.....	20
I.4.2.1. Constituants des nanocomposites	20
I.4.3. Procédés d'élaboration des nanocomposites	21
I.4.4. Influence de la taille des nanoparticules sur les nanocomposites.....	22

I.4.5. Propriétés attendues des nanocomposites	23
I.4.6. Applications des nanocomposites.....	23
I.5. La polyaniline	24
I.5.1. Généralités sur la polyaniline	24
I.5.2. Mécanisme de polymérisation de la polyaniline	27
I.5.3. Applications de polyaniline	29
I.6. Le <i>p</i> -benzoquinone	29
I.6.1. Généralités sur les quinones.....	29
I.6.2. Applications des quinones	32
I.7. L'impact de la <i>p</i> -benzoquinone sur la structure du PANI et leur application.....	34
I.8. Nanoparticules	37
I.8.1. L'oxyde de cuivre (CuO)	37
I.8.1.1. Propriétés de l'oxyde de cuivre.....	37
I.8.1.1.1. L'élément de cuivre et propriétés physiques de CuO.....	37
I.8.1.1.2. Propriétés structurales	38
I.8.1.1.3. Propriétés électriques et magnétiques	39
I.8.1.1.4. Propriétés optiques	39
I.8.1.2. Application de CuO	40
I.8.2. Le pentoxyde de vanadium (V ₂ O ₅)	41
I.8.2.1. Propriétés du pentoxyde de vanadium.....	41
I.8.2.1.1. L'élément de vanadium et propriétés physiques du V ₂ O ₅	41

I.8.2.1.2. Propriétés structurales	42
I.8.2.1.3. Propriétés optiques	44
I.8.2.1.4. Propriétés électriques	44
I.8.2.2. Application du pentoxyde de vanadium	45
I.8.3. L'oxyde de zinc (ZnO)	46
I.8.3.1. Propriétés de l'oxyde de zinc.....	46
I.8.3.1.1. L'élément de zinc et propriétés physiques de ZnO.....	46
I.8.3.1.2. Propriétés structurales.....	46
I.8.3.1.3. Propriétés électroniques	47
I.8.3.1.4. Propriétés piézoélectriques	47
I.8.3.1.5. Propriétés photocatalytiques	48
I.8.3.1.6. Propriétés mécaniques	48
I.8.3.2. Application de ZnO	49
I.9. Conclusion.....	49
Références bibliographiques.....	50
Chapitre II. Matériels et méthodes	
II.1. Introduction	72
II.2. Produits utilisés.....	72
II.3. Synthèse des nanocomposites.....	73
II.4. Techniques de caractérisation et appareillages.....	73
II.4.1. Propriétés morphologiques et structurales.....	73

II.4.1.1. Diffraction à rayons X (DRX)	73
II.4.1.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	75
II.4.1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	76
II.4.2. Propriétés thermiques	76
II.4.2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)	76
II.4.3. Propriétés optiques.....	77
II.4.3.1. Spectroscopie UV-Visible.....	77
II.4.4. Propriétés électrochimiques	78
II.4.4.1. La voltamétrie cyclique (V.C)	78
II.4.5. Calcul de la conductivité électrique.....	80
II.4.6. Solubilité	81
II.5. Conclusion	82
Références bibliographiques.....	83

Chapitre III. Rôle de la *p*-benzoquinone sur les nanocomposites synthétisés chimiquement par la polyaniline avec une nanoparticule V₂O₅

III.1. Introduction	85
III.2. Caractérisation des nanocomposites (polymère /V ₂ O ₅)	87
III.2.1. Rendement massique	87
III.2.2. Caractérisation par spectroscopie FTIR.....	87
III.2.3. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	89
III.2.4. Caractérisation par spectroscopie UV-vis et propriétés optiques.....	92
III.2.5. Caractérisation par analyse thermogravimétrique.....	93

III.2.6. Caractérisation par Microscopie électronique à balayage (MEB)	95
III.2.7. Conductivité électrique.....	97
III.2.8. Essais électrochimiques.....	98
III.2.9. Dispersibilité des échantillons.....	99
III.3. Conclusion	100
Références bibliographiques.....	102
Chapitre IV. Rôle de la <i>p</i>-benzoquinone sur les nanocomposites synthétisés chimiquement par la polyaniline avec une nanoparticule CuO.	
IV.1. Introduction	107
IV.2. Caractérisation des nanocomposites (polymère /CuO)	108
IV.2.1. Rendement massique	108
IV.2.2. Caractérisation par spectroscopie FTIR.....	108
IV.2.3. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	111
IV.2.4. Caractérisation par spectroscopie UV-vis et propriétés optiques.....	113
IV.2.5. Caractérisation par analyse thermogravimétrique.....	115
IV.2.6. Conductivité électrique.....	117
IV.2.7. Essais électrochimiques.....	117
IV.3. Conclusion	119
Références bibliographiques.....	121

Chapitre V. Rôle de la *p*-benzoquinone sur les nanocomposites synthétisés chimiquement par la polyaniline avec une nanoparticule ZnO.

V.1. Introduction.....	125
V.2. Caractérisation des nanocomposites (polymère /ZnO)	126
V.2.1. Rendement massique	126
V.2.2. Caractérisation par spectroscopie FTIR.....	127
V.2.3. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	130
V.2.4. Caractérisation par spectroscopie UV-vis et propriétés optiques.....	133
V.2.5. Conductivité électrique	136
V.2.6. Essais électrochimiques	137
V.3. Conclusion	139
Références bibliographiques.....	141
Conclusion générale et perspectives.....	146
Annexe.....	149

Chapitre I :

Figure I.1: Le mécanisme redox des polymères conducteurs.....	15
Figure I.2: Structure de la polyaniline.....	24
Figure I.3: États d'oxydation de la polyaniline (PANI)	25
Figure I.4: Les voies de dopage oxydantes et chimiques conduisant à l'état de sel d'émeraude dopé (ES)	26
Figure I.5: Premières étapes lors de l'oxydation de l'aniline et des cations anilinium par l'APS dans l'eau.....	28
Figure I.6 : Mécanismes de l'équilibre entre une <i>p</i> -quinone et une hydroquinone.....	30
Figure I.7 : Exemples d'addition nucléophile et électrophile sur une <i>p</i> -quinone.....	31
Figure I.8 : Représentation de la densité de charge d'un état excité $n\pi^*$ de <i>p</i> -quinone....	32
Figure I.9 : Structures chimiques des polymères de quinone représentatifs -Poly (benzoquinone)-	33
Figure I.10: Aniline-1,4-benzoquinone (AnBzq)	35
Figure I.11: Oxydation de l'aniline en <i>p</i> -benzoquinone.....	35
Figure I.12: La réaction de l'aniline avec la <i>p</i> -benzoquinone conduit à la 2,5-dianilino- <i>p</i> -benzoquinone.....	35
Figure I.13 : Représentation schématique de la maille élémentaire de CuO.....	39
Figure I.14 : La structure cristalline du vanadium.....	41
Figure I.15 : a) et b) Polyèdres de coordination VO ₅ à base pseudo-carrée, c) coordination pseudo-octaédrique du vanadium dans V ₂ O ₅	43
Figure I.16 : Représentation de la structure V ₂ O ₅ à partir de polyèdres de coordination VO ₅	43
Figure I.17 : Diagramme de la structure de bandes du V ₂ O ₅ cristallin.....	44
Figure I.18 : Structures cristallines du ZnO a) NaCl (Rocksalt B1) b) Zinc blende (B3) et c) Wurtzite B4.....	47

Chapitre II :

Figure II.1: Diffractomètre « Bruker CCD- Apex »	74
Figure II.2: Spectromètre infrarouge à transformé de Fourier « Bruker Alpha »	76
Figure II.3: Spectrophotomètre Hitachi-U 3000.....	78
Figure II.4: Cellule de mesure.	79
Figure II.5: Schéma du montage d'une cellule quatre pointes.....	80
Figure II.6: Montage utilisé pour les mesures de conductivité continue par la méthode des quatre pointes.....	80

Chapitre III :

Figure III.1: Les spectres FT-IR des nanoparticules V_2O_5 , PANI, poly (ANI- <i>p</i> BQ) et matériaux polymère / V_2O_5	88
Figure III.2 : Diagrammes de diffraction DRX de nanoparticules V_2O_5 , PANI, poly (ANI- <i>p</i> BQ) et matériaux polymère / V_2O_5 avec différentes charges de nanomatériaux V_2O_5 ..	91
Figure III.3 : Spectres d'absorption UV-Vis des matériaux PANI, poly (ANI- <i>p</i> BQ) et polymère / V_2O_5 avec différentes charges de nanomatériaux V_2O_5 dispersés dans une solution DMSO.....	93
Figure III.4: Analyse thermogravimétrique des nanoparticules V_2O_5 , PANI, poly (ANI- <i>p</i> BQ) et polymère / V_2O_5 avec différentes charges de nanomatériaux V_2O_5	95
Figure III.5 : Microscopie électronique à balayage de polymères (poly (ANI- <i>p</i> BQ) et PANI) à la surface de nanoparticules avec différentes quantités de V_2O_5	97
Figure III.6 : Voltamogramme cyclique (CV) de matériaux PANI, poly (ANI- <i>p</i> BQ) et polymère / V_2O_5 avec différentes quantités de V_2O_5 (0,5 g et 1,0 g) à différentes vitesses de balayage de 50 mV.s^{-1}	99
Figure III.7 : Les images photographiques obtenues après la solubilité des différents échantillons dans le DMSO et le NMP.....	100

Chapitre IV :

Figure IV.1: Les spectres FT-IR des nanoparticules CuO, PANI, poly (ANI-*p*BQ) et matériaux polymère / CuO.109

Figure IV.2 : Diagrammes de diffraction DRX de nanoparticules CuO, PANI, poly (ANI-*p*BQ) et matériaux polymère / CuO avec différentes charges de nanomatériaux CuO.....113

Figure IV.3 : Spectres d'absorption UV-Vis des matériaux PANI, poly (ANI-*p*BQ) et polymère / CuO avec différentes charges de nanomatériaux CuO dispersés dans une solution DMSO.....115

Figure IV.4: Analyse thermogravimétrique des nanoparticules CuO, PANI, poly (ANI-*p*BQ) et polymère / CuO avec différentes charges de nanomatériaux CuO.....116

Figure IV.5 : Voltamogramme cyclique (CV) de matériaux PANI, poly (ANI-*p*BQ) et polymère / CuO avec différentes quantités de CuO (0,5 g et 1,0 g) à différentes vitesses de balayage de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$119

Chapitre V :

Figure V.1: Les spectres FT-IR des nanoparticules ZnO, PANI, poly (ANI-*p*BQ) et matériaux polymère / ZnO.....127,128

Figure V.2 : Diagrammes de diffraction DRX de nanoparticules ZnO, PANI, poly (ANI-*p*BQ) et matériaux polymère / ZnO avec différentes charges de nanomatériaux ZnO...132,133

Figure V.3 : Spectres d'absorption UV-Vis des matériaux PANI, poly (ANI-*p*BQ) et polymère / ZnO avec différentes charges de nanomatériaux ZnO dispersés dans une solution DMSO.....135,136

Figure V.4 : Voltamogramme cyclique (CV) de matériaux PANI, poly (ANI-*p*BQ) et polymère / ZnO avec différentes quantités de ZnO (0,5 g, 1,0 g et 1,5g) à différentes vitesses de balayage de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$138, 139

Chapitre I :

Tableau I.1: Propriétés physiques de CuO.	38
Tableau I.2: Propriétés physiques de V ₂ O ₅	42
Tableau I.3: Propriétés physiques de ZnO.	46

Chapitre II :

Tableau II.1: Produits utilisés.	72
--	-----------

Chapitre III :

Tableau III.1 : Rendement des nanocomposites synthétisés chimiquement par la polyaniline avec une nanoparticule V ₂ O ₅	87
---	-----------

Tableau III.2: Tailles de cristallites pour la réflexion intense principale des nanoparticules V ₂ O ₅ , PANI, poly (ANI- <i>p</i> BQ) et matériaux polymère / V ₂ O ₅	149
---	------------

Tableau III.3: Propriétés des spectres d'absorption UV-vis (λ_1 , λ_2 et λ_{onset}) énergie de bande interdite optique (E_g) et valeurs de conductivité électrique de V ₂ O ₅ , PANI, poly (ANI- <i>p</i> BQ) et nanocomposites.	149
---	------------

Tableau III.4: Paramètres électrochimiques obtenus à partir des CV de PANI, de poly (ANI- <i>p</i> BQ) et de nanocomposites sur une électrode de carbone vitreux dans une solution de HClO ₄ 1M à une vitesse de balayage de 50 mV.s ⁻¹	150
---	------------

Chapitre IV :

Tableau IV.1 : Rendement des nanocomposites synthétisés chimiquement par la polyaniline avec une nanoparticule CuO.	108
---	------------

Tableau III.2: Tailles de cristallites pour la réflexion intense principale des nanoparticules CuO, PANI, poly (ANI- <i>p</i> BQ) et matériaux polymère / CuO.....	151
---	------------

Tableau IV.3: Propriétés des spectres d'absorption UV-vis (λ_1 , λ_2 et λ_{onset}) énergie de bande interdite optique (E_g) et valeurs de conductivité électrique de CuO, PANI, poly (ANI-*p*BQ) et nanocomposites.**151**

Tableau IV.4: Paramètres électrochimiques obtenus à partir des CV de PANI, de poly (ANI-*p*BQ) et de nanocomposites sur une électrode de carbone vitreux dans une solution de HClO₄ 1M à une vitesse de balayage de 50 mV.s⁻¹.**152**

Chapitre V :

Tableau V.1 : Rendement des nanocomposites synthétisés chimiquement par la polyaniline avec une nanoparticule ZnO.**127**

Tableau III.2: Tailles de cristallites pour la réflexion intense principale des nanoparticules V₂O₅, PANI, poly (ANI-*p*BQ) et matériaux polymère / V₂O₅.....**153**

Tableau V.3: Propriétés des spectres d'absorption UV-vis (λ_1 , λ_2 et λ_{onset}) énergie de bande interdite optique (E_g) et valeurs de conductivité électrique de ZnO, PANI, poly (ANI-*p*BQ) et nanocomposites.**153**

Tableau V.4: Paramètres électrochimiques obtenus à partir des CV de PANI, de poly (ANI-*p*BQ) et de nanocomposites sur une électrode de carbone vitreux dans une solution de HClO₄ 1M à une vitesse de balayage de 50 mV.s⁻¹.**155**

APS : PerSulfate d'Ammonium.

Å : Angstrom.

ATG : Analyse ThermoGravimétrique.

BC : bande de conduction.

BV : bande de valence.

°C : Degré Celsius.

DRX : Diffraction à Rayons X.

E_g : Energie de gap ou bande interdite.

eV : Électron-volt.

FT-IR : Infra Rouge à Transformée de Fourier.

GPa : Giga-Pascal.

g cm⁻³ : Gramme par centimètre cube.

g mol⁻¹ : Gramme par mole.

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital.

J kg⁻¹ K⁻¹ : Joule par Kilogramme Kelvin.

K : Kelvin.

LIB : batteries lithium-ion.

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

m_e : Masse d'électron.

mAh g⁻¹ : Milli-Ampère-heure par gramme.

nm : Nanomètre.

μB : Magnéton de Bohr.

MEB : Microscopie Electronique à Balayage.

PANI : Polyaniline.

***p*BQ** : *p*-benzoquinone.

$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$: Par ohm centimètre.

PC : Polymères conducteurs.

Poly (ANI-*p*BQ) : Copolymère à base d'aniline et *p*-benzoquinone.

Poly (ANI-*p*BQ)/CuO : Nanocomposite à matrice copolymère (aniline et *p*-benzoquinone) et renfort CuO.

Poly (ANI-*p*BQ)/ZnO : Nanocomposite à matrice copolymère (aniline et *p*-benzoquinone) et renfort ZnO.

Poly (ANI-*p*BQ)/V₂O₅ : Nanocomposite à matrice copolymère (aniline et *p*-benzoquinone) et renfort V₂O₅.

PNC : NanoComposites Polymères.

S.cm⁻¹ : Siemens par centimètre.

UV-Vis : UltraViolet-Visible.

V.C : Voltamétrie Cyclique.

V : Volt.

W K⁻¹ m⁻¹ : Watt par Kelvin mètre.

Introduction Générale

Introduction générale

De nos jours, la nanotechnologie associe les progrès de la chimie, de la physique, de la science des matériaux et de la biotechnologie pour créer de nouveaux matériaux aux propriétés uniques. Ceci est attribué aux structures déterminées à l'échelle nanométrique. Certains de ces matériaux ont déjà trouvé leur place dans des produits commerciaux. D'autres font l'objet de recherches intensives en tant que solutions potentielles aux problèmes les plus graves de l'humanité ¹.

Plusieurs rapports ont été publiés sur le développement global des voies de synthèse et de la structure des matériaux à l'échelle nanométrique depuis 1991 ^{1,2}. La synthèse de différents types de nanomatériaux inorganiques a incité les chimistes, les physiciens et les chercheurs en matériaux à se concentrer sur la conception de toute une gamme de structures tubulaires ou autres types de structures contenant des nanoparticules, telles que des nanocomposites ^{3,4}.

L'incorporation de nanoparticules métalliques dans une matrice polymère génère de nouveaux matériaux appelés nanocomposites ⁵. Ces derniers à base de polymère sont devenus un domaine important de la recherche et du développement actuels ⁶. Les systèmes nanocomposites polymères renforcés par des charges de nanoparticules inorganiques bien dispersées présentent des améliorations significatives comparés à la matrice pure ⁷. Ils ont attiré beaucoup d'attention sur leurs applications potentielles dans de nombreuses régions.

Les matériaux hybrides à base de polymères et inorganiques ont été largement préparés par polymérisation in situ ^{8,9}. Parmi les divers oxydes métalliques, l'oxyde de vanadium, l'oxyde de zinc et l'oxyde de cuivre ont fait l'objet d'une attention considérable en raison de ses propriétés et applications exceptionnelles. Parmi les polymères conducteurs utilisés est la polyaniline (PANI) qui est l'un des plus excellents en raison de ses propriétés intenses, telles que la synthèse facile, la stabilité environnementale élevée et la chimie simple de dopage /

dédopage acide / base ¹⁰. Il a une large application dans de nombreux domaines tels que la chimie, la physique, l'optique, les matériaux et les sciences biomédicales. Il a été appliqué, par exemple, en tant que composant de capteurs, diodes, batteries solaires, écrans électromagnétiques et matériaux de protection contre la corrosion ^{11,12}. Il est clair que la polymérisation de l'aniline (ANI) commence par la formation oxydative de cations radicalaires ANI, qui forment ensuite des dimères par des réactions chimiques de suivi. De plus, l'ajout d'une quantité de diamines aromatiques ¹³, dont la benzoquinone ¹⁴ influence fortement à la vitesse de polymérisation et à la morphologie du polymère. Il est donc probable que la présence d'intermédiaires entraîne des changements dans la morphologie et l'agrégation des polymères.

La *p*-benzoquinone (*p*BQ) joue un rôle dans l'oxydation de l'aniline avec l'APS ¹⁴. En outre, *p*BQ est incorporé dans une chaîne PANI en croissance en tant que comonomère sans provoquer la terminaison de la chaîne ce qui pourrait théoriquement impliquer une meilleure solubilité et processibilité de PANI. Par conséquent, l'objectif de cette étude était d'étudier l'impact et le comportement électrochimique du *p*BQ avec de l'aniline sur la synthèse in situ polymère / nanoparticule. Les échantillons ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), diffractomètre à rayons X (DRX), analyse thermogravimétrique (TGA) et des expériences de conductivité électrique afin d'analyser les interactions à court terme entre les deux composants des matériaux organiques et inorganiques.

Notre travail présenté dans ce manuscrit est réparti en cinq chapitres :

Le premier chapitre est réservé à une présentation bibliographique des différents volets de l'étude : généralités sur les matériaux hybrides, polymères conducteurs ainsi que les

monomères utilisés, l'aniline et *p*-benzoquinone, une présentation des propriétés et différentes applications possibles des nanocomposites à matrice polymère et des nanoparticules.

Le deuxième chapitre est consacré à la mise en évidence à la description des matériaux de base ainsi que la présentation des différents protocoles expérimentaux et les méthodes de caractérisation utilisés.

Le troisième chapitre expose la discussion des résultats de l'effet de la *p*-benzoquinone sur les nanocomposites synthétisés chimiquement par la polyaniline avec une nanoparticule V₂O₅.

Le quatrième chapitre traite les résultats de l'effet de la *p*-benzoquinone sur les nanocomposites synthétisés chimiquement par la polyaniline avec une nanoparticule CuO.

Le cinquième chapitre aborde également la discussion des résultats de l'effet de la *p*-benzoquinone sur les nanocomposites synthétisés chimiquement par la polyaniline avec une nanoparticule ZnO.

Enfin, une conclusion générale de ces travaux ainsi que des perspectives sont présentées à la fin de ce manuscrit.

Références bibliographiques

- ¹ A.S. Arico., P. Bruce., B. Scrosati., J.M. Tarascon., W. Van Schalkwijk. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. (2005). *Nat.Mater*4, 366–377.
- ² N. Asim., S. Radiman., M.A. Yarmo., M.S. Banaye Golriz. Vanadium pentoxide : synthesis and characterization of nanorod and nanoparticle V₂O₅ using CTAB micelle solution Microporous Mesoporous. (2009). *Mater* 120 (3) 397–401.
- ³ W.J. Avansi., C. Ribeiro., E. Leite., V.R. Mastelaro. Vanadium pentoxide nanostructures: an effective control of morphology and crystal structure in hydrothermal conditions. (2009). *Cryst. Growth* 9, 3626–3631.
- ⁴ S.S. Baral, P. (1993) . *Chem. Mater* 5, 145.
- ⁵ L. Tamayo., M. Azócar., M. Kogan., A. Riveros. M. Páez. Review: Copper-polymer nanocomposites: An excellent and cost-effective biocide for use on antibacterial surfaces to the antimicrobial activity of copper polymer nanocomposites. (2016). *Materials Science and Engineering C* 69, 1391 – 1409.
- ⁶ N. Pandey., S. K. Shukla., N. B. Singh. Water purification by polymer nanocomposites: an overview. (2017). 3,2, 47-66, DOI: 10.1080/20550324.2017.1329983
- ⁷ R. Heriarivelo. Nanocomposites polymères / montmorillonites : Rôle des interactions générées par la modification des argiles/ polymères sur la morphologie et les propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques. Thèse de doctorat. Université Mohammed V Rabat. (2015).
- ⁸ Asim N., Radiman S., Yarmo M.A.B. Preparation and characterization of core-shell polyaniline/V₂O₅ nanocomposite via micro emulsion method. (2008). *Materials Letters* 62, 1044-1047.

- ⁹ Souza V.S., da Frota H.O., Sanches E.A. Polyaniline - CuO hybrid nanocomposite with enhanced electrical conductivity. (2018). *Journal of Molecular Structure* 1153, 20-27.
- ¹⁰ Park K.I., Song H.M., Kim Y., Mho S.I., Cho W.I., Yeol .H. Electrochemical preparation and characterization of V₂O₅/polyaniline composite film cathodes for Li battery. (2010). *Electro chimica Acta*. 55, 8023-8029.
- ¹¹ Boyano I., Bengoechea M., de Meaza I., Miguel O., Cantero I., Ochoteco E., Grande H., Cantu M.L., Romero P.G. Influence of acids in the Ppy/V₂O₅ hybrid synthesis and performance as a cathode material. (2007). *Journal of Power Sources* 174, 1206-1211.
- ¹² Li.D., Huang. J., Kaner. R.B. Polyaniline nanofibers: a unique polymer nanostructure for versatile applications. (2009). *Acc Chem Res*. 20, 135-145.
- ¹³ Bhadra. S.,Khastgir. D., Singha. N.K., Lee. J.H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. (2009). *Progress Polym. Sci.* 34, 783-810.
- ¹⁴ Wang. G.,Vivek. R., Wang. J.Y. Polyaniline nanoparticles: Synthesis, dispersion and biomedical applications . (2017). *Mini-Rev. Organ. Chem.* 14, 56-64.

Chapitre I
Revue bibliographique

I.1. Introduction :

Ce premier chapitre a pour objectif de présenter une courte revue sur les matériaux hybrides, ainsi qu'une présentation bibliographique sur les polymères conducteurs et les nanocomposites. Par la suite, nous aborderons aux monomères utilisés dans la polymérisation (la polyaniline et le *p*-benzoquinone) et l'impact du *p*-benzoquinone sur la structure du PANI puis à la description des matériaux inorganiques tels que le CuO, ZnO et V₂O₅.

I.2. Matériaux hybrides :

I.2.1. Définition :

Les matériaux hybrides résultent le plus souvent de l'assemblage de deux matériaux : une partie inorganique et une partie organique, dans lequel au moins une des composantes se situe dans un domaine de taille nanométrique. L'association de matériaux aussi différents confère généralement au matériau des propriétés nouvelles que chacun des composants ne peut présenter seul (propriétés mécaniques, optiques et thermiques, densité, couleur, propriétés hydrophobes...) et offre la construction de matériaux naturels astucieux ¹.

Selon la nature des interactions entre les différents constituants, les matériaux hybrides peuvent se diviser en deux classes bien distinctes :

✓ Les matériaux de classe **I** correspondant à des systèmes où les composants organiques et inorganiques sont liés par des liaisons de faible énergie (liaisons hydrogènes, de van der Waals, ioniques).

✓ Les matériaux de classe **II** correspondant à des systèmes où les deux composants sont liés ensemble par des liaisons de forte énergie (liaisons covalentes ou iono-covalentes) ¹.

I.2.2. Propriétés et applications des matériaux hybrides :

Les matériaux hybrides présentent le plus souvent de meilleures propriétés mécaniques et thermiques lorsque les charges inorganiques sont dispersées de manière homogène dans la matrice organique et lorsque les deux composants sont liés par des interactions fortes. Cependant le contrôle de la dispersion des nanoparticules dans la matrice n'est pas simple car celles-ci ont tendance à s'agréger les unes aux autres ^{2,3}. L'hybridation organique-inorganique peut s'avérer une voie fine permettant d'améliorer le compromis thermomécanique.

Les matériaux hybrides sont utilisés dans un large domaine d'applications en optique ^{4,5}, électronique ^{4,6}, mécanique ^{7,8,9}, environnement ¹⁰, biologie ¹¹ et médecine ^{4,6}. Les matériaux organiques présentent une grande facilité de mise en œuvre, une souplesse, une légèreté ainsi que certaines autres propriétés spécifiques : isolantes, optiques, hydrophiles, hydrophobes. De plus, l'ajout des matériaux inorganiques dans la matrice organique a permis d'élargir leurs domaines d'applications. Cet ajout peut avoir différents objectifs : conférer au matériau organique des propriétés supplémentaires, modifier ses propriétés thermiques, renforcer ses propriétés mécaniques ¹.

I.3. Polymères conducteurs :

I.3.1. Définition :

Un polymère conducteur est une macromolécule conjuguée, c'est-à-dire qu'il est composé en principe d'une alternance de simple et de double liaison carbone-carbone tout au long de son squelette. De tels matériaux s'obtiennent dans la majorité des cas sous forme amorphe ¹².

De plus, les PC deviennent plus conducteurs après dopage, ce qui favorise le transfert de charge et la cinétique de réaction qui en résulte. Le dopage pourrait être formé en utilisant des contre-ions ou des anions, conduisant à des états d'oxydation (dopé p) ou de réduction (dopé n) des polymères neutres. Il a été signalé que les cations / anions se lieraient favorablement aux systèmes conjugués π avec des minima d'énergies de liaison dans les polymères

conducteurs ^{13,14}. Normalement, les polymères conducteurs sont des systèmes riches en électrons et ils peuvent perdre des électrons et former des états oxydés ¹⁵.

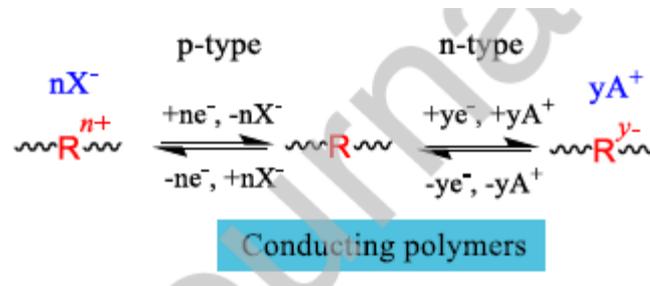


Figure I.1 : Le mécanisme redox des polymères conducteurs ¹⁶.

I.3.2. Différents types de polymères conducteurs :

Il existe trois grands types de matériaux conducteurs à base de polymères conjugués. Il s'agit des polymères conducteurs extrinsèques encore nommés composites conducteurs, des polymères dits conducteurs ioniques et des polymères conducteurs intrinsèques ¹⁷.

Les polymères conducteurs extrinsèques sont composés d'une matrice constituée d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice constituée soit de particules métalliques, soit de polymères conducteurs intrinsèques ¹⁸, soit de carbone ¹⁹ afin d'augmenter la conductivité électronique. Ils sont généralement utilisés dans les composés électroniques, les emballages ou encore les surfaces antistatiques.

Les polymères conducteurs ioniques sont par définition des matériaux polymères qui présentent une conductivité ionique élevée mais une faible conductivité électronique. Lorsque l'espèce ionique transportée est un proton, on parle de polymère conducteur de protons. C'est le cas par exemple des membranes des piles à combustible. Ces types de polymères conducteurs sont également utilisés comme électrolytes solides ²⁰.

Les polymères conducteurs intrinsèques sont constitués d'une chaîne principale conjuguée (d'où l'appellation de polymères π -conjugués ou polymères conjugués), avec une alternance de liaisons simples et doubles. Cette conjugaison permet l'établissement d'un réseau π délocalisé responsable de la conductivité électrique ²¹. Cette dernière doit être augmentée par

dopage avec des atomes donneurs ou accepteurs d'électrons. En effet, alors qu'ils présentent une conductivité très faible ($10^{-15}/10^{-12}$ S.cm⁻¹) à l'état neutre, le dopage permet d'atteindre des valeurs de conductivité proche de celle des meilleurs semi-conducteurs inorganiques (10^{-2} à 10^3 S.cm⁻¹)²².

I.3.3. Dopage des polymères conducteurs :

Le dopage du polymère permet ainsi de passer d'un matériau isolant à un matériau semi-conducteur puis conducteur. Des valeurs de conductivité différentes peuvent être obtenues en fonction de la méthode de dopage utilisée et du taux de dopage. Il rend donc possible la modulation des propriétés (optiques, électriques, électroniques, etc.) des polymères en faisant varier leur structure chimique²³.

Ce dopage consiste à extraire (oxydation) ou injecter (réduction) des électrons dans la chaîne polymérique et à introduire des contre-ions (dopant) de façon à assurer l'électroneutralité. Ce sont alors les porteurs de charges libres qui sont à l'origine des propriétés conductrices du polymère¹⁵. Il correspond au transfert d'électrons entre les unités des chaînes polymères et un donneur (cation, on parle de dopage n) ou un accepteur (anion, on parle de dopage p)²⁴. Le dopage de type p ou dopage par des molécules accepteuses d'électrons consiste en une oxydation partielle du système π et donc à la création de sites déficients en électrons, donc riches en trous (polycations) à l'intérieur du réseau. Le dopage de type n ou dopage par des molécules donneuses d'électrons quant à lui consiste en une réduction partielle du polymère qui conduit à la création de sites riches en électrons (polyanions). Les défauts vont se délocaliser le long des chaînes du polymère et contribuer à la conductivité électrique du polymère^{23,25}

Dopage de type p : $(\text{Monomère})_n^{\gamma n+}, \gamma nA^-$

Dopage de type n : $(\text{Monomère})_n^{\gamma n-}, \gamma nM^+$

I.3.4. Mode de conduction des polymères conducteurs :

Au niveau moléculaire, l'ionisation soit aisée soit par éjection d'électrons dans les plus hauts niveaux électroniques occupés (HOMO) soit par injection d'électrons dans les plus bas niveaux électroniques inoccupés (LUMO). L'évolution énergétique des niveaux HOMO et LUMO est en fonction de la longueur de la molécule. Lorsque l'on tend vers la chaîne infinie, les orbitales moléculaires sont si proches en énergie qu'elles deviennent indiscernables. Elles constituent alors une bande d'énergie. On parle alors de bande de valence (BV) et de bande de conduction (BC) séparées par une bande interdite. Les métaux sont conducteurs car leur bande de conduction est partiellement remplie et il n'y a donc pas de bande interdite¹⁵. Le modèle de la théorie des bandes permet de différencier, en se basant sur la largeur de leur bande interdite, les différents matériaux solides que sont les conducteurs (conductivité supérieure à 10^3 S.cm^{-1}), les semi-conducteurs (conductivité comprise entre $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ et 10^3 S.cm^{-1}) et les isolants (conductivité inférieure à $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$). Les isolants ont un gap élevé, supérieure à 6 eV, qui ne permet pas aux électrons de passer de la BV à la BC. Les semi-conducteurs ont une énergie de gap plus faible (environ 1 ou 2 eV), qui permet, par simple agitation thermique, le passage d'électrons de la BV à la BC. Pour un matériau conducteur, l'interpénétration des bandes de valence et de conduction implique qu'il n'existe pas de gap. Les polymères conducteurs non dopés peuvent être considérés comme des semi-conducteurs à grand gap voire des isolants. Afin de rendre conducteur un polymère, il convient de le doper, c'est-à-dire de modifier chimiquement sa structure, ce qui permettra de changer la valeur de l'énergie de gap ainsi que la position des bandes de valence et de conduction¹⁷.

I.3.5. Synthèse des polymères conducteurs :

La structure et les propriétés des polymères conducteurs dépendent des conditions de synthèse telles que la concentration du monomère ²⁶, le potentiel ou le courant appliqué ²⁷, la nature de l'électrolyte ²⁸, la température et la nature du solvant ²⁹, etc.

Les polymères conducteurs peuvent être synthétisés par différentes méthodes, les plus utilisées étant la polymérisation chimique et la polymérisation électrochimique. D'autres voies de synthèse comme la lithographie ³⁰ ou la technique basée sur le plasma ³¹ existent mais sont moins répandues.

La synthèse par voie électrochimique comporte une introduction des porteurs de charges sur le polymère afin de provoquer son oxydation ou sa réduction par application d'un potentiel. Le dopage n correspond à une réduction cathodique, le dopage p à une oxydation anodique. Les contre-ions sont alors apportés par un électrolyte. La technique la plus couramment utilisée pour oxyder et/ou réduire les polymères conjugués est la cyclovoltamétrie. Classiquement le polymère conjugué est déposé sous forme de film sur une électrode de travail (par ex. platine). Le potentiel appliqué varie linéairement, le courant est enregistré simultanément, ce qui provoque généralement la présence de vagues d'oxydation et de réduction permettant de remonter à la valeur du gap électrochimique du matériau. Si l'on calibre ces mesures par rapport à un couple redox connu (ex : ferrocène/férocinium), il est alors possible de déterminer les niveaux HOMO et LUMO du polymère ^{32,33}.

La synthèse par voie chimique consiste à introduire des espèces chimiques, les dopants, à caractère oxydant (dopage type p) ou réducteur (dopage type n) dans la matrice polymère. Ces additifs vont alors réduire ou oxyder la chaîne du polymère entraînant l'apparition de charges mobiles qui seront d'autant plus nombreuses que le taux de dopant sera élevé. Ce mode de dopage amène aussi l'introduction de contre-ions qui assurent la neutralité du système. Ce type de dopage est généralement réversible, le taux de dopant pouvant atteindre entre 10% et

30% (un dopant pour 10 ou 3 unités monomère). Les avantages de la synthèse par voie chimique sont la possibilité de synthétiser des quantités considérables de polymère conducteur, d'éliminer les sels des métaux en fin de réaction, et elle est peu coûteuse ³⁴.

I.3.6. Applications des polymères conducteurs :

Les polymères conducteurs intrinsèques possèdent plusieurs propriétés intéressantes qui permettent leur utilisation dans diverses applications selon qu'ils soient dans leur forme semi-conductrice ou dans leur forme conductrice.

A l'état non-dopé, les polymères conducteurs constituent des analogues organiques des semi-conducteurs inorganiques et peuvent remplacer ces derniers dans différents dispositifs électroniques et optoélectroniques comme les diodes électroluminescentes ou les transistors à effet de champ ^{35,36,37,38,39}, les cellules photovoltaïques ^{40,41,42}, la protection contre la photodégradation ^{43,44,45,46} ou les lasers polymères ⁴⁷. Ils sont utilisés aussi comme membranes d'échange d'ions et câbles haute tension à isolation synthétique ¹⁷.

A l'état dopé, en changeant leur état d'oxydation, on peut utiliser les polymères conducteurs dans les électrodes de batteries ^{48,49}, dans les revêtements antistatiques et peintures conductrices et comme adhésifs conducteurs ¹⁷. Lorsqu'aucun changement d'état d'oxydation n'a lieu, on peut les utiliser comme porteurs de charge ou dans le blindage électromagnétique ^{50, 51}.

Les transitions entre l'état dopé et l'état dédopé des polymères conducteurs peuvent être exploités pour la réalisation d'afficheurs électrochimiques (électrochromisme), dans les capteurs chimiques, biochimiques, thermiques et dans les batteries rechargeables ¹⁷.

Récemment, les polymères conducteurs ont d'autres applications en tant que sondes neurales et pour le traitement des accidents vasculaires cérébraux. Compte tenu des interactions électriques, mécaniques et chimiques du système nerveux, les polymères conducteurs

constituent un biomatériau particulièrement attrayant qui fournit une plate-forme pour une interaction continue avec le tissu neural. Cette classe excitante de polymères offre de nouvelles approches pour améliorer la cicatrisation après un AVC ⁵². Le PANI est un polymère conducteur offrant la souplesse nécessaire pour interagir électriquement avec le système nerveux central (SNC) ⁵³.

I.4. Les nanocomposites :

I.4.1. Définition :

Les nanocomposites sont une sorte de matériau composite comprenant des nanoparticules inorganiques dispersées uniformément dans une matrice polymère ⁵⁴. Ils sont des matériaux multiphases, dans lesquels au moins une des phases montre des dimensions dans la gamme nano (10 à 100 nm). Ce domaine a mobilisé l'attention et l'imagination des communautés scientifiques et industrielles au cours des dernières années. Des innovations techniques permettraient la conception de nouveaux matériaux et de nouvelles structures présentant des flexibilités sans précédent, des améliorations des propriétés physiques et occasionneraient un impact industriel important ⁵⁵.

Notion de nanoparticule : On parle de nanoparticules pour des charges dont l'une au moins des dimensions est de l'ordre du nanomètre ou de quelques dizaines de nanomètres et qui vont, une fois introduites dans une matrice, apporter des propriétés particulières au matériau.

I.4.2. Etat de l'art sur les nanocomposites :

I.4.2.1. Constituants des nanocomposites :

Les composites sont par définition des matériaux constitués d'au moins deux phases : l'une continue appelée matrice qui assure la cohésion et le transfert des contraintes vers l'autre phase : le renfort appelé ainsi car sa présence permet, en général, d'accroître leurs propriétés mécaniques (rigidité, résistance à la rupture, dureté,...) et d'améliorer des propriétés

physiques, tels les comportements au feu et à l'abrasion, la tenue en température (conservation des caractéristiques mécaniques à haute température) ou les propriétés électriques. Outre ces propriétés élevées qu'ils procurent, les caractéristiques recherchées dans les renforts sont une masse volumique faible, une compatibilité avec les matrices et une facilité de mise en œuvre ⁵⁶.

a- Matrice : Contrairement aux composites traditionnels, les nanocomposites peuvent être élaborés à partir d'un très grand nombre de matrices polymères :

- ✓ Les thermoplastiques (PP, PS, PA, PVC, PC, PMMA...);
- ✓ Les thermodurcissables (époxy, polyester insaturé...);
- ✓ Les élastomères.

L'ensemble des combinaisons matrice-charge définit par conséquent un champ potentiel de développement extrêmement large.

b- Renforts : Il convient tout d'abord de différencier deux grands types de renforts : les charges et les fibres. Les charges sont utilisées pour modifier une ou plusieurs propriétés de la matière à laquelle on les ajoute (conductivité électrique, perméabilité au gaz...) alors que les renforts sous forme de fibres contribuent le plus souvent à n'améliorer que la résistance mécanique et la rigidité.

I.4.3. Procédés d'élaboration des nanocomposites :

Afin de disperser des nanoparticules dans un milieu organique, le principal problème à affronter est le risque d'une mauvaise dispersion de ces nanoparticules au sein de la matrice. En effet, quel que soit l'aspect morphologique des nanoparticules, elles ont en règle générale tendance à former des agrégats stabilisés par divers types d'interactions (ioniques, ponts hydrogène, Van der Waals, etc.). Ces interactions sont le plus souvent plus importantes que les interactions entre la surface des nanoparticules et celle de la matrice organique dans laquelle on souhaite les disperser. Il est donc, la plus part du temps, nécessaire de «prétraiter»

les nanocharges en utilisant des agents de comptabilisation (greffages chimiques) ou des surfactants pour améliorer leur dispersion et leur distribution au sein de la matrice qui les reçoit ⁵⁵. Il existe alors plusieurs techniques d'élaboration des nanocomposites à matrice polymères. Les principales sont ^{57,58} :

- ✓ le mélange direct du polymère et des nanoparticules en solution (aqueuse ou solvant) ;
- ✓ le mélange dans le polymère fondu ;
- ✓ la polymérisation *in situ* en présence de nanoparticules.

Cependant, la conception d'une technique de préparation correcte est très critique pour obtenir des nanocomposites avec des propriétés souhaitables. La PNC préparée à partir de matériaux inorganiques (nanoparticules de métaux et d'oxyde de métaux) utilisant la polymérisation *in situ* et la formation de composite présente d'excellentes propriétés de sorbant et conviennent également comme catalyseurs, capteurs, agents réducteurs et bactéricides ⁵⁹.

I.4.4. Influence de la taille des nanoparticules sur les nanocomposites :

La grande surface spécifique des nanoparticules et la forte interaction interfaciale entre la matrice polymère et les nanoparticules introduisent une amélioration importante des propriétés générales des nanocomposites polymères par une faible teneur en nanoparticules ^{60,61}. La dispersion / accumulation de nanoparticules et l'état d'interphase affectent significativement les propriétés mécaniques des nanocomposites particuliers polymères. L'accumulation de nanoparticules et une mauvaise interphase affaiblissent le module des nanocomposites. De plus, la force des nanocomposites dépend fortement des propriétés de l'interphase. La forte concentration de nanoparticules ne peut améliorer la résistance des nanocomposites que lorsqu'une interphase épaisse et forte est fournie entre la matrice polymère et les nanoparticules. Cependant, les grosses particules dues à l'accumulation de nanoparticules diminuent la résistance des nanocomposites à différents niveaux de propriétés d'interphase ⁶².

I.4.5. Propriétés attendues des nanocomposites :

Les propriétés des nanoparticules inorganiques et du polymère seront modifiées lorsque des nanoparticules inorganiques sont ajoutées dans une matrice polymère. Ainsi, il sera amélioré et avancé de nouvelles fonctions au nanocomposite ⁶³. L'ajout de nanoparticules dans une matrice polymère améliore les propriétés du polymère et produit des PNC avec les propriétés souhaitées ⁵⁹.

Les nanocomposites polymères sont connus pour un comportement d'adsorption fortement accordable en raison de la présence de nanoparticules ayant une surface spécifique élevée dans la matrice polymère. Le comportement d'adsorption optimisé des nanocomposites les rend adaptées à différentes applications techniques telles que les capteurs chimiques, la purification de l'eau, l'administration de médicaments et la technologie des piles à combustible. Les PNCs ont été largement utilisés pour l'élimination par adsorption de divers ions métalliques toxiques, de colorants et de micro-organismes de l'eau / des eaux usées.

L'interaction entre les constituants des particules de composite influence le comportement mécanique et augmente également les propriétés à valeur ajoutée, qui n'étaient pas présentes dans le polymère pur. Une autre caractéristique importante du nanocomposite est l'anisotropie, qui aligne les propriétés mécaniques dans les composites ⁵⁹.

I.4.6. Applications des nanocomposites :

Les nanocomposites peuvent offrir de nombreux avantages tels que les applications prometteuses comprenant à la fois la génération de nouveaux matériaux et l'amélioration des performances de dispositifs connus tels que les piles à combustible, les capteurs et les revêtements, l'amélioration du module, la résistance à la flexion, la déformation à la chaleur ⁶⁴ et les propriétés de barrière chimique ⁶⁵. Autres applications industrielles des nanocomposites hybrides organique/inorganique telles que optiques et optoélectronique ⁶⁶,

éléments de structure ⁶⁷, le développement de systèmes catalytiques, la pharmacie, le biomédical pour la vectorisation de médicaments et le médical pour l'élaboration de revêtements antimicrobiens ⁶⁴.

I.5. La polyaniline :

I.5.1. Généralités sur la polyaniline :

Parmi les polymères conducteurs, la polyaniline (PANI) continue à susciter beaucoup d'intérêt en raison de sa stabilité, sa facilité de préparation et ses intéressantes propriétés électriques, optiques et électrochimique.

La structure de la polyaniline peut être décrite par la formule suivante (figure I.2) ⁶⁸:

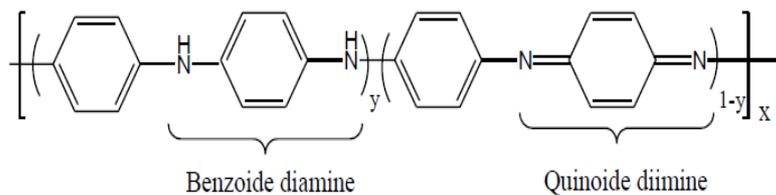


Figure I.2: Structure de la polyaniline.

PAni est composé d'unités répétitives formées d'une portion contenant deux cycles aromatiques benzénoïdes (fraction réduite) et d'une portion avec un cycle benzénoïde et quinoïde (fraction oxydée). Selon la littérature, pour obtenir du PANi en phase conductrice, c'est-à-dire du sel d'éméraldine, il est nécessaire que le nombre d'unités réduites soit égal au nombre d'unités oxydées ⁶⁹.

Il existe trois états d'oxydation distincts de PANI, comme le montre la figure I.3: la base de pernigraniline entièrement oxydée, PB (isolant) qui contient des unités quinoïdes / imines, la base éméraldine partiellement oxydée, EB (isolant) qui contient à la fois des unités quinoïde /

imine et benzénoïde / amine et son sel d'éméraldine dopé, ES (forme conductrice) et la base de leucoéméraldine entièrement réduite, LEB (isolante), constituée uniquement d'unités benzénoïdes / amines. Le polymère électroactif peut se produire dans une gamme d'états d'oxydation différents, déterminés par le rapport des atomes d'azote amine à imine, c'est-à-dire les segments alternés benzénoïde à quinoïde.

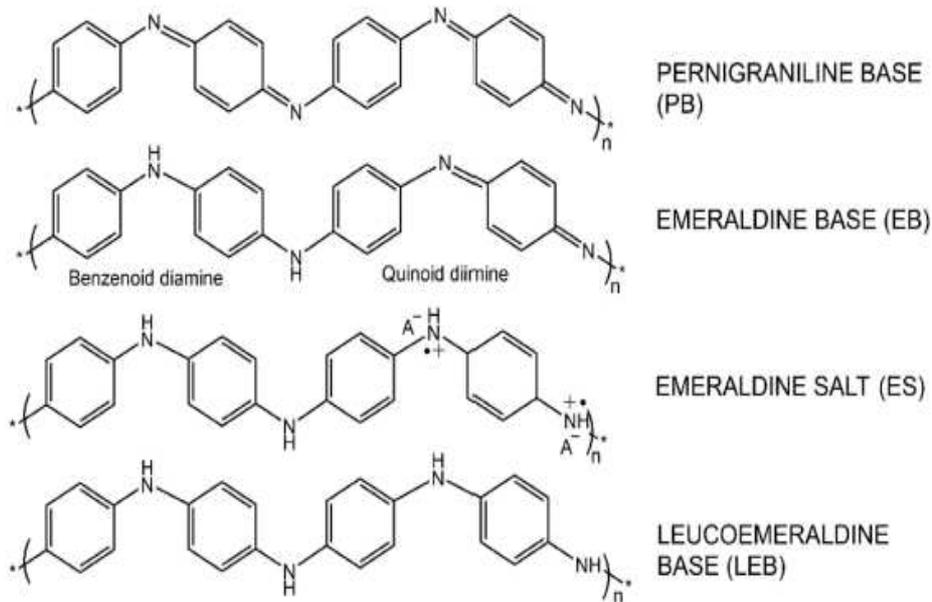


Figure I.3: États d'oxydation de la polyaniline (PANI) ⁷⁰.

L'une des caractéristiques uniques des produits obtenus dans la polymérisation oxydante de l'aniline est que différents types d'états conducteurs peuvent être obtenus à la fois par oxydation et par dopage chimique. Cette caractéristique intrinsèque est due à l'existence des groupes amine dans le squelette du polymère, comme le montre la figure I.4 ⁷⁰.

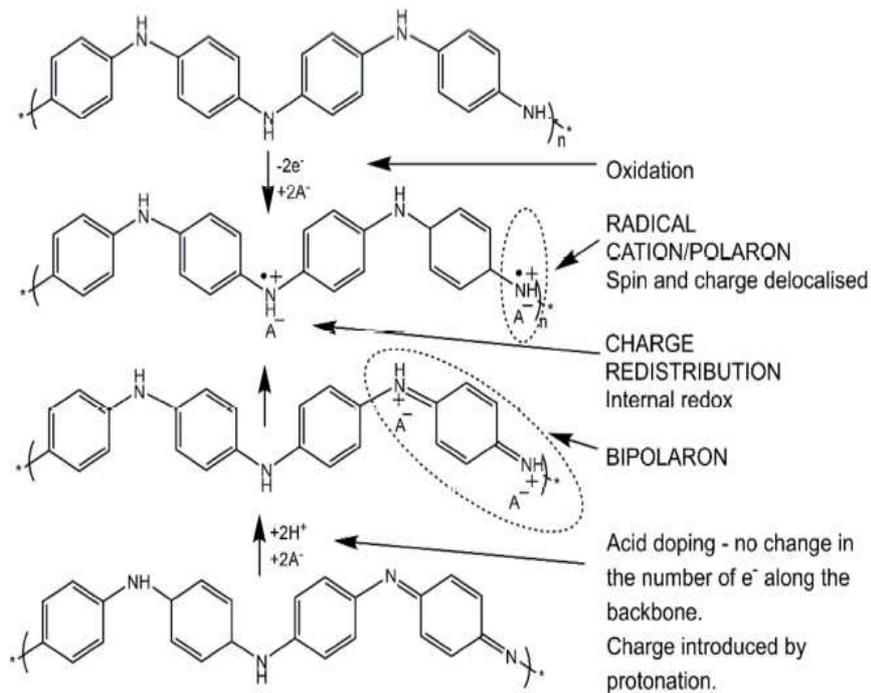


Figure I.4: Les voies de dopage oxydantes et chimiques conduisant à l'état de sel d'émeraude dopé (ES) ⁷⁰.

Le choix d'un oxydant et / ou d'un acide, la concentration des réactifs, la température et le pH, détermineront de manière significative les propriétés structurales et morphologiques des produits obtenus lors du processus complexe de polymérisation oxydante de l'aniline ⁷¹. Des produits polymères PANI hautement conducteurs et structurellement réguliers étaient généralement obtenus à un pH bas (<2).

Une synthèse contrôlée de PANI à pH et température optimisés est nécessaire pour éviter une croissance secondaire tout en conservant sa nanostructure. De plus, le dopant et ses propriétés électroniques jouent un rôle crucial dans la synthèse de PANI. Il peut être hautement conducteur, auto-dopé et / ou soluble dans des solvants organiques aqueux et non aqueux basés sur la nature des dopants. Le PANI sous forme dopée peut avoir une durée de conservation relativement courte ⁷².

I.5.2. Mécanisme de polymérisation de la polyaniline :

Les mécanismes de polymérisation restent encore à ce jour mal connus. L'acidité du milieu réactionnel augmente lors de la polymérisation de l'aniline car des protons sont produits au cours de la réaction. Même lorsque la réaction est effectuée en conditions alcalines ou faiblement acide, à savoir dans des conditions où l'aniline est essentiellement non protonée ($\text{pH} > \text{pK}_a$ de l'aniline = 4.6), la proportion de cation anilinium peut augmenter fortement au cours de la réaction. L'aniline s'oxyde plus facilement que le cation anilinium. Ainsi, l'oxydation du sulfate d'anilinium se produit lentement dans les premiers instants. L'oxydation de l'aniline est rapide et génère une exothermie importante dans les premiers instants lorsque la polymérisation démarre dans un milieu faiblement acide, neutre ou alcalin, puis, lorsque le pH atteint la valeur de 3.5, la réaction ralentit considérablement car l'aniline est alors essentiellement protonée. La réaction reste lente dans l'intervalle de pH 2.5-3.5. Dans cet intervalle de pH, la croissance de la chaîne se produit par oxydation de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+/\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ par les chaînes d'oligoaniline pernigraniline non protonées. Vers un pH de 2-2.5, la réaction s'accélère en raison de la protonation de la pernigraniline. En effet, le pouvoir oxydant de la pernigraniline protonée est beaucoup plus fort que celui de la pernigraniline non protonée. L'équipe de Stejskal a récemment proposé un mécanisme d'oxydation du sulfate d'anilinium et de l'aniline par le persulfate d'ammonium (APS) en solution aqueuse^{73,74,75} (figure I.5). La polymérisation du sulfate d'anilinium et de l'aniline conduit à des trimères et tétramères liés en para par des liaisons N-C. Le cation nitronium d'aniline est le principal électrophile formé lors de l'étape d'amorçage. Il faut souligner que le dimère formé est majoritairement la 4-aminodiphénylamine (4-ADPA). En milieu acide, la substitution électrophile du cation anilinium avec le cation nitronium devrait se faire préférentiellement en position méta et conduire à la 3-aminodiphénylamine. Ainsi, malgré la faible proportion d'aniline en milieu acide, la réactivité nettement plus élevée de l'aniline

comparée au cation anilinium, conduit au dimère majoritaire 4-ADPA. La 4-ADPA est rapidement oxydée par le peroxydisulfate pour donner la N-phényl-1,4- benzoquinondiimine (PBQI). Un autre chemin réactionnel pour l'oxydation de l'aniline conduit à la formation de phénazines substituées telle que le pseudo mauvéine, par couplage ortho N-C. La formation de ces phénazines substituées est limitée en milieu acide ($\text{pH} < 2.5$)⁷⁶.

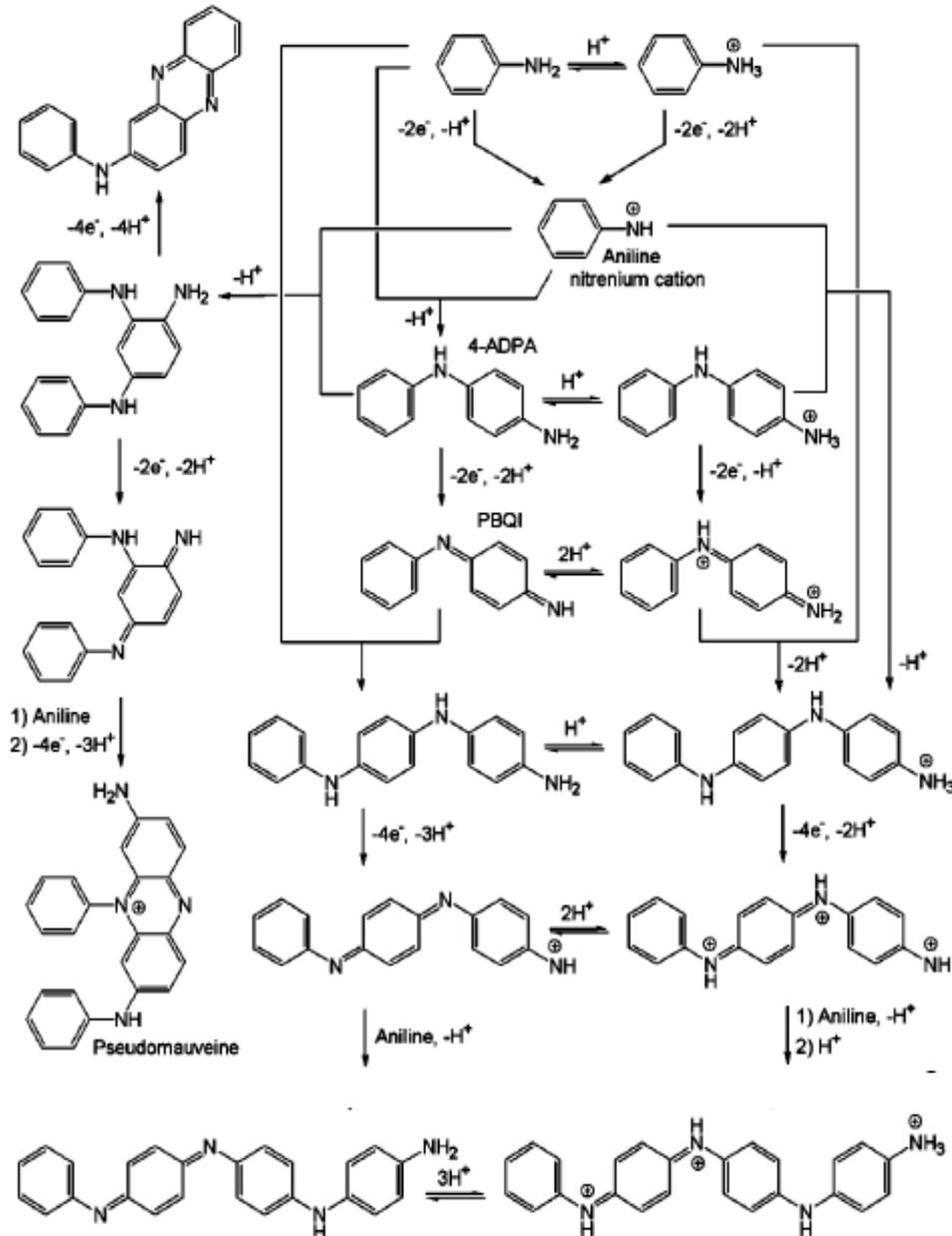


Figure I.5: Premières étapes lors de l'oxydation de l'aniline

et des cations anilinium par l'APS dans l'eau⁷⁴.

I.5.3. Applications de polyaniline :

L'un des polymères conducteurs les plus étudiés et les plus rapportés appartient à la famille des polymères d'aniline vieille d'un siècle, à savoir la polyaniline (PANI) ^{77,78,79}. Il existe de nombreux rapports sur la synthèse et les applications chimiques et électrochimiques de différentes formes de PANI et leur caractérisation en termes de propriétés électroniques, magnétiques et optiques ^{77,78,79,80}. L'intérêt pour PANI a rapidement augmenté ces dernières années, non seulement en raison de ses propriétés électriques et optiques mais aussi en raison de sa capacité à former des structures très bien organisées aux nano et micro-niveaux (sphères, tubes, fils, fibres, etc.) ^{81,82}.

PANI est devenu l'un des polymères conducteurs les plus précieux et les plus largement appliqués, avec des applications allant de l'électronique polymère, capteurs et biocapteurs chimiques, super condensateurs, agents antimicrobiens, cellules solaires photo électrochimiques, ingénierie des tissus nerveux, matériaux anticorrosifs et blindage contre les interférences électromagnétiques ^{77,78,79,83}, dispositifs électrochromes ^{84,85}. PANI est unique parmi les polymères intrinsèquement conducteurs car sa conductivité peut être contrôlée de manière réversible soit électrochimiquement (par oxydation / réduction) ou chimiquement (par protonation / déprotonation) ^{86,87}.

Une application récente de la polyaniline et de ses dérivés est le développement d'adsorbants de colorants organiques pour le traitement de l'eau, qui ne dépendent pas de la conductivité, mais d'autres facteurs comme les caractéristiques morphologiques (telles que les propriétés de texture et de surface) et la nature des groupes fonctionnels ^{88,89}.

I.6. Le *p*-benzoquinone :

I.6.1. Généralités sur les quinones :

Les quinones sont des molécules organiques d'une grande importance dans la chimie et la biologie. La principale propriété des quinones est leur caractère oxydant : elles sont capables

d'accepter deux électrons et deux protons pour former successivement un radical semi quinone anionique ou neutre et une hydroquinone (figure I.6). Ces équilibres chimiques peuvent engendrer des espèces radicalaires parfois très réactives. Dans le cas de l'oxydation d'une hydroquinone par l'oxygène moléculaire, il se crée des espèces radicalaires oxygénées que sont le radical super oxyde, $O_2^{\cdot-}$, et sa forme neutre, HO_2^{\cdot} , et le radical hydroxyle ($\cdot OH$) pouvant être à l'origine de dégradations telles que le stress oxydatif⁹⁰ ou la réticulation de certains matériaux.

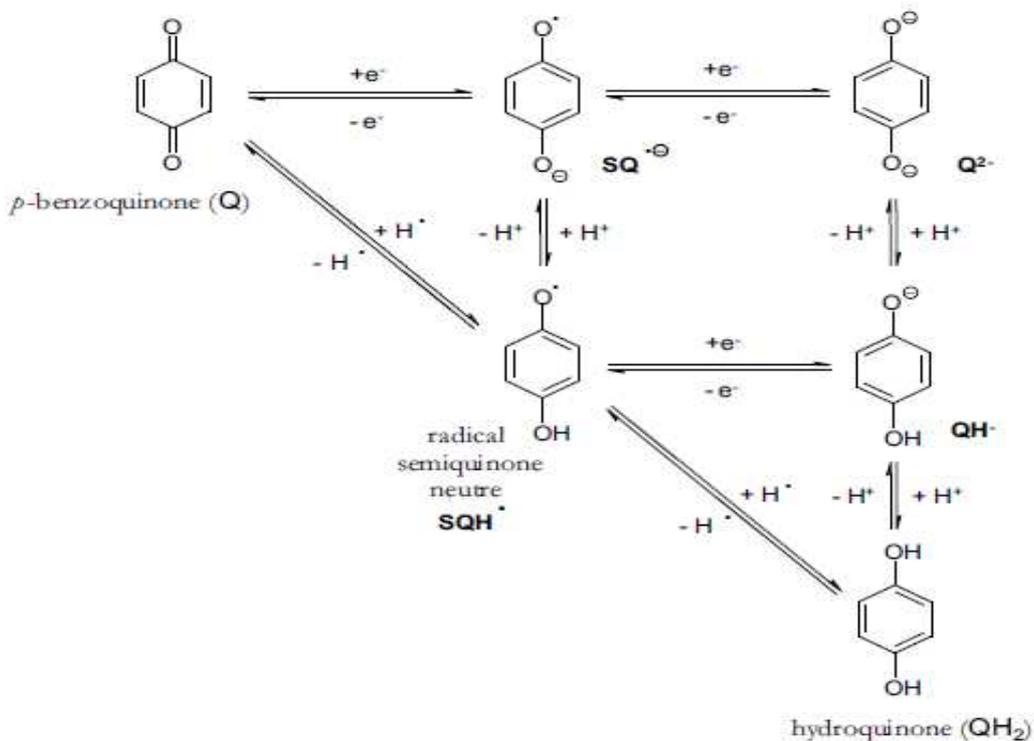


Figure I.6: Mécanismes de l'équilibre entre une *p*-quinone et une hydroquinone.

Ces équilibres redox dépendent fortement de la nature des substituants : des groupes électroattracteurs ont tendance à appauvrir la molécule en électrons et donc à la rendre plus oxydante. Les propriétés oxydoréductrices des quinones dépendent aussi de la nature de leur environnement (pH, température et solvant)⁹¹.

Les quinones sont de bons candidats pour les réactions électrocycliques car elles possèdent des doubles liaisons carbone-carbone et carbone-oxygène réactives. Par exemple, les *p*-quinones sont de très bons diénophiles. Ces composés ont d'ailleurs été grandement utilisés pour comprendre les mécanismes impliqués dans les réactions de Diels-Alder ⁹².

Les quinones peuvent aussi subir des additions nucléophiles de type Michaël et des additions électrophiles ⁹² (figure I.7). Cette réactivité chimique, principalement observée dans les cas où les doubles liaisons exocycliques possèdent des hétéroatomes, est identique à celle des cétones- α,β -insaturées ⁹³. Ces propriétés sont souvent utilisées à des fins synthétiques.

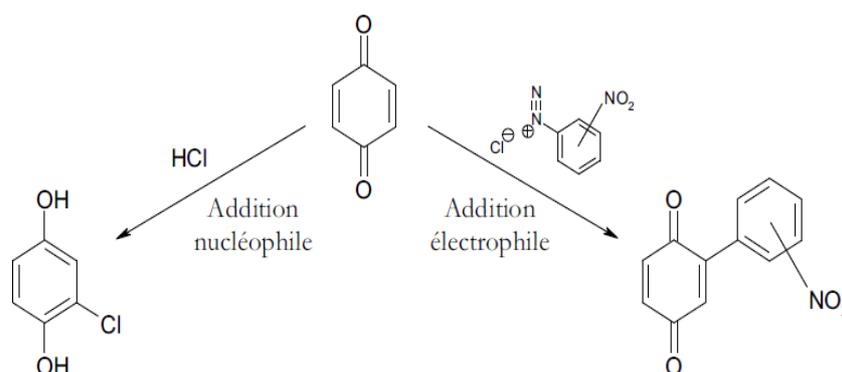


Figure I.7: Exemples d'addition nucléophile ⁹² et électrophile ⁹⁴ sur une *p*-quinone.

Les états électroniques excités de quinones ont des propriétés proches de celles de l'état fondamental, car ce sont de bons oxydants capables d'être engagés dans des réactions électrocycliques. Ces états peuvent être de nature $n\pi^*$ (si la quinone possède au moins un doublet d'électron non-liant) ou $\pi\pi^*$, qui possèdent leurs propres réactivités. Les états $n\pi^*$ seront beaucoup plus oxydants que l'état fondamental car, comme le montre la figure I.8, un des hétéroatomes est appauvri en électron, ce qui augmente ainsi son affinité électronique ⁹⁵.

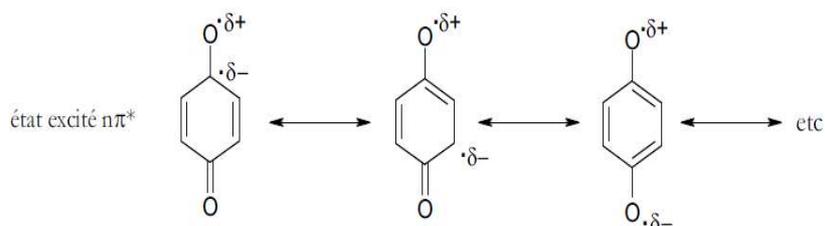


Figure I.8: Représentation de la densité de charge d'un état excité $n\pi^*$ de *p*-quinone.

I.6.2. Applications des quinones :

Les quinones sont largement apparues dans la nature. Ils sont notamment obtenus à partir d'animaux, de plantes, de bactéries et de champignons de manière directe ou synthétisés indirectement sous forme de dérivés synthétiques en attendant leur utilisation dans de nombreux domaines de recherche et industriels^{96,97}. Les quinones trouvent une grande variété de domaines d'application dans les sujets suivants: chimiocepteur, générateur d'espèces réactives de l'oxygène, agent redox pour les batteries, colorant, matériau de stockage et de récupération d'énergie, catalyseur et agent de transfert d'électrons pour les batteries à écoulement^{98,99}. Outre de nombreuses propriétés susmentionnées, un grand nombre de molécules de quinone sont des composés biologiquement actifs. Par conséquent, les dérivés naturels et / ou synthétiques de la benzoquinone sont membres d'une famille importante de molécules médicamenteuses commerciales ou possibles dans la chimie médicinale et l'industrie pharmaceutique. Les composés structurés à noyau quinone présentent diverses propriétés pharmacologiques telles que antimicrobien^{100,101}, anticancéreux^{102,103}, antioxydant¹⁰⁴, anti-inflammatoire¹⁰⁵, antiviral¹⁰⁶, antipaludéen^{107,108}, antibiotique^{109,110} et herbicide¹¹¹.

La 1,4-benzoquinone est le membre le plus simple de la famille des composés organiques de quinone. Récemment, de nombreux dérivés de *p*-benzoquinone attirent une grande attention en raison de leur signification chimique et biologique. Un noyau de 1,4-quinone contenant des dérivés de quinone joue un rôle important dans divers processus biologiquement actifs,

notamment dans les activités antibactériennes et antifongiques ¹¹². La *p*-benzoquinone (BQ) est un matériau de cathode prometteur pour les batteries lithium-ion (LIB) en raison de sa capacité et de sa tension spécifiques théoriques élevées de 496 m Ah g⁻¹ basée sur une réaction à deux électrons avec une tension de ~72,7 V ¹¹³.

Dans cette situation, les polymères de quinone sont d'une grande importance pour inhiber la dissolution et ainsi améliorer la cyclabilité. Divers polyquinones et dérivés ont été signalés pour les LIB, tels que la poly (benzoquinone) (par exemple 35-40), ^{114,115}

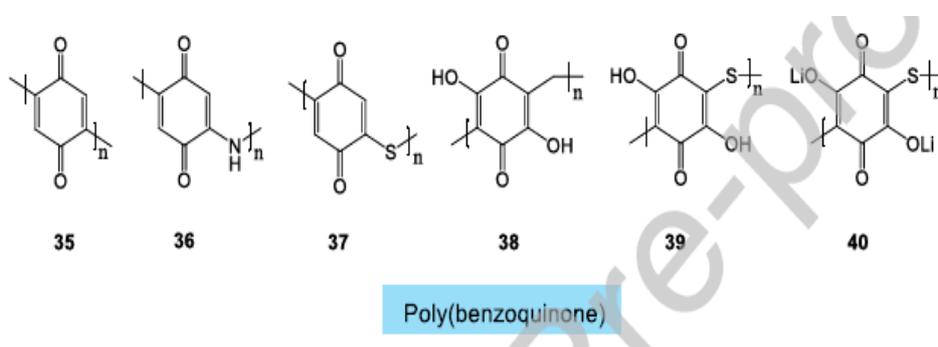


Figure I.9: Structures chimiques des polymères de quinone représentatifs.

-Poly(benzoquinone)-

L'unité de benzoquinone (BQ) est l'une des unités de répétition les plus attrayantes pour les batteries en raison de sa capacité théorique élevée. Une série de polymères à base de benzoquinone ont été conçus comme cathodes pour les LIB, comme le montre la figure I.9.

Les polymères contenant de la quinone sont reconnus pour leurs propriétés électrochimiques ¹¹⁶ et photoconductrices ¹¹⁷ intéressantes. Ils jouent un rôle important dans la compréhension des processus biologiques ^{118,119} et ont été appliqués en chimie organique synthétique ^{120,121} ainsi que pour la préparation de matériaux magnétiques ¹²² et d'électrodes ¹²³. Les polymères contenant des groupes 1,4-benzoquinoneamine présentent une bonne adhérence sur l'acier humide ou rouillé et peuvent être utilisés pour le séchage de surface ¹²⁴.

I.7. L'impact de la *p*-benzoquinone sur la structure du PANI et leur application:

Lors de l'analyse des voies de réaction possibles dans l'oxydation de l'aniline en polyaniline, la réaction entre l'aniline et la *p*-benzoquinone est intéressante, car la *p*-benzoquinone peut être un sous-produit de l'oxydation de l'aniline avec le peroxydisulfate actuellement utilisé^{125,126}.

Du point de vue de l'application, les produits d'oxydation comprenant des fragments d' amino et de quinone sont intéressants dans la protection contre la corrosion des métaux¹²⁷ car cette combinaison de groupes favorise l'adhérence aux métaux^{128,129}. Les propriétés de redox¹³⁰ et la conductivité peuvent améliorer encore la protection contre la corrosion¹³¹. Ceci s'applique à la fois aux composés à faible poids moléculaire et aux analogues polymères, les polyaminoquinones. L'électrorhéologie est un autre domaine où les matériaux de ce type sont applicables^{132,133}.

La polyaniline elle-même est capable d'interagir avec la *p*-benzoquinone et d'améliorer la stabilité des électrodes supercapacitantes¹³⁴. La conductivité de la polyaniline a été améliorée par l'introduction d'oligomères d'anilines non conductrices contenant des fragments de quinone, confirmant ainsi une forte interaction électronique entre les deux composants¹³⁵. Pour cette raison, les systèmes comprenant à la fois les unités constitutionnelles dérivées de l'aniline et de la *p*-benzoquinone sont intéressants¹³⁶.

La *p*-benzoquinone pouvait réagir avec l'aniline pour produire la 2,5-dianilino-*p*-benzoquinone. Ce dernier produit forme des sels avec des acides forts. De tels sels sont conducteurs et, en fonction du degré de protonation, la conductivité varie entre 10^{-13} - 10^{-4} S cm^{-1} . Ils ont été caractérisés par spectroscopie diélectrique¹³⁷ et appliqués avec succès dans l'électrorhéologie¹³⁸. Ensuite, la 2,5-dianilino-*p*-benzoquinone pourrait continuer à réagir avec l'aniline pour générer les co-oligomères de l'aniline et de la *p*-benzoquinone¹³⁹.

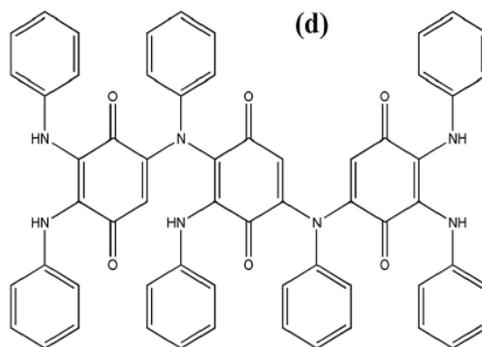


Figure I.10: Aniline-1,4-benzoquinone (AnBzq) ¹⁴⁰.

L'oxydation chimique de l'aniline en *p*-benzoquinone ^{141,142,143,144} (figure I.11) à la polymérisation oxydative de l'aniline, qui était utilisée même dans la production industrielle de *p*-benzoquinone. Selon les études électrochimiques de l'oxydation de l'aniline, il est prévu que la *p*-benzoquinone soit un produit d'hydrolyse d'un dimère d'aniline oxydé, la N-phényl-1,4-benzoquinonediimine ^{143,145,146}. De plus, la *p*-benzoquinone réagit en douceur avec l'aniline pour former la 2,5-dianilino-*p*-benzoquinone (figure I.12), ^{144,147,148} et la réaction de la *p*-benzoquinone avec la *p*-phénylènediamine conduit de manière similaire à la formation de 2,5-di (4-aminophénylamino) -*p*-benzoquinone ^{149,150}.

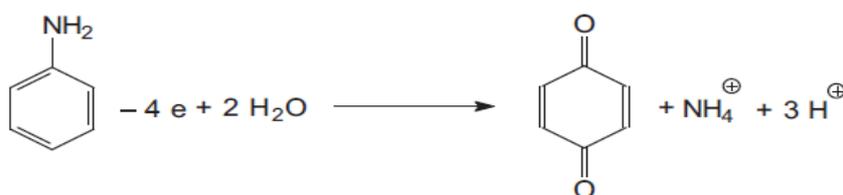


Figure I.11: Oxydation de l'aniline en *p*-benzoquinone ¹⁵¹.

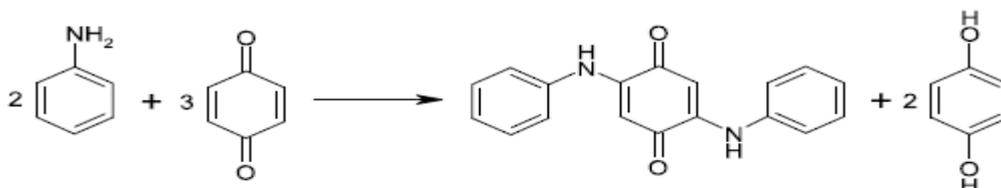


Figure I.12: La réaction de l'aniline avec la *p*-benzoquinone conduit à la 2,5-dianilino-*p*-benzoquinone ¹⁵².

Comme la *p*-benzoquinone est un produit de l'oxydation de l'aniline par un oxydant fort en milieu acide et la polymérisation oxydative de l'aniline avec l'APS se déroule à travers une gamme de valeurs de pH et de potentiel d'oxydation, la formation in situ de *p*-benzoquinone au cours de la synthèse de PANI peut être à peine exclue. En conséquence, la *p*-benzoquinone formée in situ peut jouer divers rôles dans l'oxydation de l'aniline avec l'APS. En considérant la chimie ci-dessus, nous pouvons nous attendre aux scénarios suivants ¹⁵²:

(1) La *p*-benzoquinone réagit avec l'aniline (figure I.12) et produit la 2,5-dianilino-*p*-benzoquinone comme sous-produit sans affecter la croissance des chaînes PANI.

(2) Les chaînes PANI en croissance réagissent avec la *p*-benzoquinone produite par l'oxydation de l'aniline (figure I.11) de manière similaire à la réaction de l'aniline avec la *p*-benzoquinone (figure I.12). Jusqu'à deux chaînes PANI pourraient être attachées à une seule molécule de *p*-benzoquinone. Cela devrait entraîner l'arrêt de la croissance des chaînes PANI et ainsi dans le rétrécissement de la distribution des valeurs de poids moléculaire des chaînes PANI formées, ce qui pourrait théoriquement impliquer une meilleure solubilité et processibilité de PANI.

(3) La *p*-benzoquinone est incorporée dans une chaîne PANI en croissance en tant que comonomère sans provoquer la terminaison de la chaîne.

La polyaniline (PANI) et la 2,5-dianilino-*p*-benzoquinone sont toutes deux formées par oxydation de l'aniline dans un environnement aqueux acide. Michal Bláha et *al* montrent que la *p*-benzoquinone n'agit pas comme agent de terminaison dans la synthèse de PANI et que la teneur en 2,5-dianilino-*p*-benzoquinone augmente avec l'augmentation de la concentration molaire de *p*-benzoquinone dans le mélange réactionnel, [BzQ]. Concernant la structure du PANI, les spectres Raman et UV-visible montrent que le niveau de dopage et la délocalisation des charges diminuent tous deux avec l'augmentation de [BzQ], et les spectres FTIR des bases

PANI indiquent une concentration accrue d'unités benzénoïdes à un [BzQ] supérieur. Ils ont expliqué ces observations par une concentration croissante de défauts structurels dans les chaînes PANI et proposons une structure de type 2,5-dianilino-*p*-benzoquinone de ces défauts présents sous forme de groupes pendants.

I.8. Nanoparticules :

I.8.1. L'oxyde de cuivre (CuO):

I.8.1.1. Propriétés de l'oxyde de cuivre:

I.8.1.1.1. L'élément de cuivre et propriétés physiques de CuO:

Le cuivre est un élément de transition de numéro atomique $Z = 29$, de symbole Cu. Le corps simple cuivre est un métal caractérisé par deux degrés d'oxydation stables +I et +II, il possède des conductivités électrique et thermique particulièrement élevées qui lui confèrent des usages variés. Il intervient également comme matériau de construction et entre dans la composition de nombreux alliages, les cupro-alliages ¹⁵³.

Tableau I.1 : Propriétés physiques de CuO ^{154, 155}

Masse volumique	6,32 g cm ⁻³
Masse molaire	79,55g mol ⁻¹
Paramètre maille à la température ambiante	Monoclinique $a = 4,68 \text{ \AA}$, $b = 3,42 \text{ \AA}$, $c = 5,12 \text{ \AA}$, $\beta = 99,54^\circ$
Point de fusion	1599 K
Constante diélectrique relative	12,0
Masse d'un électron de la bande de conduction	0,16-0,46 m _e
Masse d'un trou de la bande de valence	0,54-3,7 m _e
Longueur de la liaison Cu-O	1,95 Å
Longueur de la liaison O-O	2,62 Å
Longueur de la liaison Cu-Cu	2,90 Å
Capacité de chaleur spécifique (Cp)	460 ± 10 J kg ⁻¹ K ⁻¹
Coefficient thermique d'expansion	12,5 × 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Conductivité thermique (k)	17 W K ⁻¹ m ⁻¹

I.8.1.1.2. Propriétés structurales :

CuO présente une structure cristalline monoclinique de groupe d'espace C2/c. Chaque atome de cuivre (respectivement d'oxygène) possède quatre proches voisins d'oxygène (respectivement de cuivre) : les atomes de cuivre sont au centre d'un rectangle d'oxygène, tandis que les atomes d'oxygène sont au centre d'un tétraèdre de cuivre déformé (figure **I.13**)

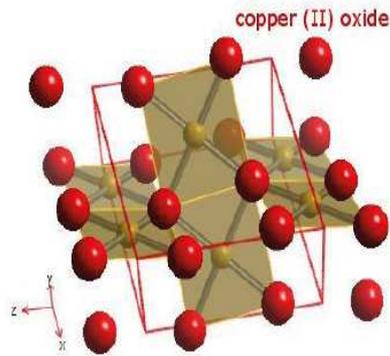


Figure I.13: Représentation schématique de la maille élémentaire de CuO.

I.8.1.1.3. Propriétés électriques et magnétiques :

Les propriétés électriques des oxydes métalliques sont généralement associées à des défauts dans le réseau cristallin. Un semi-conducteur parfait exempt d'impuretés ou de défauts se caractérise par sa structure de bandes ¹⁵³.

CuO est un semi-conducteur naturellement de type p avec une bande interdite de 1,4 eV et un gap indirect. Il est antiferromagnétique avec un moment magnétique local par maille unitaire de 0,60 μB ¹⁵⁶.

I.8.1.1.4. Propriétés optiques :

La région d'absorption est dominée par le seuil d'absorption, qui est défini par la bande interdite des matériaux. Par rapport au CuO massif, la bande interdite de nanostructuré de CuO est déplacé vers le bleu, avec des valeurs rapportées allant de 1,2 à 2,1 eV ¹⁵⁷. D'autre part, les chercheurs ont également rapporté une bande interdite plus grande allant jusqu'à 4,13 eV pour des points quantiques de 10 nm ¹⁵⁸, 3,02 eV pour des réseaux bien alignés de nanoplaquettes de CuO ¹⁵⁹. Par conséquent, le CuO absorbe fortement le spectre visible avec une légère transparence pour des échantillons nanostructurés à bande interdite plus volumineux, absorbé dans la région UV ¹⁵³.

I.8.1.2. Application de CuO :

✓ **Cellules solaires :** En tant que le CuO, est un semi-conducteur de type p dont l'énergie dans la bande interdite se situe dans la plage de 1,2–2,1 eV ^{160,161}, il est largement étudiés pour les applications photovoltaïques en raison de son faible coût, absorbance solaire élevée, faible émittance thermique, non toxicité et de simple procédé de fabrication. De plus, le CuO est un très prometteur solaire photovoltaïque en raison de son excellente stabilité, de ses bonnes propriétés électriques et la concentration de porteurs élevée en CuO ^{162,163}.

✓ **Matériaux de conversion pour les micros batteries au lithium :** Parmi ces matériaux de conversion on trouve l'oxyde de cuivre CuO, ce dernier possède une capacité volumique supérieure à ($100 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$), qui est à égale ($Q_{\text{vthéo}}(\text{CuO})= 426 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$) et un potentiel de réduction voisin de 1,4V vs Li^+/Li . Le CuO peut être employé entant qu'électrode positive au sein d'une micro batterie au Lithium et peut être envisagé pour une utilisation entant qu'électrode négative dans une micro batterie Li-ion ¹⁵³.

✓ **Application en catalyse :** Le CuO est l'un des catalyseurs les plus importants et les plus largement utilisé dans la catalyse. Les nanostructures CuO ont généralement une activité catalytique supérieure à celle de CuO massif à cause à sa surface spécifique ¹⁶⁴. Les nanostructures de CuO sont des catalyseurs potentiels pour les réactions d'oxydation du CO et pour la substitution de catalyseurs à base de métaux nobles en raison de leur activité catalytique élevée, la non toxicité, un faible coût et la disponibilité ¹⁶⁵. La performance des nanocristaux est généralement fortement liée à la structure superficielle des facettes formant les cristaux ainsi que la surface spécifique ¹⁶⁶.

I.8.2. Le pentoxyde de vanadium (V_2O_5):

I.8.2.1. Propriétés du pentoxyde de vanadium:

I.8.2.1.1. L'élément de vanadium et propriétés physiques du V_2O_5 :

Le vanadium est un élément « relativement » abondant sur terre, de symbole chimique V et de numéro atomique 23 et sa configuration électronique est $[Ar] 3d^3 4s^2$. Dans le cristal les atomes de vanadium occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées (figure I.14), sous sa structure cristalline l'oxyde de vanadium est un semi conducteur ¹⁶⁷. On le trouve sous plusieurs états d'oxydation allant de 0 à +V. Il possède une large gamme d'oxydes allant des oxydes métalliques (V_7O_{13}), aux oxydes isolants (V_2O_5) en passant par un éventail d'oxydes possédant une transition métal-isolant à des températures critiques allant de 70 à 430K ¹⁶⁸.

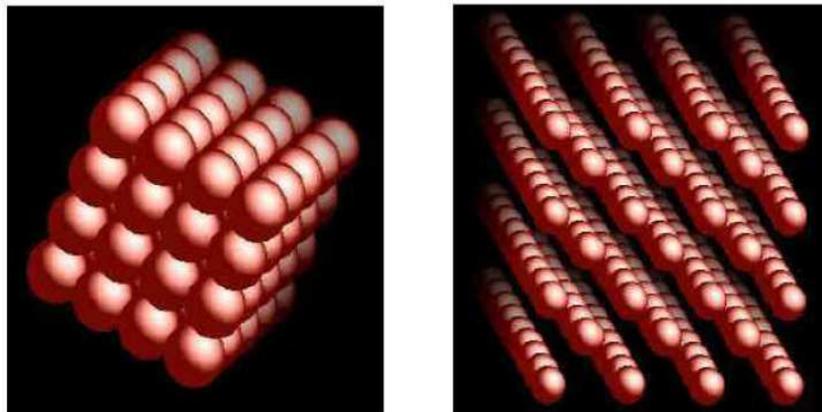


Figure I.14: La structure cristalline du vanadium.

Tableau I.2 : propriétés physiques de V₂O₅.

Masse molaire	50,9 g/mol
Couleur	jaune orange
Aspect	solide cristallin, cristal liquide ou bien sous forme de poudre
Point de fusion	670°C à 690 °C
Point d'ébullition	1800 °C
Densité	3,36 g/cm ³ .

A la température ambiante, le vanadium métal ne s'oxyde pratiquement pas à l'air. Par contre, il réagit avec l'oxygène excessif O₂, lors du chauffage à 660 ° C ¹⁶⁷.



Il résiste bien aux acides non oxydants, mais il est fortement attaqué par l'acide nitrique ou l'eau régale. Il fixe facilement l'hydrogène ¹⁶⁹.

I.8.2.1.2. Propriétés structurales :

La structure lamellaire de V₂O₅ peut être décrite à partir de deux types de blocs unitaires : soit par des pyramides VO₅ à base pseudo-carrée (figure **I.15.a** et **I.15.b**) soit par des pseudooctaèdres VO₆ irréguliers (figure **I.15.c**). En effet, le vanadium forme avec l'oxygène une distance V=O courte (liaison vanadyle : 1,57 Å), et quatre liaisons V-O (liaisons "basales" : entre 1,7 et 2,0Å). Une sixième liaison V-O (2,8 Å) peut être considérée afin de compléter la coordinence pseudo-octaédrique.

Le pentoxyde de vanadium (V_2O_5) cristallise dans une structure orthorhombique avec le groupe d'espace $Pmmn$. Les paramètres de maille sont $a = 11.512 \text{ \AA}$, $b = 3.564 \text{ \AA}$ et $c = 4.368 \text{ \AA}$ ¹⁷⁰.

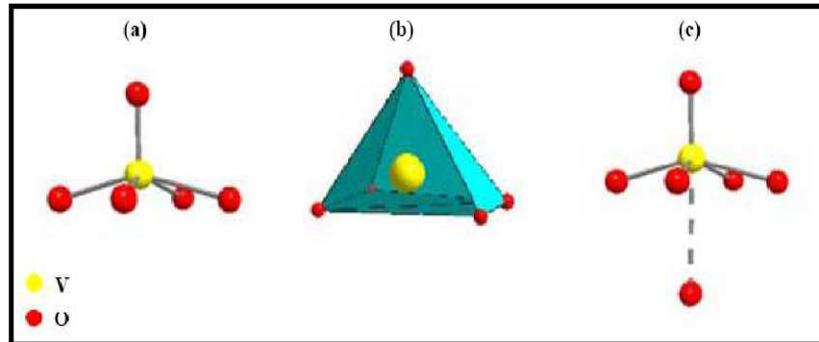


Figure I.15: a) et b) Polyèdres de coordination VO_5 à base pseudo-carrée, c) coordination pseudo-octaédrique du vanadium dans V_2O_5 .

Le caractère fortement anisotrope de la structure - empilement selon l'axe c de feuillets V_2O_5 interagissant faiblement entre eux par des liaisons de types Van der Waals permet de décrire V_2O_5 en utilisant les deux types de polyèdres. Le motif de base est constitué par deux polyèdres joints par une arête. Ces polyèdres forment des doubles chaînes en zig-zag le long de l'axe b . Ces chaînes sont reliées les unes aux autres par des sommets le long de l'axe a et forment ainsi un feuillet figure (I.16).

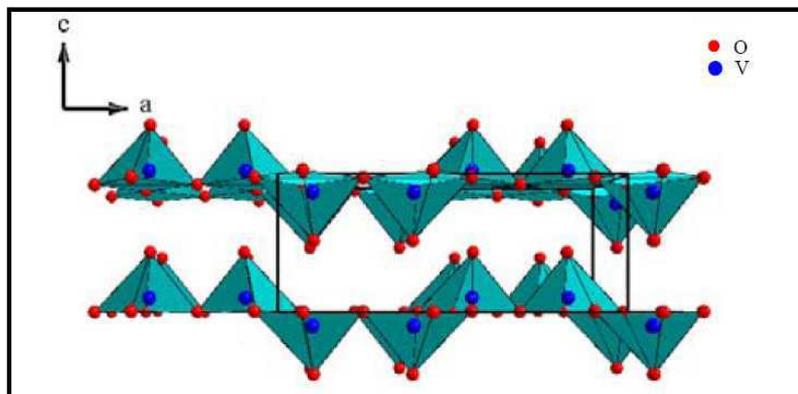


Figure I.16: Représentation de la structure V_2O_5 à partir de polyèdres de coordination VO_5 .

Cette structure présente donc un caractère très marqué avec deux types de tunnel, l'un orienté perpendiculairement au plan (a, b) et le second parallèlement à l'axe b.

I.8.2.1.3. Propriétés optiques:

Le pentoxyde de vanadium est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2,4. Il possède une capacité électrochimique convenable, mais n'offre pas une bonne transparence dans le visible ¹⁷¹.

I.8.2.1.4. Propriétés électriques:

Le solide V_2O_5 orthorhombique est un semi-conducteur dégénéré de type n possédant des gaps optiques indirect et direct de l'ordre de 2 eV et 3.3eV respectivement à température ambiante ¹⁷¹. Sa conductivité est de l'ordre de $6.10^{-4}\Omega^{-1}cm^{-1}$, elle résulte des liaisons vacantes de l'oxygène ou de l'existence des atomes interstitiels de vanadium.

La bande de conduction, constituée principalement par les orbitales 3d du vanadium, est en fait scindée en deux bandes, la première bande est étroite et située à 0,6eV en dessous de la seconde bande, plus large représentée à la figure (I.17) ¹⁷¹.

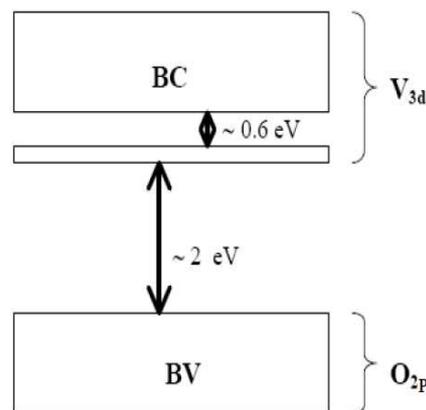


Figure I.17. Diagramme de la structure de bandes du V_2O_5 cristallin.

I.8.2.2. Application du pentoxyde de vanadium :

Les oxydes de vanadium ont une large gamme d'applications en raison de leurs différents états d'oxydation, de leurs structures cristallines et d'une riche classe de morphologies nanométriques développées ¹⁷². Cela permet une conception ciblée des matériaux pour des applications en photocatalyse, condensateurs électrochimiques ¹⁷³, capteurs ¹⁷⁴, batteries Li-Ion ^{175,176}, etc. Le V_2O_5 est un matériau cathodique attrayant pour les batteries Li-ion en raison de sa capacité théorique élevée (294 mA h g^{-1}), de son faible coût et de sa préparation facile ^{177,178,179}. La nanostructuration du V_2O_5 est importante pour les applications de batterie en raison de sa conductivité électrique limitée et de sa lente diffusion ionique ¹⁸⁰.

Le pentoxyde de vanadium V_2O_5 possède du fait de son caractère semi-conducteur de type n des propriétés adaptées à la réalité de nombreuses applications. Stable chimiquement et thermiquement, il présente une large bande interdite, une structure lamellaire, une transparence visible-infrarouge élevée et possède une bonne adhérence vis-à-vis de substrats de nature différente. Toutes ces caractéristiques ont conduit à utiliser ce matériau dans des applications telles que la fabrication des vitres capables de réfléchir la chaleur, comme couches interfaciales dans les cellules solaires photovoltaïques organiques, en tant qu'anode pour les diodes électroluminescentes organiques (OLED) et comme électrode positive pour les microbatteries au lithium ¹⁶⁹.

I.8.3. L'oxyde de zinc (ZnO):

I.8.3.1. Propriétés de l'oxyde de zinc :

I.8.3.1.1. L'élément de zinc et propriétés physiques de ZnO:

Le zinc est un métal pauvre, qui ne répond pas à la définition des éléments de transition par l'IUPAC, en pratique cependant, il est très souvent assimilé aux métaux de transition dans les manuels et de très nombreux ouvrages, il est de numéro atomique 30.

Tableau I.3 : propriétés physiques de ZnO

Masse volumique	5,47 g cm ⁻³
Masse molaire	81,38 g mol ⁻¹
Point de fusion	1 800 °C
Couleur	blanche à jaune
Aspect	cristaux hexagonaux ou bien sous forme de poudre
Paramètre maille	Wurtzite $a = 3.2498\text{Å}$, $c = 5.2066\text{Å}$ Zinc blende $a = 4.28\text{Å}$

I.8.3.1.2. Propriétés structurales :

Le ZnO possède une structure cristalline hexagonale compacte de type Wurtzite^{181,182} et fait partie du groupe P6₃mc, à l'état naturel il est connu sous le nom Zincite. Trois phases cristallographiques différentes existent pour ZnO (figure I.18):

- ✓ La phase B4 (Wurtzite) ;
- ✓ La phase B3 (Zinc blende) ;
- ✓ La phase B1 (Rocksalt).

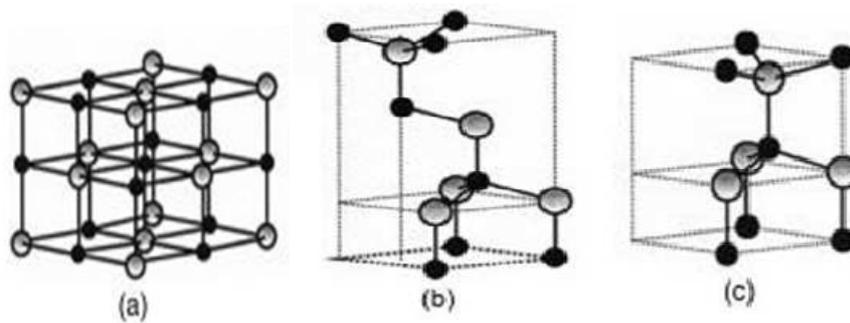


Figure I.18: Structures cristallines du ZnO a) NaCl (Rocksalt B1) b) Zinc blende (B3) et c) Wurtzite B4 ¹⁸³.

Dans la condition standard, la structure hexagonale wurtzite est la plus stable thermodynamiquement à température ambiante. Tandis que la phase cubique zinc blende n'est obtenue que par croissance sur substrat cubique, alors que la structure Rocksalt n'est obtenue que sous des pressions hydrostatiques relativement élevées (10-15 GPa) ¹⁸⁴.

I.8.3.1.3. Propriétés électroniques :

L'oxyde de Zinc est un semi-conducteur du groupe II-VI à haute activité car il a une stabilité chimique élevée, une grande mobilité des porteurs, une grande énergie de liaison aux excitons (60 meV), une technologie de synthèse mature et des propriétés réglables ^{185,186}. Cependant, la large bande interdite (3,37 eV) de ZnO entraînera une faible absorbabilité (4%) sous irradiation solaire ¹⁸⁷, ce qui n'est pas propice à l'utilisation photocatalytique de ZnO dans la région de la lumière visible.

I.8.3.1.4. Propriétés piézoélectriques :

L'effet piézoélectrique est directement lié à la nature de sa structure cristalline. L'oxyde de zinc est constitué d'atomes de zinc et d'oxygène formant un tétraèdre non centro-symétrique; ce qui conduit à un décalage du centre de charge lors d'une application d'une force externe, avec apparition d'un moment dipolaire. Cette polarisation implique une différence de potentiel entre les faces. Cette propriété permet au matériau de générer une déformation

mécanique lors de l'application d'un champ électrique qui provoque un transfert d'ions des mailles élémentaires.

Le ZnO présente un constant diélectrique relatif de 8,75¹⁸⁸, ce qui lui confère un effet piézoélectrique élevé parmi les semi-conducteurs. Ayant la propriété d'être matériau anisotrope, le ZnO est caractérisé par un tenseur à trois constantes indépendantes : ϵ_{15} , ϵ_{31} , ϵ_{33} , ayant des valeurs théoriques de modules de -0,46, -0,55 et 1,19 Cm⁻² respectivement¹⁸⁹.

I.8.3.1.5. Propriétés photocatalytiques :

L'oxyde de zinc possède également des propriétés photocatalytiques. Sous l'effet d'une excitation lumineuse, le ZnO permet d'accélérer la réaction chimique en augmentant considérablement sa vitesse d'avancement. De ce fait, le semi conducteur aura pour but de conduire à une minéralisation complète du polluant organique via les réactions d'oxydation rapide^{190,191}, tels les pesticides, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les solvants chlores, les colorants, les composés pharmaceutiques, les antibiotiques, les composés organiques volatiles (COVs), les inorganiques (cyanures, nitrites), ou encore les composés microbiologiques (bactéries, virus, champignons, etc.).

L'efficacité photocatalytique du ZnO est principalement liée aux procédés de synthèse. Elle dépend essentiellement du degré de perfection du réseau cristallin (lacunes, atomes en positions interstitielles, ...).

I.8.3.1.6. Propriétés mécaniques :

L'oxyde de zinc est un matériau partiellement mou. Avec une profondeur de pénétration plastique de 300 nm, le ZnO présente une dureté d'environ 5 GPa¹⁹². L'équipe de recherche Bradby et al.¹⁹³ a prouvé que ce semi-conducteur présente un mécanisme primaire de déformation équivalent à celui par glissement selon des plans basaux et pyramidaux. Cette étude a mis en évidence que les dommages occasionnés sur le semi-conducteur de ZnO provoquent une propagation importante des défauts.

I.8.3.2. Application de ZnO :

Le ZnO a été reconnu comme un bon candidat pour les applications de biocapteurs en raison de son point isoélectrique élevé (IEP), de sa rentabilité, de sa non-toxicité et de sa stabilité chimique ^{194,195,196}. Une valeur élevée de l'IEP permet un meilleur processus d'absorption des enzymes, de l'ADN et des protéines par des interactions électrostatiques ¹⁹⁶. Le ZnO a été largement utilisé pour détecter diverses espèces telles que le glucose ¹⁹⁷, le cholestérol ¹⁹⁶, l'acide urique ¹⁹⁸, *Leptospira* ¹⁹⁹, l'acide ascorbique ²⁰⁰ et les cellules cancéreuses ²⁰¹.

Le ZnO est un nanomatériau multifonctionnel important avec un certain nombre de méthodes de détection analytique comme dans les biocapteurs de masse ²⁰² ainsi que les méthodes électrochimiques ²⁰³ et optiques ²⁰⁴. Parmi eux, les biocapteurs électrochimiques à base de ZnO ont attiré une attention considérable dans les applications de soins de santé qui pourraient améliorer considérablement les capacités de diagnostic précoce avec des temps de réponse rapides.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau semi-conducteur de type n prometteur qui est utilisé dans un large éventail d'applications, telles que la détection de gaz ^{205,206}, les cellules solaires sensibilisées aux colorants ^{207,208}, les revêtements de surface antibactériens ²⁰⁹, diodes électroluminescentes (LED) ^{210,211}, générateurs de nanopuissance ²¹², détection d'ultraviolets (UV) ^{213,214} et applications photocatalytiques ^{215,216}.

I.9. Conclusion :

Ce premier chapitre nous a permis de déployer trois thèmes majeurs : les polymères conducteurs, les nanocomposites et les nanoparticules tels que le CuO, ZnO et V₂O₅, en incluant les monomères utilisés dans la polymérisation (la polyaniline et le *p*-benzoquinone). Des problématiques liées à la dispersion des nanoparticules dans les matrices polymères ont été aussi discutées. L'impact du *p*-benzoquinone sur la structure du PANI a été décrit. Les multiples applications qui en sont liées, ont été également présentées.

Références Bibliographiques

- ¹ D. Ben Dahou. Nouveaux matériaux nanoporeux et bio-hybrides à base de nanoparticules minérales et/ou cellulosiques : relation structure/propriétés. Thèse de doctorat. Université de Bretagne Sud. (2016).
- ² B.A. Rozenberg ., R. Tenne. (2008). Prog. Polym. Sci. 33, 40-112.
- ³ A. C. Balazs., T. Emrick., T.P Russell. (2006). Science 314, 1107-1110.
- ⁴ C. Sanchez., P. Belleville., M. Popall., L. Nicole. (2011). Chem. Soc. Rev. 40, 696-753.
- ⁵ K. C. Krogman., T. Druffel., M. K. Sunkara. (2005) . Nanotechnology 16, S338-S343.
- ⁶ C. Sanchez . (2005). J. Mater. Chem. 15, 3559-3592.
- ⁷ L. Nicole., L. Rozes., C. Sanchez. (2010) . Adv. Mater 22, 3208-3214.
- ⁸ L. Y. L. Wu., E. Chwa., Z.Chen., X. T. Zeng. (2008) . Thin Solid Films 516, 1056-1062.
- ⁹ V. A. Soloukhin., W. Posthumus., J. C. M. Brokken-Zijp., J. loos., G. De With .(2002). Polymer 43, 6169-6181.
- ¹⁰ S. Takahachi., H. A. Goldberg., C. A. Feeney., D. P. Kaim., M. Farrell., K. O’Leary., D. R. Paul. (2006). Polymer 47, 3083-3093.
- ¹¹ G. Schottner., K. Rose., U. Posset. (2003). J. Sol-gel Sci. and Technol. 27, 71-79.
- ¹² A. Khaldi. Intégration d'actionneurs à base de polymères conducteurs électroniques pour des applications aux microsystèmes. Thèse de doctorat. Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis. (2012).
- ¹³ Kim. K. C., Liu. T., Lee. S., W. Jang. First-principles density functional theory modeling of Li binding: thermodynamics and redox properties of quinine derivatives for lithium-ion batteries. (2016). J. Am. Chem. Soc. 138, 2374-2382.
- ¹⁴ Tang. M., Jiang. C., Liu. S., Li. X., Chen. Y., Wu. Y., Ma. J., Wang. C. Small amount COFs enhancing storage of large anions. (2020). Energy Storage Mater 27, 35-42.

- ¹⁵ Wang. C., Dong. H., Hu. W., Liu. Y., Zhu. D. Semiconducting π -conjugated systems in field-effect transistors: a material odyssey of organic electronics. (2012). Chem. Rev. 112, 2208-2267.
- ¹⁶ Yuan Chen., Shuming Zhuo., Zengyu Li., Chengliang Wang. Redox polymers for rechargeable metal-ion batteries.(2020). Energy Chem. 100030.
- ¹⁷ A. FAKHRY. Synthèse par voie électrochimique de nanostructures de polymères conducteurs sans emploi d'une matrice support. Applications aux (bio)capteurs. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie- Paris VI. (2014).
- ¹⁸ Kim Y. T., Kim W. S., Rhee H. W., Song, M. K. Iron corrosion protection by ultrathin conductive films based on polypyrrole/poly(methyl methacrylate) composite. (2006). Molecular Crystals and Liquid Crystals 445, 193-200.
- ¹⁹ Tan L. S., Simko S. R., Bai S. J., Vaia R. A., Taylor B. E., Houtz M. D., Alexander M. D., Spry R. J. Phase-separated, conducting composites from polyaniline and benzobisthiazole rigid-rod polymer. (2001). Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics 39, 2539-2548.
- ²⁰ Scrosati. B. Conducting polymers: Advanced materials for new design, rechargeable lithium batteries. (1998). Polymer International 47, 50-55.
- ²¹ Payerne R. Structure et propriétés électroniques à différentes échelles de systèmes modèles de polymères conducteurs et semi-conducteurs. Thèse de doctorat. Université Joseph Fourier. (2004).
- ²² Blouin N. Conception, synthèse et caractérisation de poly(2,7-carbazole)s et poly(indolo[3,2-B]carbazole)s pour des applications en électronique organique. Thèse de doctorat. Université Laval. (2008).
- ²³ Adhikari, A. Conducting Polyaniline and Polypyrrole: Studies of their catalytic properties. Thèse de doctorat. Université de Pune, Inde. (2004).

- ²⁴ M. Mastragostino., L. Soddu. Electrochemical characterization of “n” doped polyheterocyclic conducting polymers—I. Polybithiophene. (1990). *Electrochimica Acta*. 35 463–466.
- ²⁵ Bakhshi A. K. Electrically conducting polymers - from fundamental to applied research. (1995). *Bulletin of Materials Science* 18, 469-495.
- ²⁶ Ogasawara M., Funahashi K., Demura T., Hagiwara T., Iwata K. Enhancement of electrical-conductivity of polypyrrole by stretching. (1986). *Synthetic Metals* 14, 61-69.
- ²⁷ Maddison D. S., Unsworth J. Optimization of synthesis conditions of polypyrrole from aqueous-solutions. (1989). *Synthetic Metals* 30, 47-55.
- ²⁸ Qian R. Y., Qiu J. J. Electrochemically prepared polypyrroles from aqueous solutions. (1987). *Polymer Journal* 19, 157-172.
- ²⁹ Liang W. B., Lei J. T., Martin C. R. Effect of synthesis temperature on the structure, doping level and charge-transport properties of polypyrrole. (1992). *Synthetic Metals* 52, 227-239.
- ³⁰ Voisin P. Lithographie de nouvelle génération par nanoimpression assistée par UV : étude et développement de matériaux et procédés pour l’application microélectronique. Thèse de doctorat. Université Joseph Fourier de Grenoble. (2007).
- ³¹ Hernandez R., Diaz A. F., Waltman R., Bargon J. Surface characteristics of thin films prepared by plasma and electrochemical polymerizations. (1984). *Journal of Physical Chemistry* 88, 3333-3337.
- ³² S. Guillerez., G. Bidan. (1998). *Synthetic Metals* 93, 123-126.
- ³³ A.BEKHOUKH. Elaboration, caractérisation et propriétés électrochimiques des nanocomposites hybrides " polymères /nanoparticules " avec différentes matrices inorganiques : à base des isomères de chloroaniline et l’aniline». Thèse de doctorat. Université Mustapha Stambouli de MASCARA. (2017).
- ³⁴ T. Yamamoto., K. Saneshika., A. Yamamoto. (1983). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56 1497-1502.

- ³⁵ Horowitz G., Fichou D., Peng X. Z., Xu Z. G., Garnier F. A field-effect transistor based on conjugated alpha-sexithienyl. (1989). *Solid State Communications* 72, 381-384.
- ³⁶ Tsumura A., Koezuka H., Ando T. Polythiophene field-effect transistor – Its characteristics and operation mechanism. (1988). *Synthetic Metals* 25, 11-23.
- ³⁷ Assadi A., Fu Y., Willander M., Svensson C. Carrier transport across metal-polymer barriers. (1993). *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* 32, 1696-1699.
- ³⁸ Garnier F., Horowitz G., Peng X. H., Fichou D. An all-organic soft thin-film transistor with very high carrier mobility. (1990). *Advanced Materials* 2, 592-594.
- ³⁹ Burroughes J. H., Jones C. A., Friend R. H. New semiconductor device physics in polymer diodes and transistors. (1988). *Nature* 335, 137-141.
- ⁴⁰ Coakley K. M., McGehee M. D. Conjugated polymer photovoltaic cells. (2004). *Chemistry of Materials* 16, 4533-4542.
- ⁴¹ Bredas J. L., Silbey R., Boudreaux D. S., Chance R. R. Chain-length dependence of electronic and electrochemical properties of conjugated systems - polyacetylene, polyphenylene, polythiophene and polypyrrole. (1983). *Journal of the American Chemical Society* 105, 6555-6559.
- ⁴² Glenis S., Horowitz G., Tourillon G., Garnier F. Electrochemically grown polythiophene and poly(3-methylthiophene) organic photovoltaic cell. (1984). *Thin Solid Films* 111, 93-103.
- ⁴³ Noufi R., Frank A. J., Nozik A. J. Stabilization of n-type silicon photoelectrodes to surface oxidation in aqueous-electrolyte solution and mediation of oxidation reaction by surface-attached organic conducting polymer. (1981). *Journal of the American Chemical Society* 103, 1849-1850.

- ⁴⁴ Skotheim T., Lundstrom I., Prejza J. Stabilization of n-Si photoanodes to surface corrosion in aqueous-electrolyte with a thin film of polypyrrole. (1981). *Journal of the Electrochemical Society* 128, 1625-1626.
- ⁴⁵ Fan F. R. F., Wheeler B. L., Bard A. J., Noufi R. N. Semiconductor electrodes - Techniques for stabilization of n-silicon electrodes in aqueous-solution photoelectrochemical cells. (1981). *Journal of the Electrochemical Society* 128, 2042-2045.
- ⁴⁶ Skotheim T., Petersson L. G., Inganas O., Lundstrom I. Photo-electrochemical behavior of n-Si electrodes protected with Pt-Polypyrrole. (1982). *Journal of the Electrochemical Society* 129, 1737-1741.
- ⁴⁷ Moses D. High quantum efficiency luminescence from a conducting polymer in solution - A novel polymer laser-dye. (1992). *Applied Physics Letters* 60, 3215-3216.
- ⁴⁸ Kaneto K., Yoshino K., Inuishi Y. Characteristics of polythiophene battery. (1983). *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* 22, L567-L568.
- ⁴⁹ Waltman R. J., Diaz A. F., Bargon J. (1984). Electroactive properties of polyaromatic molecules. *Journal of the Electrochemical Society* 131, 740-744.
- ⁵⁰ Colaneri N. F., Shacklette L. W. EMI shielding measurements of conductive polymer blends. (1992). *Transactions on Instrumentation and Measurement* 41, 291-297.
- ⁵¹ Taka T. EMI shielding measurements on poly (3-octyl thiophene) blends. (1991). *Synthetic Metals* 41, 1177-1180.
- ⁵² Byeongtaek Oh. *Conductive Polymers to Modulate the Post-Stroke Neural Environment: post-AVC*. Thèse de doctorat. University School of Medicine, Stanford, CA 94305, USA. (2019).
- ⁵³ Farkhondehnia H., Tehran MA., Zamani F. Fabrication of Biocompatible PLGA/PCL/PANI Nanofibrous Scaffolds with Electrical Excitability. (2018). *Fiber Polym.* 19(9),1813-9.doi:10.1007/s12221-018-8265-1.

- ⁵⁴ H. M. Shanshool., M. Yahaya., W.M.M. Yunus., I.Y. Abdullah. Influence of CuO nanoparticles on third order nonlinearity and optical limiting threshold of polymer/ZnO nanocomposites. (2017). *Opt Quant Electron* 49, 18.
- ⁵⁵ M.A. Zenasni. Synthèse et caractérisation des nanocomposites biodégradables élaborés par trois procédés (intercalation en solution, polymérisation in situ et par voie fondue). Autre. Thèse de doctorat. Université de Lorraine. (2015).
- ⁵⁶ Benmabrouk A. Elaboration de nanocomposites à base de whiskers cellulose et de polymère acrylique par polymérisation in situ. Thèse de doctorat. Université de Grenoble. (2011).
- ⁵⁷ Ollier R., Rodriguez E., Alvarez V. Unsaturated polyester/bentonite nanocomposites: influence of clay modification on final performance. (2013). *Compos A Appl Sci Manuf* 48,137–43.
- ⁵⁸ Chaykar AS., Goharpey F., Yeganeh JK. Volume phase transition of electron beam cross-linked thermo-responsive PVME nanogels in the presence and absence of nanoparticles: with a view toward rheology and interactions. (2016). *RSC Adv.* 6 (12),9693–708.
- ⁵⁹ Neeta Pandey., S. K. Shukla., N. B. Singh. (2017) Water purification by polymer nanocomposites: an overview. (2017). *Nanocomposites* 3,2, 47-66, DOI: 10.1080/20550324.2017.1329983.
- ⁶⁰ Vlasveld D., Parlevliet P., Bersee H., Picken S. Fibre-matrix adhesion in glass-fibre reinforced polyamide-6 silicate nanocomposites. (2005). *Compos A Appl Sci Manuf* 36(1),1–11.
- ⁶¹ Song N., Yang J., Ding P., Tang S., Shi L. Effect of polymer modifier chain length on thermal conductive property of polyamide 6/graphene nanocomposites. (2015). *Compos A Appl Sci Manuf* 73,232–41.

- ⁶² Y. Zare. The roles of nanoparticles accumulation and interphase properties in properties of polymer particulate nanocomposites by a multi-step methodology. (2016). *Composites: Part A* 91, 127–132.
- ⁶³ Li S., Lin M.M., Toprak M.S., Kim D.K., Muhammed M. Nanocomposites of polymer and inorganic nanoparticles for optical and magnetic applications. (2010). *Nano Rev.* 1, 1–19.
- ⁶⁴ C. Chikwendu Okpala. Nanocomposite-an overview. (2013). University, P.M.B.5025 Awka, Anambra State, Nigeria Volume 8, issue 11, PP.17-23.
- ⁶⁵ L. Tamayo., M. Azócar., M. Kogan., A. Riveros. M. Páez. Review: Copper-polymer nanocomposites: An excellent and cost-effective biocide for use on antibacterial surfaces to the antimicrobial activity of copper polymer nanocomposites. (2016). *Materials Science and Engineering C* 69. 1391 – 1409.
- ⁶⁶ Sanchez C., Julian B., Belleville P., Popall M. Applications of hybrid organic -inorganic nanocomposites. (2005). *Journal of Materials Chemistry* 15(35-36) 3559–3592.
- ⁶⁷ Edser C. Auto applications drive commercialization of nanocomposites. (2002). *Plastics Additives and Compounding* 30–33.
- ⁶⁸ D. Nicolas-Debarnot., F. Poncin-Epaillard. Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors, *J Anal. (2003). Chim. Acta.* vol. 475, no. 1–2, pp. 1–15, Jan.
- ⁶⁹ G. Louarn., M. Lapkowski., S. Quillard., A. Pron., J.P. Buisson., S. Lefrant. Vibrational properties of polyaniline - isotope effects. (1996). *J. Phys. Chem.* 100, 6998–7006,
- ⁷⁰ Wei Z., Faul C.F.J. Aniline Oligomers – Architecture, Function and New Opportunities for Nanostructured Materials. *Macromol. (2008). Rapid Commun* 29, 280–292.
- ⁷¹ Laslau C., Zujovic Z., Travas-Sejdic J. Theories of polyaniline nanostructure self-assembly: Towards an expanded, comprehensive Multi-Layer Theory (MLT). (2010). *Prog. Polym. Sci.* 35, 1403–1419.

- ⁷² M.Shahadat., M.Oves., A. Hussain Shalla., S. Ziauddin Ahammad., S. Wazed Ali., and T. R. Sreekrishnan. Chapter 6 Fabrication of Polyaniline Supported Nanocomposites and Their Sensing Application for Detection of Environmental Pollutants. (2020). Springer Nature Switzerland AG, Modern Age Waste Water Problems.
- ⁷³ J. Stejskal., I. Sapurina., M. Trchová. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation. (2010). Prog. Polym. Sci. Jul.
- ⁷⁴ G. Ćirić-Marjanović., E. N. Konyushenko., M. Trchová., and J. Stejskal. Chemical oxidative polymerization of anilinium sulfate versus aniline: Theory and experiment. (2008). Synth. Met. vol. 158, no. 5, pp. 200–211, Mar.
- ⁷⁵ J.Ki., L.Starovoytova., M. Trchová., E.N. Konyushenko., J. Stejskal. NMR Investigation of Aniline Oligomers Produced in the Early Stages of Oxidative Polymerization of Aniline. (2009). J. Phys. Chem. B, vol. 113, no. 19, pp. 6666–6673, May.
- ⁷⁶ The Anh PHAN. Synthèse de polyaniline en systèmes micellaires : application à la protection des métaux. Thèse de doctorat. Université du sud Toulon Var. (2014).
- ⁷⁷ Chowdhury A.N., Ohsaka T., Rahman A., Islam M. Trends in Polyaniline Research. (2013). Nova Science Publishers Inc: Hauppauge New York NY. USA.
- ⁷⁸ Gizdavic-Nikolaidis M., Bowmaker G., Zujovic Z. The Synthesis, Physical Properties, Bioactivity and Potential Applications of Polyanilines. (2018). Cambridge Scholar Publishing: Cambridge UK, p. 320.
- ⁷⁹ Mozafari M., Pal Singh Chauhan N. Fundamentals and Emerging Applications of Polyaniline. (2019). Elsevier: Oxford UK, p. 308.
- ⁸⁰ Skotheim T.A., Reynolds J.R. Handbook of Conducting Polymers, 3rd ed. (2007). CRC Press: Boca Raton FL, USA.

- ⁸¹ Laslau C., Zujovic Z., Travas-Sejdic J. Theories of polyaniline nanostructure self-assembly: Towards an expanded, comprehensive Multi-Layer Theory (MLT). (2010). *Prog. Polym. Sci.* 35, 1403–1419.
- ⁸² Wang Y., Tran H.D., Liao L., Duan X., Kaner R.B. Nanoscale Morphology, Dimensional Control, and Electrical Properties of Oligoanilines. (2010). *J. Am. Chem. Soc.* 132, 10365–10373.
- ⁸³ Della Pina C., Falleta E. *Polyaniline: From Tradition to Innovation*. (2014). Nova Science Pub Inc.: Hauppauge New York NY, USA.
- ⁸⁴ X. Fu., C. Jia., Z. Wan., X. Weng., J. Xie., L. Deng. Hybrid electrochromic film based on polyaniline and TiO₂ nanorods array. (2014). *Org. Electron.* 15, 2702–2709.
- ⁸⁵ X. Wu., W. Zhang., Q. Wang., Y. Wang., H. Yan., W. Chen. Hydrogen bonding of graphene/polyaniline composites film for solid electrochromic devices. (2016). *Synth. Met.* 212, 1–11.
- ⁸⁶ Masters J.G., Sun Y., MacDiarmid A.G., Epstein A.J. Polyaniline: Allowed oxidation states. (1991). *Synth. Met.* 41, 715–718.
- ⁸⁷ Chiang J.-C., MacDiarmid A.G. ‘Polyaniline’: Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime. (1986). *Synth. Met.* 13, 193–205.
- ⁸⁸ A. Nasar., M. Fouzia. Application of polyaniline-based adsorbents for dye removal from water and wastewater—a review, *Environ. (2019). Sci. Pollut. Res.* 6, 5333–5356.
- ⁸⁹ E.N. Zare., M. Ahmad., S. Mika. Nanoadsorbents based on conducting polymer nanocomposites with main focus on polyaniline and its derivatives for removal of heavy metal ions/dyes: a review, *Environ. (2018). Res.* 162, 173–195.
- ⁹⁰ Feng R. T., He W. (2001). *Ochi H. Mech. Ageing Dev.* 122, 547.
- ⁹¹ Chambers J. Q. In *The Chemistry of the Quinonoids Compounds*. (1974). vol. II, Ed Patai S. Wiley, 737.

- ⁹² Finley K. T. In *The Chemistry of the Quinonoids Compounds*. (1974). vol. II, Ed Patai S. Wiley, 877.
- ⁹³ Vollhardt P. C., Schore N. E. *Organic Chemistry*, Freeman W. H. & Co, New York, (1994).
- ⁹⁴ Marini Bettolo G. B., Rossi C., *Gazz.* (1942). *Chim. Ital.* 72, 208.
- ⁹⁵ S. Bearnais-Barbry. Etude de la photoréactivité de la méthoxy-*p*-quinone et de phényl-*p*-benzoquinones en solution. Thèse de doctorat. Université Sciences et Technologies-Bordeaux I. (2004).
- ⁹⁶ R.H. Thomson. *Naturally Occurring Quinones IV Recent Advances*, fourth ed., Blackie Academic & Professional (An Imprint of Chapman & Hall), London, (1997).
- ⁹⁷ M.W. Singh., A. Karmakar., N. Barooah., J.B. Baruah. Variations in product in reactions of naphthoquinone with primary amines. (2007). *Beilstein J. Org. Chem.* 3 (10) 1-6.
- ⁹⁸ S. Wu., R. Huang., K. Du. Colorimetric sensing of Cu(II) by 2-methyl-3-[(pyridin-2-ylmethyl)-amino]-1,4-naphthoquinone: Cu(II) induced deprotonation of NH responsible for color changes. (2009). *Dalton Trans.* 4735-4740.
- ⁹⁹ W. Liu., W. Lu., H. Zhang., X. Li. Aqueous flow batteries: research and development. (2019). *Chem. Eur J.* 25, 1649-1664.
- ¹⁰⁰ H. Jang., I. Chung., C. Lim., S. Chung., B. Kim., E.S. Kim., S. Kim., Y. Cho. Redirecting an anticancer to an antibacterial hit against methicillin-resistant *staphylococcus aureus*. (2019). *Front Microbiol* 10 (350) 1-9.
- ¹⁰¹ A. Geronikaki., M. Fesatidou., V. Kartsev., F. Macaev. Synthesis and biological evaluation of potent antifungal agents. (2013). *Curr. Top. Med. Chem.* 13 (21) 2684-2733.
- ¹⁰² A. Kacmaz., N.G. Deniz., S.G. Aydinli., C. Sayil., E. Onay-Ucar., E. Mertoglu., N. Arda. Synthesis and antiproliferative evaluation of some 1,4-naphthoquinone derivatives against human cervical cancer cells. (2019). *Open Chem.* 17, 337-345.

- ¹⁰³ K.W. Wellington. Understanding cancer and the anticancer activities of naphthoquinones - a review. (2015).RSC Adv. 5, 20309-20338.
- ¹⁰⁴ G.A. Korshunova., A.V. Shishkina., M.V. Skulachev. Design, synthesis, and some aspects of the biological activity of mitochondria-targeted antioxidants. (2017). Biochem.(Mosc.) 82 (7)760-777.
- ¹⁰⁵ M. Sagnou., A. Strongilos., D. Hadjipavlou-Litina., E.A. Couladouros. Synthesis of novel benzoquinones with anti-inflammatory activity. (2009). Lett. Drug Des. Discov.6, 172-177.
- ¹⁰⁶ N.S. Bogdanova., G.N. Pershin., I.S. Nikolaeva., A.N. Grinev., V.I. Shvedov. Antiviral activity of *p*-benzoquinone and hydroquinone derivatives. (1970). Farmakol.Toksikol. (Mosc.) 33, 488-496.
- ¹⁰⁷ G.J. Kapadia., M.A. Azuine., V. Balasubramanian., R. Sridhar. Aminonaphthoquinone sea novel class of compounds with potent animalarial activity against plasmodium falciparum, Pharmacol. (2001). Res. 43 (4)363-367.
- ¹⁰⁸ T. Lin., L. Zhu., S. Xu., A.A. Divo., A.C. Sartorelli. Synthesis and antimalarial activity of 2-aziridinyl- and 2,3-bis(aziridinyl)-1,4-naphthoquinonyl sulfonate and acylate derivatives. (1991). J. Med. Chem. 34,1634-1639.
- ¹⁰⁹ V.J. Bulbule., P.S. Koranne., Y.S. Munot., H.B. Borate., V.H. Deshpande. Simple synthesis of two naphthoquinone antibiotics psychorubrin and pentalongin. (2003). Synth. Commun. 33 (4) 587-594.
- ¹¹⁰ J. Koyama. Anti-infective quinone derivatives of recent patents. (2006). Recent Pat. Anti-Infect, Drug Discovery 1, 113-125.
- ¹¹¹ M. Gonzalez-Ibarra., N. Farfan., C. Trejo., S. Uribe., B. Lotina-Hennsen. Selective herbicide activity of 2,5-di(benzylamine)-*p*-benzoquinone against the monocot weed *Echinochloa crusgalli*. An in vivo analysis of photosynthesis and growth. (2005). J. Agric. Food Chem. 53, 3415-3420.

- ¹¹² M. Yıldız. Design, synthesis, characterization, and antimicrobial activity of novel piperazine substituted 1,4- benzoquinones. (2019). Journal of Molecular Structure. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.127422>.
- ¹¹³ J. Yang., P. Xiong., Y. Shi., P. Sun., Z. Wang., Z. Chen., Y. Xu. Rational Molecular Design of Benzoquinone-Derived Cathode Materials for High-Performance Lithium-Ion Batteries. (2020). DOI: 10.1002/adfm.201909597 Adv. Funct. Mater. 1909597.
- ¹¹⁴ Song Z., Qian Y., Zhang T., Otani M., Zhou H. Poly(benzoquinonyl sulfide) as a high-energy organic cathode for rechargeable Li and Na batteries. (2015). Adv. Sci. 2, 1500124.
- ¹¹⁵ Zhang M., Lu R., Yuan H., Amin K., Mao L., Yan W., Wei Z. Nanowirearray-coated flexible substrate to accommodate lithium plating for stable lithium-metal anodes and flexible lithium-organic batteries. (2019). ACS Appl. Mater. Interfaces 11, 20873-20880.
- ¹¹⁶ Bayen S., Barooah N., Sarma R.J., Sen T.K., Karmakar A., Baruah J.B., Dyes Pigm. (2007). vol. 75, p. 1770. doi 10.1016/j.dyepig.033.
- ¹¹⁷ Ishikita H., Knapp E-W. (2005). J. Am. Chem. Soc. vol. 127, p. 14714. Doi 10.1021/ja052567r.
- ¹¹⁸ Xu M., Lukeman M., Wan P. (2006). Photochem. Photobiol, vol. 82, p. 50. doi 10.1562-02-17-RA-444.
- ¹¹⁹ Rutherford A.W., Faller P. (2003). Philos. Trans. R. Soc. Lond. (B), vol. 358, p. 245. doi 10.1098/rstb.1186.
- ¹²⁰ Grecian S., Wroblewski A.D., Aube J. (2005). Org. Lett, vol. 7, p. 3167. doi 10.1021/ol050715c.
- ¹²¹ Yamashita H., Reddy N.P., Tanaka M. Organometallics. (1997).vol. 16, p. 5223. doi 10.1021/om970215q.

- ¹²² Hasegawa T., Mochida T., Kondo R., Kagoshima K., Iwasa Y., Akutagawa T., Nakamura T., Saito G. (2000). *Phys. Rev. (B)*, vol. 62, p. 10059. doi 10.1103/PhysRevB.62.10059.
- ¹²³ Soriaga M.P., Hubbard A.T. (1982). *J. Am. Chem. Soc.* vol. 104, p. 2735. doi 10.1021/ja00374a008.
- ¹²⁴ Nithianandam V.S., Kaleem K., Chertok F., Ephem S. (1991). *J. Appl. Pol. Sci.* vol. 42, p. 2893. Doi 10.1002/app. 070421105.
- ¹²⁵ Stejskal J., Trchová M. Aniline oligomers versus polyaniline. (2012). *Polym Int* 61, 240–251.
- ¹²⁶ Stejskal J., Bober P., Trchová M., Horský J., Pilař J., Walterová Z. The oxidation of aniline with *p*-benzoquinone and its impact on the preparation of a conducting polymer, polyaniline. (2014). *Synth Met.* 192, 66–73.
- ¹²⁷ Mather BD., Viswanathan K., Miller KM., Long TE. Michael addition reactions in macromolecular design for emerging technologies. (2006). *Prog Polym Sci.* 31, 487–531.
- ¹²⁸ Phani KLN., Pitchumani S., Muralidharan S., Ravichandran S., Iyer SVK. Electrosynthesis of polyamino-benzoquinone (PAQ)polymers. (1993). *J Electroanal Chem.* 353, 315–322.
- ¹²⁹ Vaccaro E., Simone CD., Scola DA. Amino-*p*-benzoquinone adducts and polymers as adhesion promoters for steel. (2000). *J Adhes.* 72, 157–176.
- ¹³⁰ Grgur BN. On the role of aniline oligomers on the corrosion protection of mild steel. (2014). *Synth Met.* 187, 57–60.
- ¹³¹ Vaccaro E., Scola DA. New applications of polyaminoquinones. (1999). *Chem tech.* 29, 15–23.
- ¹³² Mrlik M., Sedlacik M., Pavlinek V., Bober P., Trchová M., Stejskal J., Saha P. Electrorheology of aniline oligomers. (2013). *Colloid Polym Sci.* 291, 2079–2086.

- ¹³³ Mrlik M., Pavlinek V., Alajdalawi S., Saha P., Bober P., Stejskal J. Electrorheology of aniline-oligomer suspensions under oscillatory shear. (2013). *J Phys Conf Ser.* 412, 012007 (1–6).
- ¹³⁴ Vonlanthen D., Lazarev P., See KA., Wudl F., Heeger AJ. A stable polyaniline-benzoquinone-hydroquinone supercapacitor. (2014). *Adv Mater* 26, 5095–5100.
- ¹³⁵ Dennany L., Innis PC., McGovern ST., Wallace GG., Forster RJ. Electronic interactions within composites of polyanilines formed under acidic and alkaline conditions. Conductivity, ESR, Raman, UV-vis and fluorescence studies. (2014). *Chem Phys.* 13, 3303–3310.
- ¹³⁶ J.Stejskal., M.Trchová., Z.Morávková., P. Bober., M.Bláha., J.Pfleger., P.Magdziarz., J.Prokeš., M.Havlicek., N.S.Sariciftci., A.Sperlich., V.Dyakonov., Z. Zujovic. Conducting materials prepared by the oxidation of *p*-phenylenediamine with *p*-benzoquinone. (2015). Article in *Journal of Solid State Electrochemistry* 19, 2653–2664.
- ¹³⁷ Mrlik M., Moucka R., Ilčíková M., Bober P., Kazantseva N., ŠpitálskýZ., Trchová M., Stejskal J. (2014) Electrical transport in aniline-based oligomers. (2014). *Synth Met.* 192, 37–42.
- ¹³⁸ Mrlik M., Sedlacik M., Pavlinek V., Bober P., Trchová M., Stejskal J.,Saha P. Electrorheology of aniline oligomers. (2013). *Colloid Polym Sci.* 291, 2079–2086.
- ¹³⁹ Bin Ou., Jixiao Wang., Ying Wu., Song Zhao., Zhi Wang. Reuse of PANI wastewater treated by anodic oxidation/electro-Fenton for the preparation of PANI. (2019). *J.chemosphere* 125689.
- ¹⁴⁰ S.P. Surwade., V. Dua., N. Manohar., S.K. Manohar., E. Beck., J.P. Ferraris. Oligoaniline intermediates in the aniline-peroxydisulfate system. (2009). *Synthetic Metals* 159.
- ¹⁴¹ Mezhuev Y. O., Korshak Y. V., Shtilman M. I. Oxidative Polymerization of Aromatic Amines: Kinetic Features and Possible Mechanisms. *Russ.* (2017). *Chem. Rev.* 86, 1271–1285.

- ¹⁴² Stejskal J., Trchová M. (2012). Aniline Oligomers versus Polyaniline. *Polym. Int.* 61, 240–251.
- ¹⁴³ Gospodinova N., Mokreva P., Terlemezyan L. Influence of Hydrolysis on the Chemical Polymerization of Aniline. (1994). *Polymer* 35, 3102–3106.
- ¹⁴⁴ Stejskal J., Bober P., Trchová M., Horský J., Pilař J., Walterová Z. The Oxidation of Aniline with *p*-Benzoquinone and Its Impact on the Preparation of the Conducting Polymer, Polyaniline. (2014). *Synth. Met.* 192, 66–73.
- ¹⁴⁵ Hand R. L., Nelson R. F. Anodic Oxidation Pathways of NAlkylanilines. (1974). *J. Am. Chem. Soc.* 96, 850–860.
- ¹⁴⁶ Cui C. Q., Ong L. H., Tan T. C., Lee J. Y., Lee J. Y. Extent of Incorporation of Hydrolysis Products in Polyaniline Films Deposited by Cyclic Potential Sweep. (1993). *Electrochim. Acta.* 38, 1395–1404.
- ¹⁴⁷ Barakat M. Z., Shehab S. K., El-Sadr M. M. Some Anilinoquinones and N-Substituted 2-Hydroxy-1,4-NaphthaquinoneImines. (1958). *J Chem. Soc.* 901–902.
- ¹⁴⁸ Surwade S. P., Dua V., Manohar N., Manohar S. K., Beck E., Ferraris J. P. Oligoaniline Intermediates in the Aniline-Peroxydisulfate System. (2009). *Synth. Met.* 159, 445–455.
- ¹⁴⁹ Stejskal J., Trchová M., Morávková Z., Bober P., Bláha M., Pflieger J., Magdziarz P., Prokeš J., Havlicek M., Sariciftci N. S., et al. Conducting Materials Prepared by the Oxidation of *p*-Phenylenediamine with *p*-Benzoquinone. (2015). *J. Solid State Electrochem.* 19, 2653–2664.
- ¹⁵⁰ Durgaryan A. A., Arakelyan R. A., Durgaryan N. A. Synthesis of Polymers Containing Polyaniline Fragments Linked by 1,4-Benzoquinone Groups. Russ. (2017). *J. Gen. Chem.* 87, 139–144.
- ¹⁵¹ P. Bober., J. Stejskal., M. Trchová., J. Prokeš. (2014). *Electrochim. Acta.* 122, 259–266.

- ¹⁵² M. Bláha., F. Marek., Z. Morávková., J. Svoboda., J. Brus., J. Dybal., J. Prokeš., M. Varga., and J. Stejskal. Rôle of *p*-Benzoquinone in the Synthesis of a Conducting Polymer, Polyaniline. (2019). American Chemical Society Omega 4, 7128–7139.
- ¹⁵³ Kerour. A. Synthèse écologique des nanoparticules des oxydes de cuivre et application photocatalytique. Université des Frères Mentouri (Constantine 1). Thèse de doctorat. (2018).
- ¹⁵⁴ J.T. Chen., F. Zhang., J. Wang., G.A. Zhang., B.B. Miao., X.Y. Fan., D. Yan and P.X. Yan « CuO nanowires synthesized by thermal oxidation route ». (2008). J. Alloys Comp. 454, 268-273.
- ¹⁵⁵ S. Åsbrink., L.-J. Norrby. A refinement of the crystal structure of copper (II) oxide with a discussion of some exceptional esd's. (1970). Acta Cryst. B26, 8-15.
- ¹⁵⁶ A. Altaweel. Synthèse de nanostructures d'oxyde de cuivre par micro-post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique. Université de Lorraine. Thèse de doctorat. (2014).
- ¹⁵⁷ A. Ogwu., T. Darma., E. Bouquerel. (2007). J. Achiev. Mater Manufact. Eng. 24 172–179.
- ¹⁵⁸ K. Borgohain., S. Mahamuni. (2002). J. Mater. Res. 17, 1220–1223.
- ¹⁵⁹ M. Yang., J. He., X. Hu., C. Yan., Z. Cheng. (2011). Environ. Sci. Technol. 45, 6088-6182.
- ¹⁶⁰ A.H. Jayatissa., K. Guo., A.C. Jayasuriya. (2009). Appl. Surf. Sci. 255, 9474–9483.
- ¹⁶¹ A. Ogwu., T. Darma., E. Bouquerel. (2007). J. Achiev. Mater Manufact. Eng. 24, 172–179.
- ¹⁶² M. Vaseem., A. Umar., S.H. Kim., Y.B Hahn. (2008). J. Phys. Chem. 112, 5729–5734.
- ¹⁶³ D. Chauhan., V. Satsangi., S. Dass., R. Shrivastav. (2006). Bull. Mater Sci. 29, 709–725.
- ¹⁶⁴ K. Zhou., R. Wang., B. Xu., Y. Li. (2006). Nanotech. 17, 3939–3982.
- ¹⁶⁵ K. Zhou., Y. Li. (2012). Angew. Chem. 51, 602–615.
- ¹⁶⁶ Z. Zhou., N. Tian., J. Li., I. Broadwell., S. Sun. (2011). Chem. Soc. Rev. 40, 4167–4252.
- ¹⁶⁷ D. VOLUER, article « Vanadium et Composés ».

- ¹⁶⁸ A.L. Pergament., G.B. Stefanovich., N.A. Kuldin., A.A. Velichko. On the Problem of Metal-Insulator Transitions in Vanadium Oxides. (2013). *Condens. Matter Phys.* p.1–6.
- ¹⁶⁹ FERHATI F. Elaboration de l'oxyde de vanadium V_2O_5 par APCVD Application photovoltaïque. Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou. Thèse de doctorat. (2011).
- ¹⁷⁰ A. BENAYAD. Etude par Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS) de matériaux potentiels d'électrode positive pour micro accumulateurs au lithium. Université de Bordeaux I. Thèse de doctorat. (2005).
- ¹⁷¹ X.Rocquefelte. Modélisation du comportement électrochimique de matériaux pour batteries au lithium à partir de calculs de premiers principes. Université de Nantes. Thèse de doctorat. (2001).
- ¹⁷² Li Z., Zhang H., Liu Q., Stanciu L., Li Z.-F., Liu Y. Xie. J. Graphene-Modified Nanostructured Vanadium Pentoxide Hybrids with Extraordinary Electrochemical Performance for Li-ion Batteries ACS. (2018). *Appl. Mater Interfaces* 6, 18894–18900.
- ¹⁷³ Zhanga Y., Zhenga J., Zhaoa Y., Hua T., Gao C. M Z. Fabrication of V_2O_5 with Various Morphologies for High-Performance Electrochemical Capacitor. (2016). *Appl.Surf. Sci.* 377, 385–393.
- ¹⁷⁴ Mao C.J., Pan H.C., Wu X.C., Zhu J.J., Chen H.Y. Sonochemical Route for Self-Assembled V_2O_5 Bundles with Spindle-like Morphology and Their Novel Application in Serum Albumin Sensing. (2006). *J.Phys.Chem.B.* 110, 14709–14713.
- ¹⁷⁵ Cao A.M., Hu J.S., Liang H.P., Wan L.J. Self-Assembled Vanadium Pentoxide (V_2O_5) Hollow Microspheres from Nanorods and Their Application in Lithium-Ion Batteries *Angew.* (2005). *Chem . Int . Ed*, 44, 4391–4395.
- ¹⁷⁶ Liu J., Wang X., Peng Q., Li Y. Vanadium Pentoxide Nanobelts: Highly Selective and Stable Ethanol Sensor Materials *Adv.* (2005). *Mater* 17, 764–767.

- ¹⁷⁷ Datta S., Torrente-Murciano L. Nanostructured Faceted Ceria as Oxidation Catalyst. (2018). *Curr. Opin. Chem. Eng.* 20, 99–106.
- ¹⁷⁸ Tan H. T., Rui X., Sun W., Yan Q., Lim T. M. Vanadium-based Nanostructure Materials for Secondary Lithium Battery Applications. (2015). *Nanoscale* 7, 14595-14607.
- ¹⁷⁹ Pan A., Wu H. Bin., Yu L., Lou X. W. D. Template-Free Synthesis of VO₂ Hollow Microspheres with Various Interiors and Their Conversion into V₂O₅ for Lithium-Ion Batteries *Angew. (2013). Chemie* 125, 2282–2286 .
- ¹⁸⁰ Zhang X.F., Wang K.X., Wei X., Chen J.S. Carbon-Coated V₂O₅ Nanocrystals as High Performance Cathode Material for Lithium Ion Batteries. (2011). *Chem. Mater* 23, 5290–5292.
- ¹⁸¹ N.H. Kim., H.W. Kim. Room temperature growth of zinc oxide films on Si substrates by the RF magnetron sputtering. (2004). *Materials Letters*, 58 938-943.
- ¹⁸² H. Hartnagel., A. Dawar., A. Jain., C. Jagadish. Semiconducting transparent thin films. (1995). Institute of Physics Bristol.
- ¹⁸³ Ü. Özgür., Y.I. Alivov., C. Liu., A. Teke., M. Reshchikov., S. Doğan., V. Avrutin., S.-J. Cho., H. Morkoc. A comprehensive review of ZnO materials and devices. (2005). *Journal of applied physics* 98, 041301.
- ¹⁸⁴ P. Erhart. Intrinsic Point Defects in Zinc Oxide: Modeling of Structural, Electronic, Thermodynamic and Kinetic Properties, in. (2006). TU Darmstadt.
- ¹⁸⁵ Tu N., Bui H.V., Trung D.Q., Duong A.T., Thuy D.M., Nguyen D.H., Nguyen K.T., Huy P.T. Surface oxygen vacancies of ZnO: A facile fabrication method and their contribution to the photoluminescence. (2019). *J.Alloys Compd.* 791, 722–729.
- ¹⁸⁶ Singh G., Kumar S., Singh V.P., Vaish R. Transparent ZnO crystallized glass ceramics for photocatalytic and antibacterial applications. (2019). *J. Appl. Phys.* 125, 175102.

- ¹⁸⁷ Mohamed W.S., Abu-Diefb A.M. Synthesis, characterization and photocatalysis enhancement of $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ mixed oxide nanoparticles. (2018). *J. Phys. Chem. Solids* 116, 375–385.
- ¹⁸⁸ S.J. Chena., Y.C. Liuc., H. Jianga., Y.M. Lua., J.Y. Zhanga., D.Z. Shena., X.W. Fana. Raman and photoluminescence studies on nanocrystalline ZnO grown on GaInPAs substrates. (2005). *J. Cryst. Growth* 285, 24–30.
- ¹⁸⁹ M. Cattia., Y. Noelb., R. Dovesib. Full piezoelectric tensors of wurtzite and zinc blende ZnO and ZnS by first-principles calculations. (2003). *J. Phys. Chem. Solids* 64, 2183–2190.
- ¹⁹⁰ M.A. Salem., S.Y. Shaban., S.M. Ismail. Photocatalytic Degradation of Acid Green 25 using ZnO and Natural Sunligh. (2015). *Int. J. Emerg. Technol. Adv. Eng.* 5, 429–442.
- ¹⁹¹ J. Fenolla., P. Floresa., P. Hellina., C.M. Martineza., S. Navarrob. Photodegradation of eight miscellaneous pesticides in drinking water after treatment with semi conductor materials under sunlight at pilot plant scale. (2012). *Chem. Eng. J.* 204–206 , 54–64.
- ¹⁹² S.O. Kucheyev., J.E. Bradby., J.S. Williams., C. Jagadish., M.V. Swain. Mechanical deformation of single-crystal ZnO. (2002). *Applied Physics Letters* 80, 956-958.
- ¹⁹³ J.E. Bradby., S.O. Kucheyev., J. S. Williams., C. Jagadish., M.V. Swain., P. Munroe., M.R. Phillips. Contact-induced defect propagation in ZnO. (2002). *Appl. Phys. Lett.* 80, 4537-4539.
- ¹⁹⁴ Bhat S.S., Qurashi A., Khanday F.A. ZnO nanostructures based biosensors for cancer and infectious disease applications: Perspectives, prospects and promises. (2017). *Trends Anal. Chem.* 86, 1–13.
- ¹⁹⁵ Izyumskaya N., Tahira A., Ibutoto Z.H., Lewinski N., Avrutin V., Özgür Ü., Topsakal E., Willander M., Morkoç H. Review—Electrochemical Biosensors Based on ZnO Nanostructures. (2017). *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 6, Q84–Q100.

- ¹⁹⁶ Hsu C.L., Lin J.H., Hsu D.X., Wang S.H., Lin S.Y., Hsueh T.J. Enhanced non-enzymatic glucose biosensor of ZnO nanowires via decorated Pt nanoparticles and illuminated with UV/green light emitting diodes. (2017). *Sens. Actuators B Chem.* 238, 150–159.
- ¹⁹⁷ Zhou F., Jing W., Wu Q., Gao W., Jiang Z., Shi J., Cui Q. Effects of the surface morphologies of ZnO nanotube arrays on the performance of amperometric glucose sensors. (2016). *Mater. Sci Semicond. Process.* 56,137–144.
- ¹⁹⁸ Ghanbari K., Hajian A. Electrochemical characterization of Au/ZnO/PPy/RGO nanocomposite and its application for simultaneous determination of ascorbic acid, epinephrine, and uric acid. (2017). *J. Electroanal. Chem.*801, 466–479.
- ¹⁹⁹ Perumal V., Hashim U., Gopinath S.C., Haarindradas R., Foo K., Balakrishnan S., Poopalan P. Spotted Nanoflowers: Gold-seeded Zinc Oxide Nanohybrid for Selective Bio-capture. (2015). *Sci. Rep.* 5, 12231.
- ²⁰⁰ Bijad M., Karimi-Maleh H., Khalilzadeh M.A. Application of ZnO/CNTs nanocomposite ionic liquid paste electrode as a sensitive voltammetric sensor for determination of ascorbic acid in food samples. (2013). *Food Anal. Methods* 6, 1639–1647.
- ²⁰¹ Gasparotto G., Costa J.P.C., Costa P.I., Zaghete M.A., Mazon T. Electrochemical immunosensor based on ZnO nanorods-Au nanoparticles nanohybrids for ovarian cancer antigen CA-125 detection. (2017). *Mater Sci. Eng.C* 76, 1240–1247.
- ²⁰² Wang X., Zhou J., Song J., Liu J., Xu N., Wang Z.L. Piezoelectric Field Effect Transistor and Nanoforce Sensor Based on a Single ZnO Nanowire. (2006). *Nano Lett.* 6, 2768–2772.
- ²⁰³ Tak M., Gupta V., Tomar M. Flower-like ZnO nanostructure based electrochemical DNA biosensor for bacterial meningitis detection. (2014). *Biosens. Bioelectron.* 59, 200–207.
- ²⁰⁴ Solanki P.R., Kaushik A., Agrawal V.V., Malhotra B.D. Nanostructured metal oxide-based biosensors. (2011). *NPGAsia Mater* 3, 17.

- ²⁰⁵ Paliwal A., Sharma A., Tomar M., Gupta V. Carbon monoxide (CO) optical gas sensor based on ZnO thin films. (2017). *Sens. Actuators B Chem.* 250, 679–685.
- ²⁰⁶ Ponhan W., Phadungdhitidhada S., Choopun S. Fabrication of ethanol sensors based on ZnO thin film field-effect transistor prepared by thermal evaporation deposition. (2017). *Mater. Today Proc.* 4, 6342–6348.
- ²⁰⁷ da Fonseca A.F.V., Siqueira R.L., Landers R., Ferrari J.L., Marana, N.L., Sambrano J.R., La Porta F.D.A., Schiavon M.A. A theoretical and experimental investigation of Eu-doped ZnO nanorods and its application on dye sensitized solar cells. (2018). *J. Alloys Compd.* 739, 939–947.
- ²⁰⁸ Kaewyai K., Choopun S., Gardchareon A., Ruankham P., Phadungdhitidhada S., Wongratanaphisan D. Effects of mixed-phase copper oxide nanofibers in ZnO dye-sensitized solar cells on efficiency enhancement. (2017). *J. Nanosci. Nanotechnol.* 17, 5475–5480.
- ²⁰⁹ Iqbal T., Aziz A., Khan M., Andleeb S., Mahmood H., Khan A.A., Khan R., Shafique M. Surfactant assisted synthesis of ZnO nanostructures using atmospheric pressure microplasma electrochemical process with antibacterial applications. (2018). *Mater Sci. Eng. B* 228, 153–159.
- ²¹⁰ Voss T., Waldvogel S.R. Hybrid LEDs based on ZnO nanowire structures. (2017). *Mater Sci. Semicond. Process.* 69, 52–56.
- ²¹¹ Liu M., Li K., Kong F., Zhao J., Yue Q., Yu X. Improvement of the light extraction efficiency of light-emitting diodes based on ZnO nanotubes. (2015). *Photonics Nanostruct.-Fundam. Appl.* 16, 9–15.
- ²¹² Zhu G., Yang R., Wang S., Wang Z.L. Flexible high-output nanogenerator based on lateral ZnO nanowire array. (2010). *Nano Lett.* 10, 3151–3155.

- ²¹³ Liu K., Sakurai M., Aono M. ZnO-based ultraviolet photodetectors. (2010). *Sensors* 10, 8604–8634.
- ²¹⁴ Tran V.T., Wei Y., Yang H., Zhan Z., Du H. All-inkjet-printed flexible ZnO micro photodetector for a wearable UV monitoring device. (2017). *Nanotechnology* 28, 095204.
- ²¹⁵ Lv T., Pan L., Liu X., Lu T., Zhu G., Sun Z. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue by ZnO-reduced graphene oxide composite synthesized via microwave-assisted reaction. (2011). *J. Alloys Compd.* 509, 10086–10091.
- ²¹⁶ He J., Niu C., Yang C., Wang J., Su X. Reduced graphene oxide anchored with zinc oxide nanoparticles with enhanced photocatalytic activity and gas sensing properties. (2014). *RSC Adv.* 4, 60253–60259.

Chapitre II
Matériels et méthodes

II.1. Introduction :

Ce chapitre englobe l'essentiel de notre travail réalisé aux laboratoires, il est divisé en 2 parties. La 1^{ère} partie consiste tous les produits, matériels et les méthodes de synthèses des nanocomposites.

Dans la 2^{ème} partie, nous avons décrit les techniques de caractérisation et appareillages telles que les méthodes d'analyse structurale, optique, électrochimique, thermique et la mesure de la conductivité.

II.2. Produits utilisés :

Tous les produits utilisés au niveau de laboratoire afin d'effectuer notre étude, sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau II.1: Produits utilisés

Les monomères	Aniline $C_6H_5NH_2$ Sigma-Aldrich <i>p</i> -Benzoquinone $C_6H_4O_2$ Sigma-Aldrich
Les supports	Oxyde de cuivre CuO 99,99% Sigma-Aldrich Oxyde de zinc ZnO 99,99% Sigma-Aldrich Oxyde de vanadium V_2O_5 99,96% Sigma- Aldrich
Le dopant	Acide perchlorique $HClO_4$ Sigma-Aldrich
Le dédopant	Hydroxyde d'ammonium NH_4OH 30-33% Sigma- Aldrich
L'oxydant	Persulfate d'ammonium APS $(NH_4)_2S_2O_8$ 98% Sigma- Aldrich
Produits de lavage	Eau distillé Ethanol C_2H_5OH 96% Merck Acétone (C_3H_6O) Sigma- Aldrich
Les solvants utilisés pour tests de solubilité	N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) C_5H_9NO Sigma- Aldrich Diméthylsulfoxyde (DMSO) C_2H_6OS Sigma- Aldrich

II.3. Synthèse des nanocomposites :

Dans le procédé de synthèse, au premier lieu, différentes teneurs pour chaque support inorganique activé 0.5g, 1g et 1.5g du CuO, ZnO et V₂O₅ ont été ajoutés à la solution de HClO₄ 0,1 M, puis du monomère ANI (0,22 M) et ultrasoniqués pendant 30 min. Une solution d'APS (0,22 M) a été ajoutée goutte à goutte à la solution ci-dessus sous agitation, il s'est transformé en couleur noire indiquant la réaction de polymérisation. Après 24 heures d'agitation à température ambiante, les matériaux nanocomposites ont été ensuite soigneusement lavés avec de l'éthanol, de l'eau distillée trois fois et du NH₄OH, et laissés sécher sous vide à 60°C pendant 24 h pour d'autres caractérisations^{1,2}. Les échantillons poly (ANI-*p*BQ) / nanoparticule ont été préparés de la même manière que l'échantillon PANI / nanoparticule mentionné ci-dessus, avec la présence de monomère *p*BQ.

Des polymères purs ont également été synthétisés en adoptant la procédure décrite ci-dessus en absence du support inorganique dans le mélange réactionnel.

II.4. Techniques de caractérisation et appareillages:

Pour étudier les échantillons obtenus, différentes techniques de caractérisations ont été systématiquement employées : la Diffraction à rayons X (DRX), la Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF), l'Analyse thermogravimétrique (ATG), la Spectroscopie UV-Visible, la Voltamétrie cyclique (V.C), la Microscopie électronique à balayage (MEB), mesure de la conductivité électrique et à la fin accomplir le travail par une étude de la dispersibilité des échantillons.

II.4.1. Propriétés morphologiques et structurales :

II.4.1.1. Diffraction à rayons X (DRX):

L'analyse par diffraction des rayons-X permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. L'irradiation de la matière permet donc de connaître sa nature cristallographique et ses dimensions caractéristiques. Le rayonnement

X est une onde électromagnétique dont la longueur d'onde est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques dans la matière. Le rayonnement X incident sur un cristal sera diffusé par les atomes constituant le cristal. La périodicité des atomes dans le cristal va induire une diffusion cohérente, ou une diffraction, ou des rayons X dans certaines directions privilégiées dans l'espace. La diffraction est élastique c'est-à-dire que la longueur d'onde du faisceau ne change pas lors de la réflexion³.

La condition de diffraction par les plans réticulaires est donnée par la relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad \text{..... Eq.1}$$

Où $d_{(hkl)}$ est la distance entre les plans réticulaires, θ l'angle de diffraction, n l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde du rayonnement. Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase, c'est-à-dire que la différence de marche des rayons rencontrant ces plans soit égale à un nombre entier.

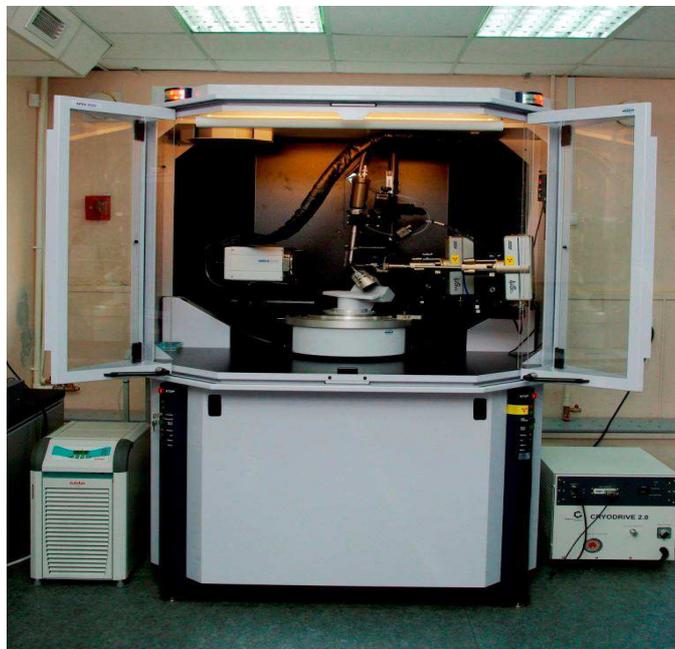


Figure II.1 : Diffractomètre « Bruker CCD- Apex ».

Dans notre étude, les analyses par DRX ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre « Bruker CCD-Apex » avec une source de radiation $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184 \text{ nm}$) qui fonctionne à un voltage d'accélération de 45 kV et un courant d'intensité de 40 mA.

II.4.1.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est une méthode d'analyse non destructive basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge (IR) par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde λ du faisceau lumineux incident est voisine de la longueur d'onde de vibration de la molécule, cette dernière va absorber de manière résonante le rayonnement, l'intensité transmise va diminuer et toute ou une partie de l'énergie de la radiation émise sera transmise à la liaison. Les bandes de transmission sont alors caractéristiques des vibrations d'élongation (symétrique ou asymétrique) et des vibrations de déformation angulaire : rotation plane, cisaillement, balancement et torsion. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée, on peut déterminer les modes de vibrations actifs en IR grâce à la Théorie des Groupes. La position des bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes, donc de la force de rappel entre les atomes et de leur masse³. Cette analyse est basée sur l'excitation des liaisons moléculaires d'un échantillon par des radiations infrarouges de fréquences comprises entre $2500\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$. Des absorptions spécifiques situées dans cette gamme de fréquence permettent d'obtenir des informations riches sur la structure des composés. Les analyses IRTF ont été réalisées sur un appareil Bruker Alpha dans un intervalle $2500\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$.



Figure II.2 : Spectromètre infrarouge à transformé de Fourier « Bruker Alpha ».

II.4.1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage renseigne sur la morphologie de surface des échantillons. Elle permet d'obtenir des images de surface des matériaux solides à l'échelle micro- et nano-métrique. Dans le domaine des nanocomposites, cette technique peut nous renseigner sur l'état de dispersion, la taille des nanoparticules ou encore la distribution des charges dans une matrice ⁴.

Les photos MEB ont été obtenues avec un appareil de type Zeiss SUPRA VP-500 à une tension d'accélération de 3 kV équipé d'une caméra infrarouge, un micro injecteur et un micromanipulateur.

II.4.2. Propriétés thermiques :

II.4.2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG) :

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique qui consiste à la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné. Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : masse, température et variation de température. Ainsi, cette technique permet

la caractérisation de la décomposition et la stabilité thermique et permet aussi la détermination des cinétiques des processus physico-chimiques des matériaux ³.

Toutes les analyses ont été effectuées dans les mêmes conditions : l'échantillon nanocomposite (d'environ 10mg) subit une montée en température de l'ambiante à 900°C à une vitesse de 20°C/min. Dans cette étude l'analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée avec un analyseur thermogravimétrique Hitachi STA7200.

II.4.3. Propriétés optiques :

II.4.3.1. Spectroscopie UV-Visible :

La spectroscopie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu des photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm–400 nm), du visible et jusqu'au proche de l'infrarouge (750 nm -1400 nm). Soumises à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules subissent des transitions électroniques.

Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Le spectre est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

Dans le domaine des nanocomposites à matrice polymère, cette technique peut être utilisée pour déterminer l'effet des nanocharges sur l'absorption des nanocomposites. La formation d'agglomérats au sein de la matrice absorbe généralement la lumière et donc réduit la transmission de la lumière et la clarté optique des composites ³.

Les spectres d'absorption optique ont été enregistrés en utilisant un spectrophotomètre Hitachi U-3000 dans la gamme de longueurs d'onde 200-800 nm.



Figure II.3: Spectrophotomètre Hitachi-U 3000.

II.4.4. Propriétés électrochimiques :

II.4.4.1. La voltamétrie cyclique (V.C) :

La voltampérométrie à balayage linéaire en tension est une méthode électrique d'étude dynamique des systèmes électrochimiques. Dans ce type de méthode on impose à l'électrode une tension et l'on étudie l'évolution temporelle du courant qui la traverse ⁵. Son utilisation la plus fréquente consiste à effectuer deux balayages linéaires, le premier dit "aller" et le second dit "retour" en sens inverse de façon à revenir au potentiel de départ, après avoir donc effectué un cycle. Dans ce cas on dénomme la méthode "Voltamétrie cyclique", qui est son appellation standard.

Pour la caractérisation, les polymères ont été mis en œuvre sur des électrodes et testés dans une cellule électrochimique en verre de petite capacité. Le couvercle de la cellule comporte cinq orifices dont deux pour l'entrée de gaz pour désaérer la solution et pour sa sortie (figure

II.4)

Les propriétés électrochimiques des nanocomposites ont été étudiées à la température ambiante à l'aide d'un potentiostat Wenking ST 72 de Bank Elektronik, d'un programmeur d'ondes d'EG & G PARC et d'un enregistreur numérique eDAQ-410 équipé du logiciel d'acquisition de données eDAQ-EChart.

Une cellule classique à trois électrodes à un compartiment a été utilisée. Une électrode à hydrogène réversible (RHE) et un fil de platine (Pt) ont été utilisés respectivement comme une électrode de référence et une électrode de mesure ⁶. Toutes les expériences voltamétriques cycliques ont été effectuées dans une atmosphère inerte obtenue en purgeant les solutions de cellules avec de l'azote pendant environ 30 minutes et maintenues sur la solution de cellules pendant l'enregistrement du voltamogramme.

Des polymères purs, des nanoparticules fonctionnalisés avec HCl et les nanocomposites synthétisés ont été déposés sur le dessus d'une tige de Carbone vitreux [Glassy] (GC) (d = 3 mm) pour être utiliser comme électrodes de travail. Pour le processus de dépôt, des suspensions liquides des différents matériaux ont été préparées en mélangeant une quantité de chaque échantillon avec du solvant NMP.

Ensuite, 10 μ L de la suspension ont été transférés sur l'électrode de travail (GC) où le solvant a été laissé à s'évaporer dans les conditions ambiantes sous une lampe Infrarouge.

Après séchage, une fine couche des échantillons recouvrait la surface du (GC). La partie supérieure de la GC contenant le dépôt a été immergée dans la cellule électrochimique contenant une solution aqueuse 1 M d'acide perchlorique. Les électrodes telles que préparées ont été caractérisées par voltamétrie cyclique (CV) à une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} dans une plage de tensions de 0,1 à 1,0 V ⁷.

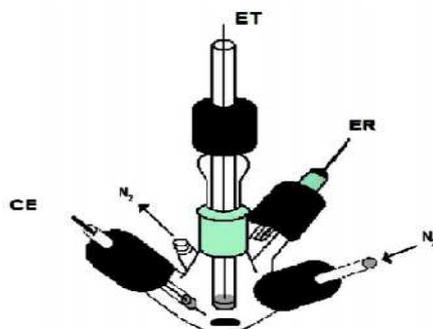


Figure II.4 : Cellule de mesure ⁷.

II.4.5. Calcul de la conductivité électrique :

La méthode des quatre pointes est une méthode non destructive de mesure de conductivité d'échantillons sans avoir à gérer les problèmes de résistance de contacts ⁸. Pour mesurer la conductivité d'un matériau, on utilise un quadripôle (quatre pointes fines, équidistantes et alignées) formé d'un dipôle dédié à l'injection du courant I (les contacts 1 et 4) et d'un dipôle dédié à la mesure d'une différence de potentiel V (les contacts 2 et 3) (figure II.5).

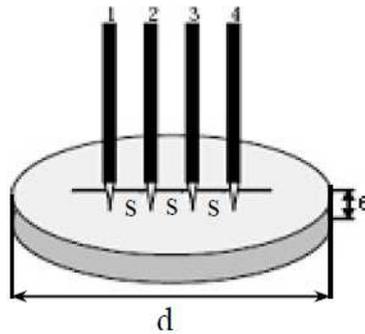


Figure II.5 : Schéma du montage d'une cellule quatre pointes.

La conductivité électrique a été obtenue en mesurant la résistance des échantillons synthétisés à température ambiante en utilisant la méthode de la sonde ponctuelle avec un équipement Lucas Lab 302. Les échantillons synthétisés ont été séchés sous vide et pressés dans un moule FT-IR pendant 24 h et façonnés en pastilles (0,013 m de diamètre) en utilisant un moule FT-IR et en affectant une pression de $7,4 \cdot 10^8$ Pa.



Figure II.6 : Montage utilisé pour les mesures de conductivité continue par la méthode des quatre pointes.

Dans le dispositif de mesures que nous avons conçu et mis au point, la mesure de la résistivité est effectuée suivant la méthode dite « des quatre pointes en ligne »^{9,10}. Le principe est le suivant : quatre pointes alignées sont mises en contact avec la surface de l'échantillon à analyser, un courant I est injecté entre les pointes des deux extrémités et une tension V est mesurée grâce aux deux autres pointes. Le rapport V/I est alors directement proportionnel à R_S par la relation :

$$R_S = V/I C_F$$

Où C_F est un facteur de correction qui dépend de la taille de l'échantillon par rapport à l'espacement entre les pointes. Lorsque la taille de l'échantillon que l'on mesure est très supérieure à l'espacement entre les pointes, on a « $C_F = \pi/\ln 2 = 4,53$ ». La méthode 4 Pointes ou méthode de Van der Pauw est utilisable pour mesurer la résistivité d'une couche mince. Il faut placer les 4 pointes près des bords de la couche à caractériser.

Soit un rectangle dont les côtés sont numérotés de 1 à 4 en partant du bord supérieur, et en comptant dans le sens des aiguilles d'une montre. On injecte le courant entre deux points du bord 1 et on mesure la tension entre les deux points du bord opposé (bord 3). Le rectangle pouvant ne pas être strictement un carré nous effectuons une deuxième mesure en injectant cette fois-ci le courant entre les deux points du bord 4, et comme précédemment nous mesurons ensuite la tension entre les deux points du bord opposé (bord 2). Il suffit ensuite de calculer à l'aide de la loi d'Ohm, le rapport V/I pour chaque configuration de mesures.

II.4.6. Solubilité :

La solubilité des produits est évaluée en ajoutant 50 mg d'échantillon à 5 ml de solvant (N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), sulfoxyde de diméthyle (DMSO)). Après 1h d'agitation ultrasonique à température ambiante, on déduit la solubilité des différents échantillons dans le solvant.

II.5. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons décrit les principales caractéristiques des matériaux de base utilisés, ainsi que la préparation et produits utilisés pour élaborer des échantillons nanocomposites.

En sus, les conditions de mise en œuvre des échantillons nanocomposites sont décrites en détail, ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées dans cette étude avec les conditions de chaque test.

Références bibliographiques

¹ Bekhoukh A., Zehhaf A., Benyoucef A., Bousalem S., Belbachir M. Nanoparticules Mass Effect of ZnO on the Properties of Poly(4-Chloroaniline)/Zinc Oxide Nanocomposites. (2017). Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials 27, 13-20.

² Daikh S ., Zeggai F.Z ., Bellil A ., Benyoucef A . Chemical polymerization, characterization and electrochemical studies of PANI/ZnO doped with hydrochloric acid and/or zinc chloride: Differences between the synthesized nanocomposites. (2018). Journal of Physics and Chemistry of Solids 121, 78-84.

³ M. Goumri. Nanocomposites à base de polymères chargés par des nanocarbones : Etudes physico-chimiques et application aux dispositifs électroniques. Thèse de doctorat. Université Sidi Mohammed Benabdellah Fès. (2017).

⁴ A. Dhahri. Synthèse et caractérisation de nanocomposites conducteurs à base de “ graphène” et de polysaccharides. Matériaux. Thèse de doctorat. Université de Lyon. (2017).

⁵ B. Le Gorrec "Thermodynamique et cinétique électrochimique expérimentale" Edt, Masson, Paris. (2005).

⁷ A. Bekhoukh. Elaboration, caractérisation et propriétés électrochimiques des nanocomposites hybrides "polymères /nanoparticules "avec différentes matrices inorganiques: à base des isomères de « chloroaniline et l'aniline ». Thèse de doctorat. Université Mustapha stambouli Mascara, Algérie. (2017).

⁸ M. Heaney. Electrical conductivity and resistivity in the measurement, instrumentation and sensors Handbook on CD-ROM. (1999). CRC Press.

⁹ L. B. VALDES. Proc. IRE 42 420. (1954).

¹⁰ LAPLUME J. Onde Electrique., 35. (1955).

Chapitre III

*Rôle de la p-benzoquinone sur les
nanocomposites synthétisés chimiquement par
la polyaniline avec une nanoparticule V_2O_5*

III.1. Introduction :

Les nanoparticules ont été largement étudiées pour leur éventuelle application dans le développement de matériaux multifonctionnels ^{1,2}. Le concept d'hybridation des propriétés des polymères intrinsèquement conducteurs et des oxydes métalliques pour former un matériau unique (avec les propriétés non seulement la somme des contributions individuelles) est une vieille stratégie bien connue ³.

Parmi les divers oxydes métalliques, l'oxyde de vanadium a fait l'objet d'une attention considérable en raison de ses propriétés et applications uniques. En particulier, il est le plus stable et possède un état d'oxydation élevé ^{4,5}. Les propriétés exceptionnelles telles qu'une bande interdite directe dans la région de la lumière visible ($E_g = 2,2$ à $2,7$ eV) ⁶, multivalence, bonne stabilité chimique et thermique, une excellente propriété thermoélectrique ont fait la nanostructure V_2O_5 , un matériau approprié pour les cellules solaires ⁷, capteur de gaz ⁸, commutateurs opto-électriques ⁹, détection chimique ¹⁰, dispositifs électrochromes ¹¹ et dispositifs optoélectroniques ¹².

L'utilisation de matériaux composites de polymère conducteur et d'oxyde de vanadium comme électrodes présente un grand intérêt pour améliorer la capacité et l'accessibilité d'intercalation des ions lithium, flexibilité mécanique, mobilité ionique et conductivité des batteries rechargeables au lithium ^{13,14}. La polyaniline (PANI) est l'un des excellents polymères conducteurs, généralement synthétisé par polymérisation oxydante de l'aniline en utilisant un oxydant persulfate d'ammonium (APS), il a attiré beaucoup d'attention au cours des dernières décennies en raison de ses propriétés uniques, telles que la synthèse facile, la stabilité environnementale élevée et la chimie simple de dopage / dédopage acide / base ¹⁵. PANI a une large application dans de nombreux domaines tels que la chimie, la physique,

l'optique, les matériaux et les sciences biomédicales. Il a été appliqué, par exemple, en tant que composant de capteurs, diodes, batteries solaires, écrans électromagnétiques et matériaux de protection contre la corrosion ^{16,17}. Il est clair que la polymérisation de l'aniline (ANI) commence par la formation oxydative de cations radicalaires ANI, qui forment ensuite des dimères par des réactions chimiques de suivi. De plus, l'ajout d'une quantité de diamines aromatiques ¹⁸, dont la benzoquinone ¹⁹ influence fortement à la vitesse de polymérisation et à la morphologie du polymère. Il est donc probable que la présence d'intermédiaires entraîne des changements dans la morphologie et l'agrégation des polymères.

La *p*-benzoquinone (*p*BQ) joue un rôle dans l'oxydation de l'aniline avec l'APS ¹⁹. En outre, *p*BQ est incorporé dans une chaîne PANI en croissance en tant que comonomère sans provoquer la terminaison de la chaîne ce qui pourrait théoriquement impliquer une meilleure solubilité et processibilité de PANI. Par conséquent, l'objectif de cette étude était d'étudier l'impact et le comportement électrochimique du *p*BQ avec de l'aniline sur la synthèse in situ polymère / V_2O_5 . Les échantillons ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), diffractomètre à rayons X (DRX), analyse thermogravimétrique (TGA) et des expériences de conductivité électrique, des essais électrochimiques par voltammétrie cyclique (CV) et de dispersibilité des échantillons, afin d'analyser les interactions à court terme entre les deux composants des matériaux organiques et inorganiques.

III.2. Caractérisation des nanocomposites (polymère / V_2O_5) :**III.2.1. Rendement massique :**

Les valeurs de rendement sont comprises entre 18,11% et 58,14% où le rendement le plus important correspond au PANI/0.5g V_2O_5 . On remarque que plus la masse du V_2O_5 augmente, le rendement diminue et même la présence du *p*-benzoquinone influe inversement sur le rendement.

Tableau III.1 : Rendement des nanocomposites synthétisés chimiquement par la polyaniline avec une nanoparticule V_2O_5 .

Produits	Rendement(%)
PANI/0.5g V_2O_5	58,14
PANI/1g V_2O_5	31,34
Poly(ANI- <i>p</i> BQ)/ 0.5g V_2O_5	31,00
Poly(ANI- <i>p</i> BQ)/ 1g V_2O_5	18,11

III.2.2. Caractérisation par spectroscopie FTIR:

Les spectres FT-IR des nanoparticules V_2O_5 , PANI, poly (ANI-*p*BQ) et poly (ANI-*p*BQ) / V_2O_5 (0,5g et 1g) sont présentés sur la figure III.1.

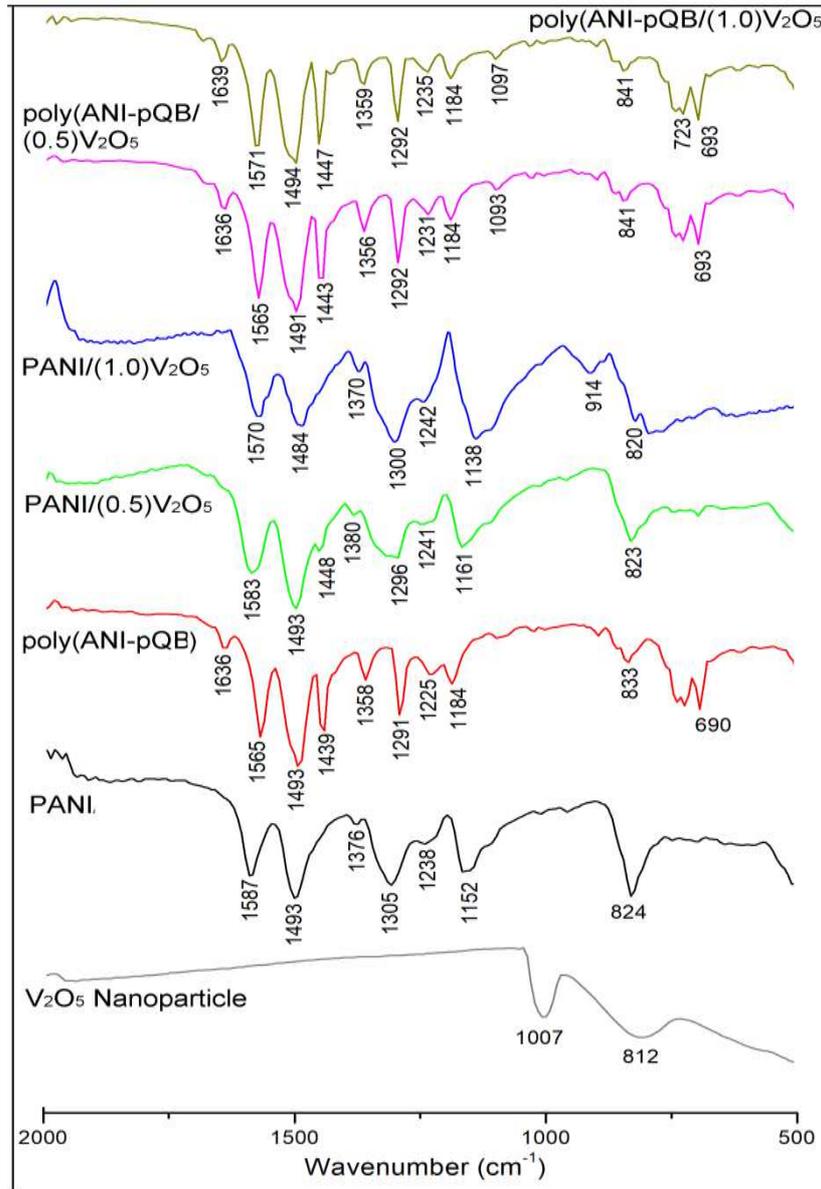


Figure III.1: Les spectres FT-IR des nanoparticules V_2O_5 , PANI, poly(ANI-pBQ) et matériaux polymère / V_2O_5 avec différentes charges de nanomatériaux V_2O_5 .

Les spectres FTIR du V_2O_5 présentent un pic de vibration de déformation à 812 cm^{-1} attribué aux vibrations symétriques et asymétriques du mode d'étirement V–O–V et la bande à 1007 cm^{-1} est liée au mode d'étirement V=O²⁰. Les principaux pics caractéristiques du PANI sont les anneaux quinoïdes C=C qui s'étirent à 1587 cm^{-1} , C=C anneau benzénoïde s'étirant à 1493 cm^{-1} , étirement C–N de PANI (azote aminé aromatique) à 1305 cm^{-1} , vibration C–N à 1238

cm^{-1} , étirement C-H de l'anneau benzénoïde à 1152 cm^{-1} et la bande à 824 cm^{-1} peut être attribuée à un déplacement hors plan Mode de flexion C-H^{21,22}.

Dans le spectre du poly (ANI-*p*BQ), nous attribuons la bande C=O étirant la vibration à 1636 cm^{-1} , la vibration d'étirement des anneaux quinonoïdes à 1565 cm^{-1} , la vibration d'étirement des anneaux benzénoïdes à 1493 cm^{-1} , C=C étirement du cycle aromatique à 1439 cm^{-1} , liaison C-N de l'anneau aromatique diversement substitué à 1358 cm^{-1} , C-N vibration d'étirement d'une amine aromatique primaire à 1291 cm^{-1} , C-N vibration d'étirement d'une amine aromatique secondaire à 1225 cm^{-1} , le mode de flexion C-H dans le plan à 1184 cm^{-1} et la vibration de flexion hors plan C-H dans l'anneau 1,4-disubstitué à 833 cm^{-1} ^{23,24}.

En comparant le spectre FT-IR des polymères et des nanocomposites polymère / V_2O_5 (0,5 g et 1,0 g), on remarque que la valeur de la bande N-H dans les matériaux hybrides est élargie avec un décalage des positions du pic vers le nombre d'ondes le plus bas qui révèle l'incorporation entre les organiques et les matériaux inorganiques dans les nanocomposites. Ainsi, l'interaction réussie de V_2O_5 dans le squelette polymère a été confirmée par le spectre FT-IR.

III.2.3. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX):

La figure III.2 montre les modèles DRX de nanoparticules V_2O_5 , PANI, poly (ANI-*p*BQ) et matériaux polymère / V_2O_5 avec différentes charges de nanomatériaux V_2O_5 . Le diagramme DRX de V_2O_5 représente les pics cristallins à $2\theta = 15.43^\circ, 20.32^\circ, 21.66^\circ, 26.14^\circ, 31.04^\circ, 32.36^\circ, 34.41^\circ, 41.32^\circ, 42.13^\circ, 45.52^\circ$ et 47.42° qui correspondent respectivement aux (200), (001), (101), (110), (400), (011), (310), (002), (102), (411) et (302) plans, (dossier JCPDS n° 09-0387). Le PANI présente un pic pointu centré autour de $2\theta = 24.85^\circ$ accompagné de trois autres pics de faible intensité avec la position autour de $2\theta = 41.72^\circ, 20.17^\circ$ et 15.43° ,

correspondant respectivement à (200), (100), (020) et (011) plans semi-cristallins de PANI^{25,26}. En comparant ces résultats avec le nanocomposite PANI / (0,5 g) V₂O₅, l'intensité des pics PANI augmente progressivement avec l'ajout de poids de nanoparticules de V₂O₅ (0,5 g), ce qui confirme l'augmentation de cristallinité de cet échantillon. Néanmoins, il est clair que les pics de diffraction des nanoparticules V₂O₅ sont également observés dans les diagrammes DRX du nanocomposite PANI / (1.0g) V₂O₅.

Dans le cas du poly (ANI-*p*BQ), le pic à $2\theta = 26.54^\circ$ indique clairement une structure amorphe, qui peut être attribuée à la périodicité perpendiculaire à la chaîne polymère. De plus, d'autres pics apparaissent pour le poly (ANI-*p*BQ) / V₂O₅ (0,5 g et 1,0 g) à $2\theta = 6.19^\circ$, 18.91° , 23.57° , 25.77° et 28.62° . De plus, le pic caractéristique à $2\theta = 26.14^\circ$ de nanoparticule V₂O₅ est apparu déplacé vers une valeur inférieure ($2\theta = 25.82^\circ$).

Enfin, en comparant les modèles DRX des matériaux hybrides avec des nanoparticules et des polymères V₂O₅, il démontre l'existence des deux composants dans les nanocomposites.

L'estimation de la distance de cristallinité interplanaire (*d*) et de la taille du cristal (*D*) basée sur l'élargissement des pics de rayons X peut être calculée en utilisant respectivement la loi de Bragg et la formule de Debye-Scherrer (éq. 1) et (éq. 2)^{27,28}.

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

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \dots\dots\dots \text{Eq(2)}$$

Où: *d* la distance entre deux plans cristallographiques ; *D* la taille des cristallites (nm); *k* le facteur de forme sans dimension (0,9); *λ* la longueur d'onde du rayonnement X (0,154 nm); *β*

la largeur à la moitié de l'intensité maximale (FWHM) du pic de diffraction (mesurée en radians) et θ l'angle de Bragg (deg).

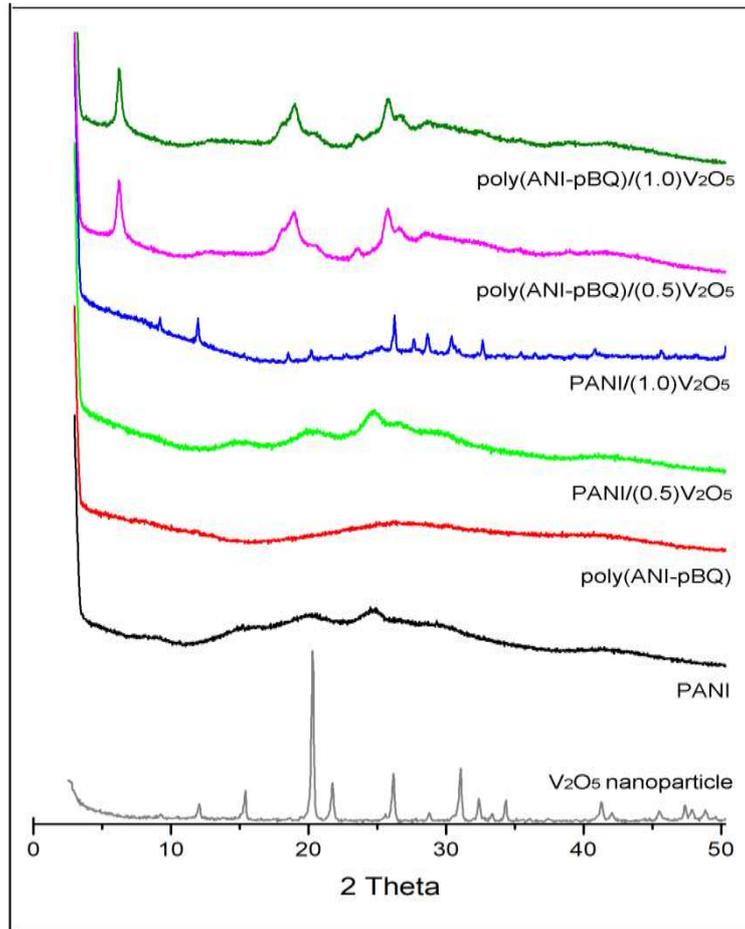


Figure III.2 : Diagrammes de diffraction DRX de nanoparticules V_2O_5 , PANI, poly (ANI-*p*BQ) et matériaux polymère / V_2O_5 avec différentes charges de nanomatériaux V_2O_5 .

Les valeurs calculées à partir des profils de diffraction simulés des nanoparticules V_2O_5 , PANI, poly (ANI-*p*BQ) et matériaux polymère / V_2O_5 sont collectées dans le tableau **III.2** (annexe).

III.2.4. Caractérisation par spectroscopie UV-vis et propriétés optiques :

La figure **III.3** représente les spectres d'absorption UV-Vis des matériaux PANI, poly (ANI-*p*BQ) et polymère / V₂O₅ avec différentes charges de nanomatériaux V₂O₅ dispersés dans une solution DMSO. Toutes les courbes apparaissent clairement et montrent qu'il y a deux pics d'absorption à 307-356 nm qui correspondent à la transition benzénoïde π - π * et la bande à 443-638 nm est attribuée aux transitions π - π * du groupe quinone-imine^{29,30}.

Dans la comparaison entre les spectres d'absorption des nanocomposites poly (ANI-*p*BQ) purs et poly (ANI-*p*BQ) / V₂O₅, nous avons observé que la position du premier pic d'absorption se déplace vers des longueurs d'onde plus courtes et le cas contraire pour le deuxième pic d'absorption qui a été déplacé vers des valeurs plus positives avec la présence de nanoparticules de V₂O₅ dans les échantillons. De plus, pour les nanocomposites PANI et PANI / V₂O₅ purs, les deux pics d'absorption sont déplacés vers des valeurs positives plus faibles (tableau **III.3**) (annexe). Ces changements entre PANI / V₂O₅ et les nanocomposites poly (ANI-*p*BQ) / V₂O₅ peuvent s'expliquer par la concentration des polarons où l'étendue de la délocalisation des polarons dans les chaînes polymères diminue avec la présence de *p*BQ.

A partir d'une analyse des spectres d'absorption et en utilisant la relation (éq. 3)³¹, il est possible d'évaluer l'énergie de bande interdite optique des échantillons synthétisés.

$$E_g = \frac{h.c}{\lambda_{onset}} \dots\dots\dots \mathbf{Eq(3)}$$

Où: **E_g** l'énergie de bande interdite; **h** la constante de Planck; **c** la vitesse de la lumière et λ_{onset} la valeur de départ du spectre d'adsorption pour la 2^{ème} bande dans la région des grandes longueurs d'onde. Les valeurs **E_g** ont été démontrées dans le tableau **III.3**. (annexe). Le

décalage des bandes d'absorption correspond à la diminution de la bande interdite dans tous les échantillons de nanocomposites, et en particulier dans le cas de matériaux hybrides de poly (ANI-*p*BQ) avec des nanoparticules V_2O_5 .

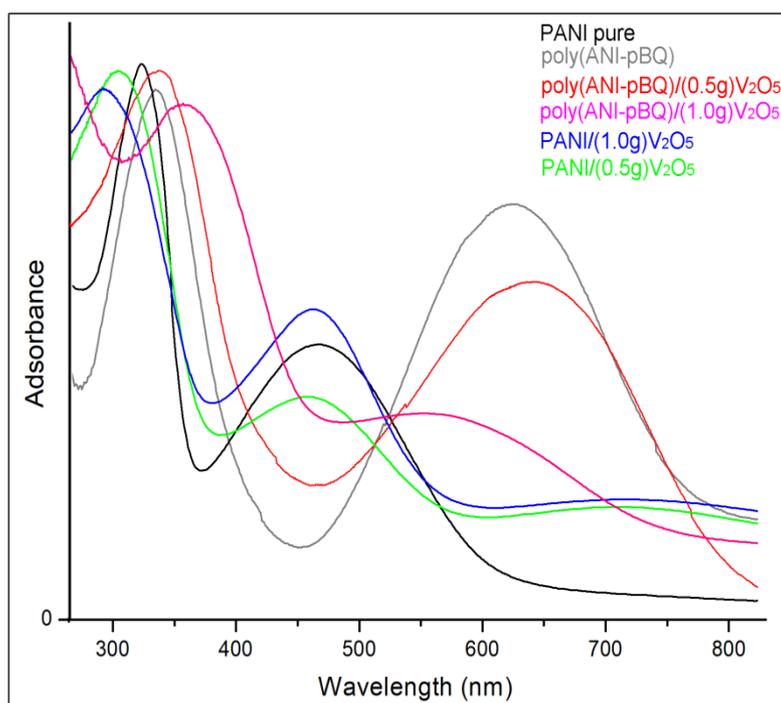


Figure III.3 : Spectres d'absorption UV-Vis des matériaux PANI, poly (ANI-*p*BQ) et polymère / V_2O_5 avec différentes charges de nanomatériaux V_2O_5 dispersés dans une solution DMSO.

III.2.5. Caractérisation par analyse thermogravimétrique :

La stabilité thermique des polymères et de ses matériaux hybrides jusqu'à 800 ° C a été évaluée par l'analyse TG. Le TGA des nanoparticules V_2O_5 , PANI, poly (ANI-*p*BQ) et polymère / V_2O_5 avec différentes charges de nanomatériaux V_2O_5 sont représentés sur la figure III.4. Tous les matériaux ont montré trois étapes de perte de poids. La courbe TGA du

PANI présente une perte de poids supérieure à celle des nanocomposites PANI / V_2O_5 , en raison de l'élimination partielle des composants organiques. La perte de poids initiale ($\approx 16\%$) observée dans le TGA de PANI est de 50 à 180 ° C qui peut être attribuée à la perte d'eau présente à la surface des matériaux ou du monomère n'ayant pas réagi dans la synthèse des échantillons. La deuxième perte de poids ($\approx 33\%$) entre 200°C et 550°C, indiquant la décomposition du polymère. On distingue que la dégradation supplémentaire de la structure des matériaux hybrides nécessite une température plus élevée pour être décomposé par rapport aux polymères purs. En revanche, le poly (ANI-*p*BQ) / V_2O_5 a montré des pertes de poids marquées, qui ont été généralement observées dans trois régions de température. Tout d'abord, la perte de poids de 4 à 6% entre 25 et 170°C, est attribuée à la désorption de l'eau adsorbée, la plus grande perte de poids dans la plage de 200 à 450 ° C est due à la décomposition des chaînes poly (ANI-*p*BQ) (perte de poids de 14 à 16%); et enfin, la perte de poids à 800°C est comprise entre 5-7% qui correspond à la pyrolyse des échantillons ^{21,22, 30}.

Pour cette raison, la stabilité thermique du poly (ANI-*p*BQ) est inférieure à celle du poly (ANI-*p*BQ) / V_2O_5 . Ce résultat indique également qu'il existe une interaction entre le poly (ANI-*p*BQ) et le V_2O_5 , ce qui augmente la température de décomposition. Cette élévation progressive de la température par rapport au poly (ANI-*p*BQ) peut être attribuée à la cohérence des chaînes polymères provoquée par les particules d'oxyde dispersées.

Une comparaison des courbes TGA des nanocomposites poly (ANI-*p*BQ) / V_2O_5 et PANI / V_2O_5 , indique également que la stabilité thermique des poly (ANI-*p*BQ) / V_2O_5 a été

améliorée par rapport à PANI / V_2O_5 , ce qui est probablement attribuable à la séparation des chaînes PANI et des petites chaînes PANI sur nanoparticules V_2O_5 .

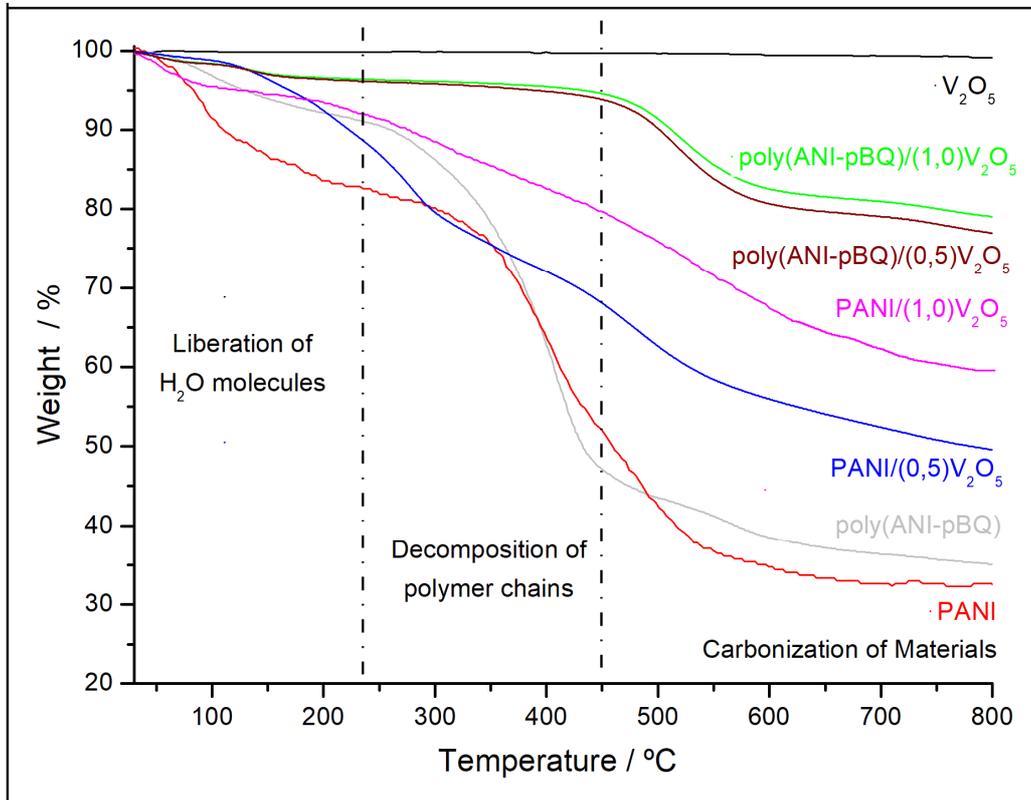


Figure III.4: Analyse thermogravimétrique des nanoparticules V_2O_5 , PANI, poly (ANI-*p*BQ) et polymère / V_2O_5 avec différentes charges de nanomatériaux V_2O_5 .

III.2.6. Caractérisation par Microscopie électronique à balayage (MEB):

Pour confirmer les résultats DRX, des images MEB ont été préparées pour déterminer la dispersion des nanoparticules V_2O_5 dans la matrice des polymères. La figure **III.5** montre les MEB de polymères (poly (ANI-*p*BQ) et PANI) à la surface de nanoparticule avec différents teneurs de V_2O_5 . De toute évidence, les nanoparticules V_2O_5 ont été décorées avec succès à la surface des polymères et les nanocomposites ont été obtenus avec succès.

Pour PANI / V_2O_5 , des recherches sur les deux nanocomposites préparés (figure **III.5 a-b**) ont montré que les nanoparticules de V_2O_5 sont stabilisées en surface par le PANI / V_2O_5 . Les agrégats constitués de nanoparticules ovales sont observables. En d'autres termes, similaires à l'analyse DRX, les études MEB indiquent également une structure amorphe dans la matrice PANI. De plus, on observe des régions semi-sombres qui correspondent aux nanoparticules V_2O_5 et des zones claires pour le PANI.

La structure en couches des nanocomposites poly (ANI-*p*BQ) / V_2O_5 (figure **III.5 c-d**) est clairement visible, la surface est lisse et inégale car les matériaux hybrides sont relativement simples à préparer; la cristallinité des matériaux hybrides augmente avec l'ajout de nanoparticules de V_2O_5 , ce qui a confirmé que les nanoparticules étaient incorporées dans la matrice polymère.

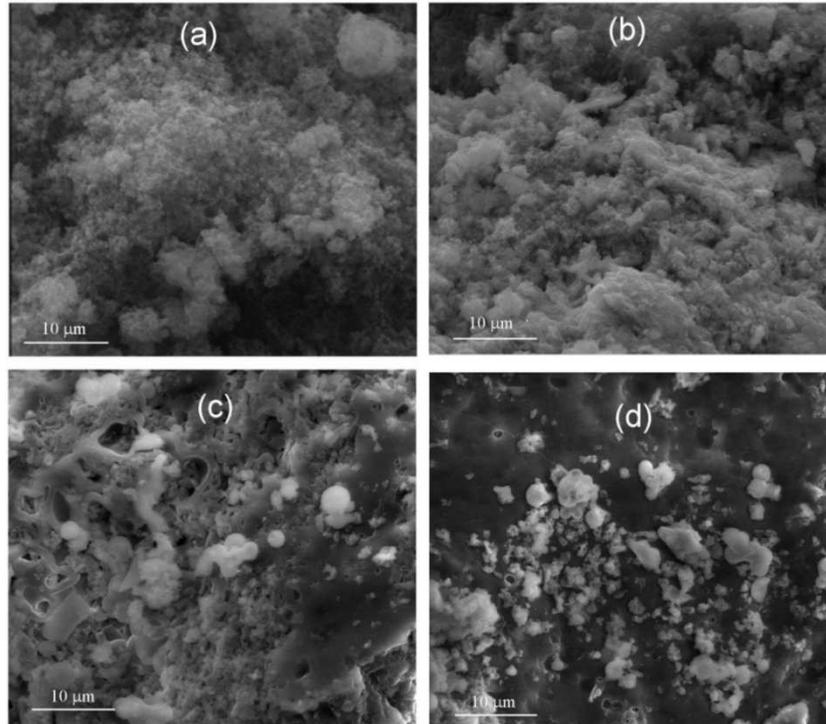


Figure III.5 : Microscopie électronique à balayage de polymères (poly (ANI-*p*BQ) et PANI) à la surface de nanoparticules avec différentes quantités de V_2O_5 .

III.2.7. Conductivité électrique:

Le tableau III.3 (annexe) montre la conductivité électrique des nanoparticules V_2O_5 , PANI, poly (ANI-*p*BQ) et des matériaux polymère / V_2O_5 avec différentes charges de nanomatériaux V_2O_5 . La conductivité du PANI est de $0,484 \text{ S.cm}^{-1}$. Cependant, les nanocomposites PANI / V_2O_5 montrent un comportement métallique dans lequel la conductivité diminue légèrement avec l'augmentation de la quantité de V_2O_5 ajoutée. Alors que le poly (ANI-*p*BQ) montre une valeur élevée de conductivité électrique ($0,752 \text{ S.cm}^{-1}$). En outre, dans les nanocomposites poly (ANI-*p*BQ) / V_2O_5 avec différentes quantités de V_2O_5 , les valeurs de conductivité diminuent avec l'augmentation de la teneur en V_2O_5 , ce qui suggère que, l'interaction entre le

poly (ANI-*p*BQ) et les nanoparticules. De plus, ces résultats soutiennent d'autres résultats de caractérisation tels que les données DRX, TGA, UV-Vis et FT-IR où ils prouvent la théorie de la formation de liaisons entre les nanoparticules V_2O_5 et la matrice des polymères.

III.2.8. Essais électrochimiques:

La figure III.6 montre le voltamogramme cyclique (CV) des matériaux PANI, poly (ANI-*p*BQ) et polymère / V_2O_5 avec différentes quantités de V_2O_5 (0,5 g et 1,0 g) à différentes vitesses de balayage de 50 mV.s^{-1} . On constate que les courbes CV de PANI et de poly (ANI-*p*BQ) montrent deux paires redox claires (tableau III.4) (annexe), ce qui attribuent respectivement aux états de transition de la leucoéméraldine aux sels d'éméraldine (la forme conductrice) et de l'éméraldine à la pernigraniline³².

On observe également que la première paire redox de deux nanocomposites PANI / V_2O_5 s'est déplacée vers le potentiel positif plus élevé par rapport à la polyaniline, ce qui pourrait être dû au fait que l'atome d'azote de PANI se réduit avec des propriétés donneuses d'électrons et par conséquent améliorer le transport de charge de nanocomposite PANI / V_2O_5 . De plus, la seconde paire redox de nanocomposites PANI / V_2O_5 s'est déplacée vers une direction de potentiels plus bas, car (= N-) oxydé de PANI pourrait produire une paire pour π -conjuguée avec une chaîne polymère conductrice³³. Cette paire redox se trouve à 0.56 / 0.38 V et 0.57 / 0.36 V (les valeurs de potentiel crête à crête (ΔE_p) sont 180 mV et 210 mV successivement) tandis que celles de la deuxième paire redox sont centrées respectivement à 0.83 / 0.63 V et 0.73 / 0.51V ($\Delta E_p = 200 \text{ mV}$ et $\Delta E_p = 220 \text{ mV}$) de PANI / (0,5) V_2O_5 et PANI / (1,0) V_2O_5 .

Dans les deux échantillons de poly (ANI-*p*BQ) / V_2O_5 , ces deux paires redox affichent des changements importants, la première paire redox se discerne à 0.51 / 0.41V et 0.58 / 0.48V ($\Delta E_p = 100\text{mV}$ et $\Delta E_p = 100\text{mV}$), et la deuxième paire redox s'ajuste à 0.73 / 0.68 V et 0.78 / 0.69 V ($\Delta E_p = 50\text{ mV}$ et $\Delta E_p = 90\text{mV}$) à partir de poly (ANI-*p*BQ) / (0,5) V_2O_5 et poly (ANI-*p*BQ) / (1,0) V_2O_5 , respectivement.

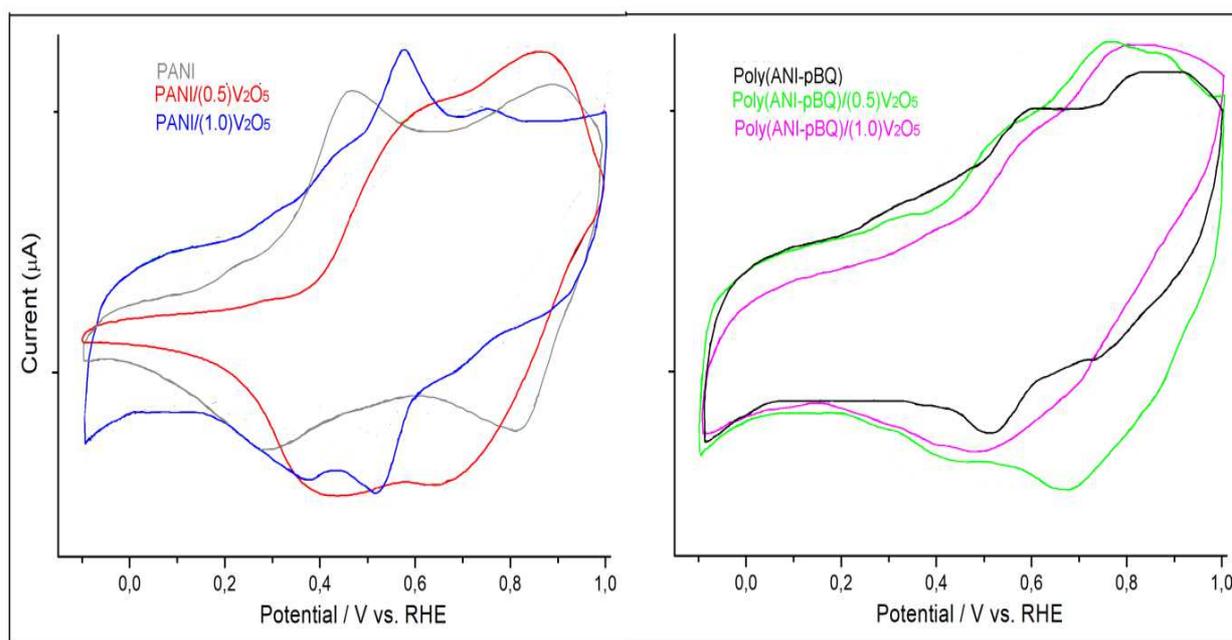


Figure III.6: Voltamogramme cyclique (CV) des matériaux PANI, poly (ANI-*p*BQ) et polymère / V_2O_5 avec différentes quantités de V_2O_5 (0,5 g et 1,0 g) à différentes vitesses de balayage de $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

III.2.9. Dispersibilité des échantillons:

La solubilité des nanocomposites dans des solvants organiques donnés est une fonction importante des matériaux. La figure III.7 montre l'aspect des différents échantillons dans le DMSO et le NMP. Comme l'indique la couleur transparente du solvant, le PANI pur n'était

généralement pas bien dispersé dans les deux solvants, tandis que les échantillons PANI / V_2O_5 ne présentaient qu'une mauvaise dispersibilité. En revanche, les nanocomposites poly (ANI-*p*BQ) et poly (ANI-*p*BQ) / V_2O_5 sont apparemment bien dispersés dans les solvants testés. La présence du *p*BQ influe et modifie les chaînes poly (ANI-*p*BQ) dispersées ou même individuelles et par conséquent réduire leurs énergie et les rendre plus compatibles avec les solvants.

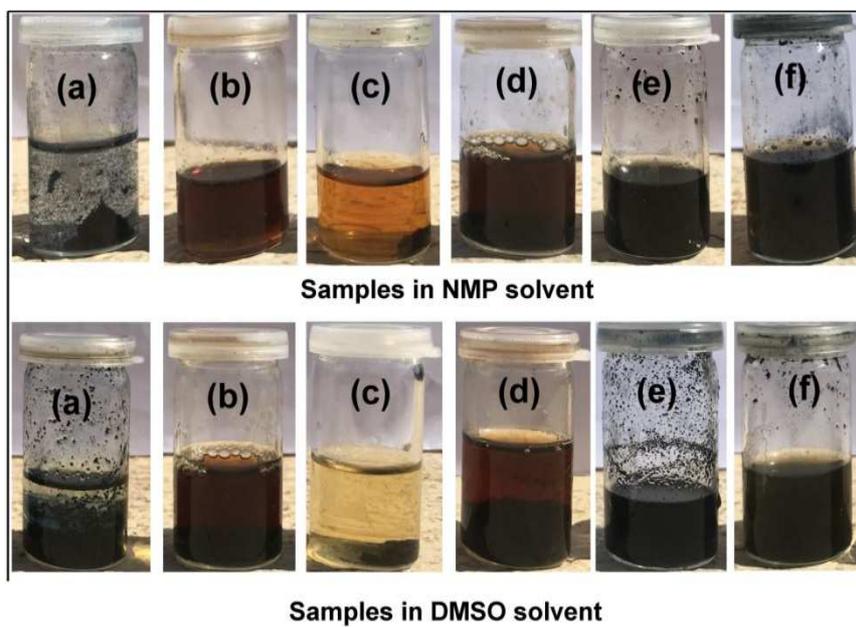


Figure III.7 : Les images photographiques obtenues après la solubilité des différents échantillons dans le DMSO et le NMP.

III.3. Conclusion :

Un matériau hybride a été synthétisé à base d'aniline et de *p*-benzoquinone avec différentes quantités de V_2O_5 (masse V_2O_5 : 0,5 g et 1,5 g) par une méthode de polymérisation chimique avec l'APS comme oxydant. Les échantillons obtenus sont caractérisés et analysés par

spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FT-IR, image de microscopie électronique à balayage (MEB), modèle DRX et spectres UV-Vis. De plus, la stabilité thermique a été étudiée par analyse ATG et la conductivité électrique a été mesurée par une technique de sonde à quatre points. Les pics du spectre FT-IR des polymères purs sont déplacés vers un nombre d'onde inférieur dans les nanocomposites en raison de l'interaction entre les nanoparticules V₂O₅ et les matrices de polymère. Le motif DRX a également confirmé la cristallinité des nanocomposites; il s'est amélioré en raison de la structure cristalline de V₂O₅ dans les échantillons. L'espacement progressé des nanoparticules a confirmé que le polymère était intercalé dans les couches de V₂O₅. Les courbes ATG ont révélé que la stabilité thermique et le comportement de cristallinité des polymères purs synthétisés sont inférieurs à ceux des nanocomposites polymère / V₂O₅, et le poly (ANI-*p*BQ) / V₂O₅ est plus stable que PANI / V₂O₅. Les images MEB ont montré qu'il existe une distribution uniforme des nanoparticules de V₂O₅ dans les matériaux hybrides. La spectroscopie d'absorption optique a été utilisée pour estimer les bandes interdites qui ont dévoilé une réduction I de la bande interdite en fonction de l'incorporation de nanocomposites V₂O₅ et polymère / V₂O₅. Le test électrochimique a indiqué une bonne réponse d'électroactivité pour tous les échantillons. Par conséquent, les avantages du polycristallin (ANI-*p*BQ) / V₂O₅ devraient trouver des applications dans les dispositifs électrochromes, les dispositifs photoélectrochimiques, les systèmes optiques non linéaires et les capteurs.

Références bibliographiques

- ¹ Sudha J.D., Pich A., Reena V.L., Sivakala S., Adler H.J.P. Water-dispersible multifunctional polyaniline-laponite-keggin iron nanocomposites through a template approach. (2011). *J. Mater Chem.* 21, 16642-16650.
- ² Ozkazanc E., Ozkazanc H. Multifunctional polyaniline/chloroplatinic acid composite material: Characterization and potential applications. (2019). *Polymer engineering and sciences* 59(1), 66-73.
- ³ Prabhu P., Iqbal S.M., Balaji A., Karthikeyan B. Experimental investigation of mechanical and machining parameters of hybrid nanoclay glass fiber-reinforced polyester composites. (2019). *Advanced Composites and Hybrid Materials* 2, 93.
- ⁴ Liras M., Barawi M., O'Shea V.A.P. Hybrid materials based on conjugated polymers and inorganic semiconductors as photocatalysts: from environmental to energy applications. (2019). *Chem. Soc. Rev.* 48, 5454-5487.
- ⁵ Hasan M., Ansari M.O., Cho M.H., Lee M. Ammonia sensing and DC electrical conductivity studies of p-toluene sulfonic acid doped cetyltrimethylammonium bromide assisted V₂O₅@polyaniline composite nanofibers. (2015). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 22, 147-152.
- ⁶ Luo Z., Wu Z., Xu X., Du M., Wang T., Jiang Y. Impact of substrate temperature on the microstructure, electrical and optical properties of sputtered nanoparticle V₂O₅ thin films *Vacuum.* (2010). 85, 145-150.

- ⁷ Beke S. A review of the growth of V₂O₅ films from 1885 to 2010. (2011). *Thin Solid Films* 519, 1761-1771.
- ⁸ Kim B.H., Kim A., Oh S.Y., Bae S.S., Yun Y.J., Yu H.Y. Energy gap modulation in V₂O₅ nanowires by gas adsorption. (2008). *Applied Physics Letters* 93, 233101-233103.
- ⁹ Arbab E.A., Mola G.T. V₂O₅ thin film deposition for application in organic solar cells (2016). *Applied Physics A*. 122, 405-412.
- ¹⁰ Mane A., Suryawanshi M., Kim J., Moholka A. Fast response of sprayed vanadium pentoxide (V₂O₅) nanorods towards nitrogen dioxide (NO₂) gas detection. (2017). *Applied Surface Science* 403, 540-550.
- ¹¹ Fisher B., Genossar J., Patlagan L., Chashka K., Reisner G. Electric-field-induced semiconductor–semiconductor transition in V₂O₅. (2015). *Applied Physics A*, 120, 435-442.
- ¹² Abd-Alghafour N., Ahmed N.M., Hassan Z., Almessiere M.A., Bououdina M., Al-Hardan N.H. High sensitivity extended gate effect transistor based on V₂O₅ nanorods. (2017). *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 28, 1364-1369.
- ¹³ Talled A., Granqvist C.G. Electrochromic vanadium-pentoxide-based films: Structural, electrochemical, and optical properties. (1995). *Journal of Applied Physics* 77, 4655-4666.
- ¹⁴ Zhai T., Liu H., Li H., Fang X., Liao M., Li L., Zhou H., Koide Y., Bando Y., Golberg D. Centimeter-Long V₂O₅ Nanowires: From Synthesis to Field-Emission, Electrochemical, Electrical Transport, and Photoconductive Properties. (2010). *Advanced Materials* 22, 2547-2552.

-
- ¹⁵ Park K.I., Song H.M., Kim Y., Mho S.I., Cho W.I., Yeo I.H. Electrochemical preparation and characterization of V_2O_5 /polyaniline composite film cathodes for Li battery. (2010). *Electrochimica Acta* . 55, 8023-8029.
- ¹⁶ Boyano I., Bengoechea M., de Meatza I., Miguel O., Cantero I., Ochoteco E., Grande H., Cantu M.L., Romero P.G.. Influence of acids in the Ppy/ V_2O_5 hybrid synthesis and performance as a cathode material. (2007). *Journal of Power Sources* 174, 1206-1211.
- ¹⁷ Li D., Huang J., Kaner R.B. Polyaniline nanofibers: a unique polymer nanostructure for versatile applications. (2009). *Acc Chem Res.* 20, 135-145.
- ¹⁸ Bhadra S., Khastgir D., Singha N.K., Lee J.H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. (2009). *Progress Polym. Sci.* 34, 783-810.
- ¹⁹ Wang G., Vivek R., Wang J.Y. Polyaniline nanoparticles: Synthesis, dispersion and biomedical applications. (2017). *Mini-Rev. Organ. Chem.* 14, 56-64.
- ²⁰ Kundua S., Satpati B., Kar T., Pradhan S.K. Microstructure characterization of hydrothermally synthesized PANI/ $V_2O_5 \cdot nH_2O$ heterojunction photocatalyst for visible light induced photodegradation of organic pollutants and non-absorbing colorless molecules. (2017). *Journal of Hazardous Materials* 339, 161-173.
- ²¹ Daikh S., Zeggai F.Z., Bellil A., Benyoucef A. Chemical polymerization, characterization and electrochemical studies of PANI/ZnO doped with hydrochloric acid and/or zinc chloride: Differences between the synthesized nanocomposites. (2018). *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 121, 78-84.

-
- ²² Bekhoukh A., Zehhaf A., Benyoucef A., Bousalem S., Belbachir M. Nanoparticules Mass Effect of ZnO on the Properties of Poly(4-Chloroaniline)/Zinc Oxide Nanocomposites. (2017). *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 27, 13-20.
- ²³ Silva C.H.B., Ferreira D.C., Ando R.A., Temperini M.L.A. Aniline-1,4-benzoquinone as a model system for the characterization of products from aniline oligomerization in low acidic media. (2012). *Chemical Physics Letters* 551, 130-133.
- ²⁴ Han C., Ye Y., Wang G., Hong W., Feng C. Selective electro-oxidation of phenol to benzoquinone/hydroquinone on polyaniline enhances capacitance and cycling stability of polyaniline electrodes. (2018). *Chemical Engineering Journal* 347, 648-659.
- ²⁵ Zhang Y., Liu J., Zhang Y., Liu J., Duan Y. Facile synthesis of hierarchical nanocomposites of aligned polyaniline nanorods on reduced graphene oxide nanosheets for microwave absorbing materials. (2017). *RSC Advances* 7, 54031-54038.
- ²⁶ Yan J., Wei T., Shao B., Fan Z., Qian W., Zhang M., Wei F. Preparation of a graphene nanosheet/polyaniline composite with high specific capacitance. (2010). *Carbon* 48, 487-493
- ²⁷ Borchert H., Shevchenko E.V., Robert A., Mekis I., Kornowski A., Grübel G., Weller H., Determination of Nanocrystal Sizes: A Comparison of TEM, SAXS and XRD Studies of Highly Monodisperse $CoPt_3$ Particles. (2005). *Langmuir* 21, 1931-1936.
- ²⁸ Scherrer P. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*. (1918). *Mathematisch-Physikalische Klasse* 2, 98.

-
- ²⁹ Bláha M., Marek F., Morávková Z., Svoboda J., Brus J., Dybal J., Prokeš J., Varga M., Stejskal J. Rôle of *p*-Benzoquinone in the Synthesis of a Conducting Polymer, Polyaniline. (2019). ACS Omega 4, 7128-7139.
- ³⁰ Kouidri F.Z., Berenguer R., Benyoucef A., Morallon E. Tailoring the properties of polyanilines/SiC nanocomposites by engineering monomer and chain substituents. (2019). Journal of Molecular Structure 1188, 121-128.
- ³¹ Paulraj R., Shankar P., Mani G.K., Nallathambi L., Rayappan J.B.B. Fabrication of PANI–ZnO nanocomposite thin film for room temperature methanol sensor. (2017). Journal of Materials Science: Materials in Electronics 28, 10799-10805.
- ³² Shi M., Zhang Y., Bai M., Li B. Facile fabrication of polyaniline with coral-like nanostructure as electrode material for supercapacitors. (2017). Synthetic Metals 233, 74-78.
- ³³ Chidembo A.T., Ozoemena K.I., Agboola B.O., Gupta V., Wildgoosed G.G., Compton R.G. Nickel(II) tetra-aminophthalocyanine modified MWCNTs as potential nanocomposite materials for the development of supercapacitors. (2010). Energy & Environmental Science 3, 228-236.

Chapitre IV

*Rôle de la p-benzoquinone sur les
nanocomposites synthétisés chimiquement par
la polyaniline avec une nanoparticule CuO*

IV.1. Introduction :

Le cuivre est un candidat attrayant, en raison de son faible coût, de son abondance, de sa forte activité antimicrobienne, de sa non-toxicité, de son activité électrochimique, de sa forte capacité anti-interférence, de sa facilité de préparation dans diverses formes de matériaux de taille nanométrique ¹. Actuellement, le cuivre a des applications potentielles dans les domaines des supraconducteurs, de la production d'hydrogène, des cellules solaires et des appareils électrochromes, et a donc suscité beaucoup d'intérêt ^{2,3,4,5,6,7,8,9}.

Parmi les oxydes métalliques, l'oxyde de cuivre a fait l'objet d'une attention considérable en raison de ses propriétés et applications uniques, en particulier de son excellente stabilité, de ses bonnes propriétés électriques ^{10,11} ayant une bande interdite directe dans la plage de 1,2–2,1 eV ^{12,13}. De plus, le CuO est un très prometteur solaire photovoltaïque ¹¹, il peut être employé tant qu'électrode positive au sein d'une microbatterie au Lithium ¹⁴. Les nanostructures CuO ont généralement une activité catalytique supérieure à celle de CuO massif à cause de sa surface spécifique ¹⁵. Ainsi, on a utilisé cette nanoparticule pour enrichir notre travail et élucider l'impact et le comportement électrochimique du *p*BQ avec de l'aniline sur la synthèse in situ polymère /CuO. Les échantillons ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), diffractomètre à rayons X (DRX), analyse thermogravimétrique (ATG) et des expériences de conductivité électrique et des essais électrochimiques par voltamétrie cyclique (CV) afin d'analyser les interactions à court terme entre les deux composants des matériaux organiques et inorganiques.

IV.2. Caractérisation des nanocomposites (polymère /CuO) :**IV.2.1. Rendement massique :**

Les valeurs de rendement sont comprises entre 19,86% et 39,04% où le rendement le plus important correspond au PANI/0.5g CuO. On remarque que plus la masse du CuO augmente, le rendement diminue et même la présence du *p*-benzoquinone influe inversement sur le rendement.

Tableau IV.1 : Rendement des nanocomposites synthétisés chimiquement par la polyaniline avec une nanoparticule CuO.

Produits	Rendement(%)
PANI/0.5g CuO	39,04
PANI/1g CuO	26,50
Poly(ANI- <i>p</i> BQ)/ 0.5g CuO	33,23
Poly(ANI- <i>p</i> BQ)/ 1g CuO	19,86

IV.2.2. Caractérisation par spectroscopie FTIR :

Les spectres FT-IR des nanoparticules CuO, PANI, poly (ANI-*p*BQ) et matériaux polymère / CuO sont présentés sur la figure IV.1.

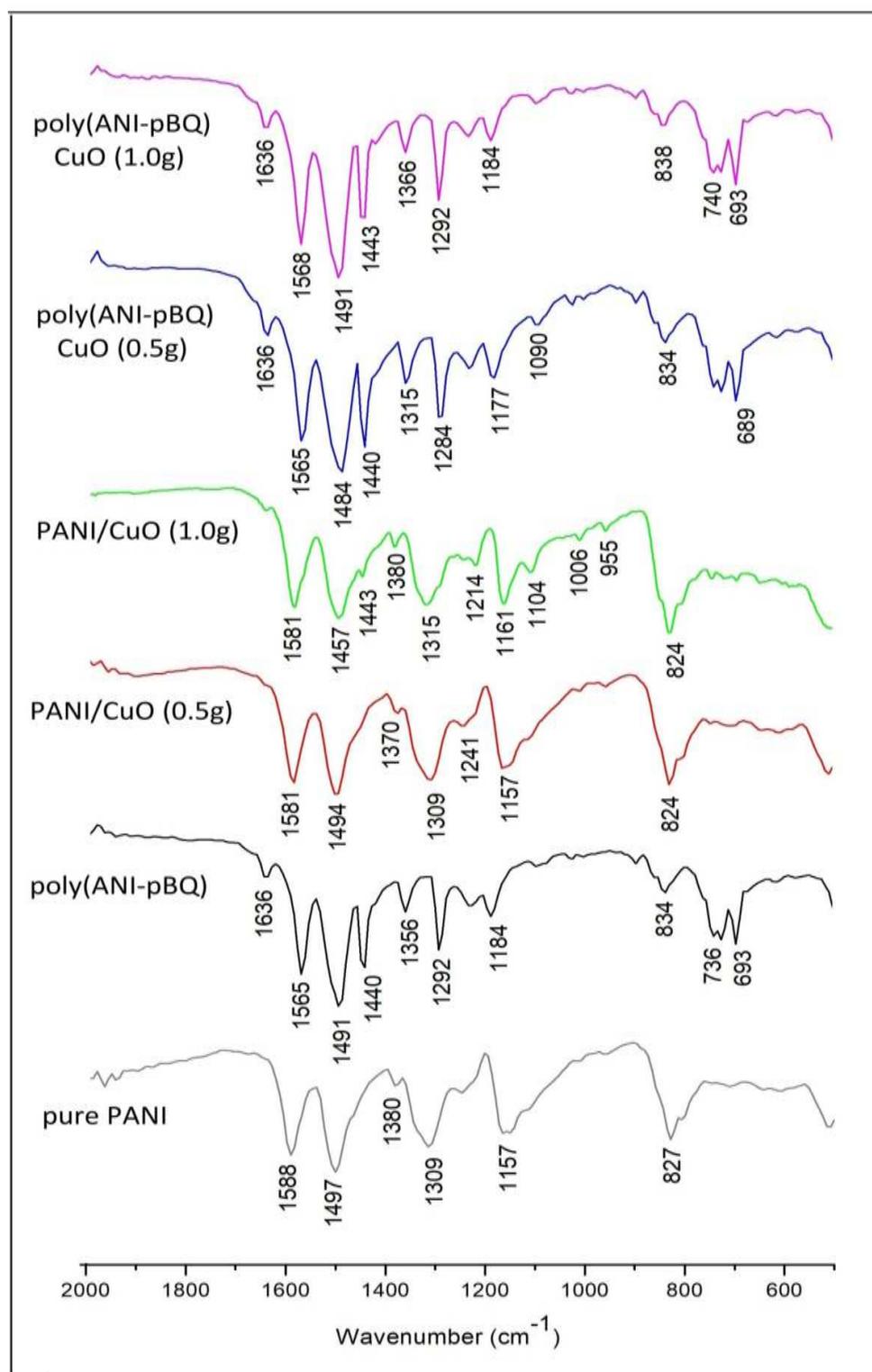


Figure IV.1: Les spectres FT-IR des nanoparticules CuO, PANI, poly(ANI-*p*BQ) et matériaux polymère / CuO avec différentes charges de nanomatériaux CuO.

Certaines bandes positionnées aux nombres d'ondes caractéristiques du poly(ANI-*p*BQ) et poly(ANI-*p*BQ) / CuO sont illustrées comme suit :

- La bande à 1636 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'étirement du C=C ;
- La bande placée autour du $1565\text{-}1568\text{ cm}^{-1}$ est relative au cycle quinoïde ;
- Les pics positionnés autour du $1491\text{-}1484\text{ cm}^{-1}$ et du $1440\text{-}1443\text{ cm}^{-1}$ sont rapportés respectivement au cycle benzénoïde et à un étirement C=C du cycle aromatique ;
- Des pics observés aux $1366\text{-}1356\text{ cm}^{-1}$ et 1315 cm^{-1} sont attribués successivement aux C–N du cycle aromatique diversement substitué et au mode d'étirement C–N^{16,17} ;
- La bande placée autour du $1292\text{-}1284\text{ cm}^{-1}$ est affecté à la vibration d'étirement C–N⁺ ou C=N⁺ dans la structure du polaron pour le groupe amine aromatique des cycles benzoïques, confirmant le dopage de PANI¹⁸ ;
- Le pic positionné autour du $1184\text{-}1177\text{ cm}^{-1}$ est dû à la vibration de flexion C-H du cycle benzénoïde¹⁹ ;
- Le pic à 1090 cm^{-1} est dû à la vibration B–NH⁺=Q, indiquant que le PANI est conducteur sous la forme du sel d'émeraldine (où B est l'unité benzénoïde et Q est l'unité quinoïde)²⁰ ;
- Les pics apparus à $834\text{-}838\text{ cm}^{-1}$, $740\text{-}736\text{ cm}^{-1}$ et $693\text{-}689\text{ cm}^{-1}$ correspondent respectivement aux vibrations de flexion hors plan C–H sur un cycle 1,4- disubstitué, à la déformation du cycle quinoïde et d'un étirement C–Cl^{16,21}.

Les pics observés à $1581\text{-}1588\text{ cm}^{-1}$; $1497\text{-}1494\text{ cm}^{-1}$ et $1157\text{-}1161\text{ cm}^{-1}$ sont attribués à l'étirement des cycles quinoïdes, à l'étirement des cycles benzénoïdes et à l'étirement du groupe iminium, respectivement. Ces pics sont caractéristiques de PANI²².

Dans les hybrides, les bandes 1636, 1565, 1440 et 1292 cm^{-1} sont aux positions des bandes dans le spectre de 2,5-dianilino-*p*-benzoquinone ²³.

Ces résultats nous a permis d'aboutir ceux-ci :

- Les déplacements des pics prouvent l'occurrence de protonation de PANI ¹⁸ ;
- La plupart des pics sont décalés vers le côté du nombre d'onde supérieur, ce qui peut-être dû à une faible force d'attraction de van der waals ²⁴;
- Une apparence d'autres pics pourrait également résulter de l'ajout du CuO dans le nanocomposite.
- Le spectre enrichi en pics révèle la présence du CuO et le *p*BQ.

IV.2.3. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX):

La figure IV.2 montre les modèles DRX de nanoparticules CuO, PANI, poly (ANI-*p*BQ) et matériaux polymère / CuO avec différentes charges de nanomatériaux CuO.

Le PANI présente un pic pointu centré autour de $2\theta = 24.85^\circ$, l'intensité des pics PANI augmente progressivement avec l'ajout de poids de nanoparticules de CuO, ce qui confirme l'augmentation de cristallinité de cet échantillon.

Dans le cas du poly (ANI-*p*BQ), le pic à $2\theta = 26.54^\circ$ indique clairement une structure amorphe, qui peut être attribuée à la périodicité perpendiculaire à la chaîne polymère. D'autres pics obtenus pour le poly (ANI-*p*BQ)/CuO (1g) sont relativement forts et indiquent la nature amorphe du composite confirmant l'incorporation de CuO sur la surface du polymère, en plus la présence de pics précis indiquait la nature nanocristalline de CuO ²⁵. En outre l'influence du *p*BQ était plus fiable sur le composite et cela signale la formation du nanocomposite dans l'échantillon synthétisé.

Enfin, en comparant les modèles DRX des matériaux hybrides avec des nanoparticules et des polymères CuO, il démontre l'existence des deux composants dans les nanocomposites.

L'estimation de la distance de cristallinité interplanaire (d) et de la taille du cristal (D) basée sur l'élargissement des pics de rayons X peut être calculée en utilisant respectivement la loi de Bragg et la formule de Debye-Scherrer (éq. 1) et (éq. 2) ^{26,27}.

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

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \dots\dots\dots \text{Eq(2)}$$

Où: d la distance entre deux plans cristallographiques ; D la taille des cristallites (nm); k le facteur de forme sans dimension (0,9); λ la longueur d'onde du rayonnement X (0,154 nm); β la largeur à la moitié de l'intensité maximale (FWHM) du pic de diffraction (mesurée en radians) et θ l'angle de Bragg (deg).

Les valeurs calculées à partir des profils de diffraction simulés des nanoparticules CuO, PANI, poly (ANI-*p*BQ) et matériaux polymère / CuO sont collectées dans le tableau IV.2 (annexe).

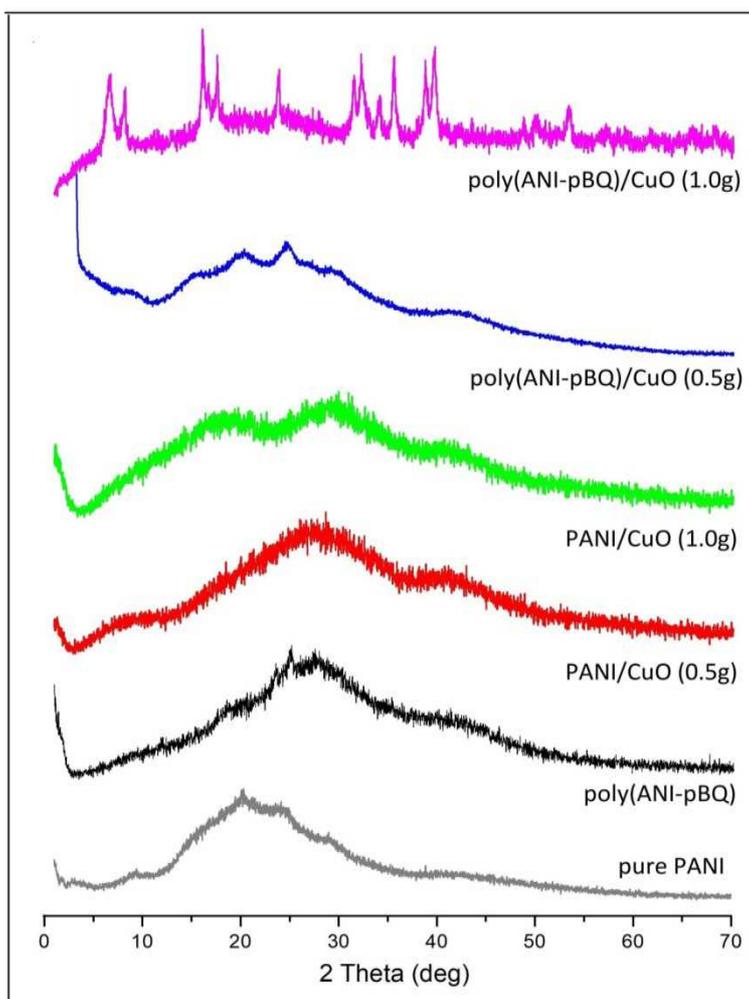


Figure IV.2 : Diagrammes de diffraction DRX de nanoparticules CuO, PANI, poly (ANI-*p*BQ) et matériaux polymère / CuO avec différentes charges de nanomatériaux CuO.

III.2.4. Caractérisation par spectroscopie UV-vis et propriétés optiques :

Les spectres d'absorption UV-Vis des matériaux PANI, poly (ANI-*p*BQ), PANI/CuO et poly (ANI-*p*BQ) avec différentes charges de nanomatériaux CuO dispersés dans une solution DMSO sont représentés sur la figure IV.3. Deux pics d'absorption apparaissent distinctement à 317-382 nm et à 450-623 nm, les deux transitions sont attribuées au type π - π^* des cycles benzénoïdes et au groupe quinone-imine^{23,28}.

Selon les spectres PANI et PANI/CuO (0,5 et 1g), l'incorporation de CuO diminue la valeur de longueur d'onde, c'est à dire que les deux pics d'absorption sont décalés vers des valeurs positives décroissantes avec la présence du CuO. Pour les bandes d'absorption des nanocomposites poly (ANI-*p*BQ et poly (ANI-*p*BQ)/CuO, nous avons observés que le premier pic croît avec la présence de CuO et le cas contraire pour le deuxième pic.

En comparaison avec les polymères purs et les composites, on distingue que la présence du *p*BQ influe positivement et proportionnellement sur l'intensité des bandes d'absorption. On remarque selon le tableau IV.3 (annexe) que la valeur du gap diminue avec l'ajout du CuO et le *p*BQ. Concernant la conductivité électrique, ce paramètre croît avec l'incorporation du CuO et l'ajout du *p*BQ le fait augmenter de plus en plus.

La conductivité améliorée est une signature de l'étendue plus élevée de la conjugaison π et de l'arrangement plus ordonné des segments de polymère dans le nanocomposite et par conséquent, cette mesure montre que la constitution de la chaîne moléculaire de poly (ANI-*p*BQ)/CuO est le vecteur le plus important que du nanocomposite PANI/CuO ²⁹.

A partir d'une analyse des spectres d'absorption et en utilisant la relation (éq. 3) ³⁰, il est possible d'évaluer l'énergie de bande interdite optique des échantillons synthétisés.

$$E_g = \frac{h.c}{\lambda_{onset}} \dots\dots\dots \mathbf{Eq(3)}$$

Où: E_g l'énergie de bande interdite; h la constante de Planck; c la vitesse de la lumière et λ_{onset} la valeur de départ du spectre d'adsorption pour la 2^{ème} bande dans la région des grandes longueurs d'onde. Les valeurs E_g ont été démontrées dans le tableau IV.3(annexe). Le décalage des bandes d'absorption correspond à la diminution de la bande interdite dans tous

les échantillons de nanocomposites, et en particulier dans le cas de matériaux hybrides de poly (ANI-*p*BQ) avec des nanoparticules CuO.

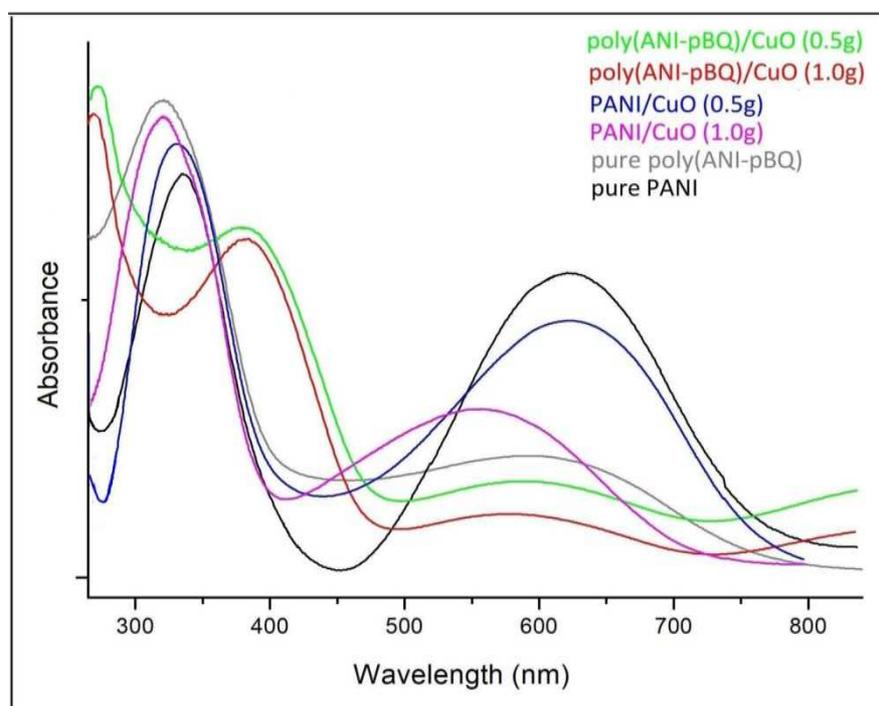


Figure IV.3 : Spectres d'absorption UV-Vis des matériaux PANI, poly (ANI-*p*BQ) et polymère / CuO avec différentes charges de nanomatériaux CuO dispersés dans une solution DMSO.

III.2.5. Caractérisation par analyse thermogravimétrique :

La stabilité thermique des polymères et de ses matériaux hybrides jusqu'à 800 ° C a été évaluée par l'analyse TG. Le TGA des nanoparticules CuO, PANI, poly (ANI-*p*BQ) et polymère / CuO avec différentes charges de nanomatériaux CuO sont représentés sur la figure IV.4. Selon le diagramme, on distingue que la dégradation de la structure des matériaux hybrides nécessitent une haute température par rapport aux polymères purs.

La courbe TGA présente une perte de poids croissante selon cet ordre : poly(ANI-*p*BQ), PANI pur, PANI/0,5g CuO, poly(ANI-*p*BQ)/0,5g CuO, poly(ANI-*p*BQ)/1g CuO et PANI/1g CuO.

Le PANI/CuO (1g) a montré des pertes de poids marquées dans trois régions de température. La stabilité thermique du PANI/1g CuO et poly(ANI-*p*BQ)/(0,5g et 1g) CuO, est supérieure à celles du poly(ANI-*p*BQ), PANI pur, PANI/0,5g CuO, ce qui augmente la température de décomposition. Cet accroissement peut être attribué à l'incorporation du CuO dans les chaînes polymères.

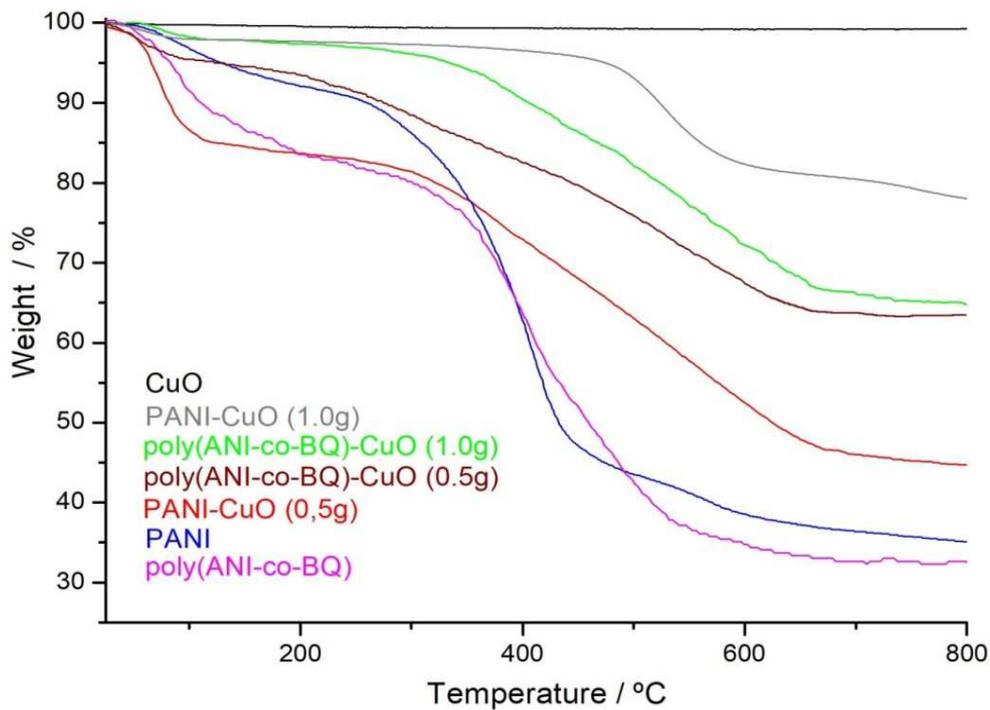


Figure IV.4: Analyse thermogravimétrique des nanoparticules CuO, PANI, poly (ANI-*p*BQ) et polymère / CuO avec différentes charges de nanomatériaux CuO.

IV.2.6. Conductivité électrique:

Le tableau IV.3 (annexe) montre la conductivité électrique des nanoparticules CuO, PANI, poly (ANI-*p*BQ) et des matériaux polymère / CuO avec différentes charges de nanomatériaux CuO. La conductivité du PANI est de $0,484 \text{ S.cm}^{-1}$. Cependant, les nanocomposites PANI / CuO montrent un comportement métallique dans lequel la conductivité accroît avec l'augmentation de la quantité de CuO ajoutée et le même cas pour le poly (ANI-*p*BQ), sa valeur de conductivité électrique est $0,752 \text{ S.cm}^{-1}$ et avec l'augmentation de la teneur en CuO, cette teneur augmente aussi ce qui suggère l'interaction entre le poly (ANI-*p*BQ) et les nanoparticules. De plus, ces résultats soutiennent d'autres résultats de caractérisation tels que les données DRX, TGA, UV-Vis et FT-IR où ils prouvent la théorie de la formation de liaisons entre les nanoparticules CuO et la matrice des polymères.

IV.2.7. Essais électrochimiques:

La figure IV.5 montre le voltamogramme cyclique (CV) de matériaux PANI, poly (ANI-*p*BQ) et polymère / CuO avec différentes quantités de CuO (0,5 g et 1,0 g) à différentes vitesses de balayage de 50 mV.s^{-1} .

Selon le CV de PANI et PANI/CuO, on observe comme suit : la première paire redox de deux nanocomposites PANI/CuO (0,5 et 1g) désigne un déplacement instable et faible par rapport à PANI. En revanche, la seconde paire redox du PANI/CuO (1g) s'est déplacée vers une direction de potentiels plus élevée car l'atome d'azote de PANI réduit avec des propriétés donneuses d'électrons et améliore le transport de charge de nanocomposite PANI/CuO (1g).

La première paire redox est trouvée à 0,40/0,28V et 0,55/0,41V ($\Delta E_{p1} = 120\text{mV}$ et $\Delta E_{p2} = 140\text{mV}$) tandis que celles de la deuxième paire redox est acquies à 0,76/0,66V et 0,95/0,89V ($\Delta E_{p1} = 710\text{mV}$ et $\Delta E_{p2} = 920\text{mV}$) du PANI/0,5g CuO et PANI/1g CuO.

Dans les deux échantillons de poly(ANI-*p*BQ) / CuO, les deux paires redox sont déplacées vers le potentiel positif plus bas par rapport à la poly(ANI-*p*BQ), parce que (= N-) oxydé de poly(ANI-*p*BQ) pourrait produire une paire pour π -conjuguée avec une chaîne polymère conductrice ³¹. La première paire redox est trouvée à 0.33 / 0.27V et 0.39 / 0.28V ($\Delta E_p = 60\text{mV}$ et $\Delta E_p = 100\text{mV}$), et la deuxième paire redox est aboutie à 0.51/ 0.45 V et 0.50 / 0.48 V ($\Delta E_{p1} = 60\text{ mV}$ et $\Delta E_{p2} = 30\text{mV}$) à partir de poly (ANI-*p*BQ) / (0.5g) CuO et poly (ANI-*p*BQ) / (1g) CuO , respectivement.

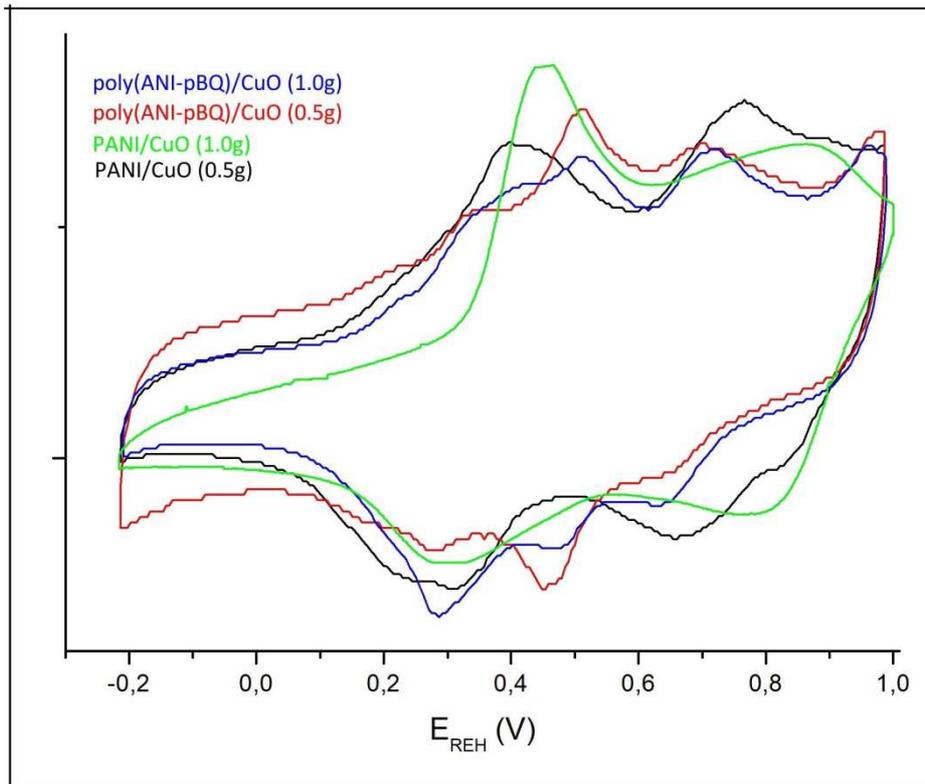


Figure IV.5: Voltamogramme cyclique (CV) de matériaux PANI, poly (ANI-*p*BQ) et polymère / CuO avec différentes quantités de CuO (0,5 g et 1,0 g) à différentes vitesses de balayage de 50 mV.s⁻¹.

IV.3. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à synthétiser nos composites par polymérisation in-situ à base d'aniline et de *p*-benzoquinone avec différentes quantités de CuO (masse CuO: 0,5 g et 1g). Les échantillons obtenus sont caractérisés et analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FT-IR, diffraction DRX, spectroscopie UV-Vis, analyse ATG, la mesure de la conductivité électrique et à la fin le test électrochimique. Les pics du spectre FT-IR ont démontrés l'interaction du *p*-benzoquinone sur l'aniline et entre

les nanoparticules CuO et les matrices de polymère. Le DRX a également confirmé la cristallinité des nanocomposites; ce composite est amélioré en raison de la structure cristalline de CuO dans les échantillons. Les courbes ATG ont révélé que la stabilité thermique et le comportement de cristallinité des polymères purs synthétisés étaient inférieurs à ceux des nanocomposites polymère / CuO, et ce poly (ANI-*p*BQ) / CuO est plus stable que PANI / CuO. La spectroscopie d'absorption optique a été utilisée pour estimer les bandes interdites qui ont montré une réduction I de la bande interdite en fonction de l'incorporation de nanocomposites CuO et polymère / CuO. Le test électrochimique indique une bonne réponse d'électroactivité pour tous les échantillons. D'après tous ces résultats aboutis, on conclue que ces données se complètent entre eux et ils prouvent la théorie de la formation de liaisons entre les nanoparticules CuO et la matrice des polymères.

Références bibliographiques

- ¹ Yu Ma., Dongyu Zhao., Yongheng Chen., Jing Huang., Zhixin Zhang., Xiwen Zhang., Bin Zhang. A novel core shell polyaniline/grapheme oxide/copper nanocomposite for high performance and low cost supercapacitors . (2018). Slovak Academy of Sciences.
- ² Martinez-Lombardia E., Gonzalez-Garcia Y., Lapeire L et al. Scanning electrochemical microscopy to study the effect of crystallographic orientation on the electrochemical activity of pure copper. (2014). *Electrochim Acta*. 116,89–96.
- ³ Al-Saleh MH., Gelves GA., Sundararaj U. Copper nanowire/polystyrene nanocomposites: lower percolation threshold and higher EMI shielding. (2011). *Compos A Appl Sci Manuf*. 42(1),92–97.
- ⁴ Dobrovolný K., Ulbrich P., Bartůněk V. Synthesis of ultrafine metallic copper nanocubes using ethanol-ionic liquid approach. (2016). *J Cluster Sci*. 27(6), 1843–1847.
- ⁵ Wu L., Hao L., Pang B et al . MnO₂ nanoflowers and polyaniline nanoribbons grown on hybrid graphene/Ni 3D scaffolds by in situ electrochemical techniques for high-performance asymmetric supercapacitors. (2017). *J Mater Chem A*. 5(9),4629–4637.
- ⁶ Wu J., Lauter V., Ambaye H., He X., Božović I. Search for ferromagnetic order in over doped copper-oxide superconductors. (2017). *Sci Rep*.
- ⁷ Liu X., Cui S., Sun Z et al . Robust and highly active copper-based electrocatalyst for hydrogen production at low over potential in neutral water. (2015). *Chem Commun*. 51(65),12954–12957.
- ⁸ Mousavi-Kamazani M., Zarghami Z., Salavati-Niasari M. Facile and novel chemical synthesis, characterization, and formation mechanism of copper sulfide (Cu₂S, Cu₂S/CuS, CuS) nanostructures for increasing the efficiency of solar cells. (2016). *J Phys Chem C*. 120(4), 2096–2108.

-
- ⁹ Reddy BN., Pathania A., Rana S et al . Plasmonic and conductive Cu fibers in poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/Cu hybrid films: enhanced electroactivity and electrochromism. (2014). Sol Energy Mater Sol Cells 121,69–79.
- ¹⁰ M. Vaseem., A. Umar., S.H. Kim., Y.B Hahn. (2008). J. Phys. Chem. 112, 5729–5734.
- ¹¹ D. Chauhan., V. Satsangi., S. Dass., R. Shrivastav. (2006). Bull. Mater. Sci. 29, 709–725.
- ¹² A.H. Jayatissa., K. Guo., A.C. Jayasuriya. (2009). Appl. Surf. Sci. 255, 9474–9483.
- ¹³ A. Ogwu., T. Darma., E. Bouquerel. (2007). J. Achiev. Mater. Manufact. Eng. 24, 172–179.
- ¹⁴ Kerour. A. Synthèse écologique des nanoparticules des oxydes de cuivre et application photocatalytique. Université des Frères Mentouri (Constantine 1). Thèse de doctorat. (2018).
- ¹⁵ K. Zhou., R. Wang., B. Xu., Y. Li. (2006). Nanotech. 17, 3939–3982.
- ¹⁶ Silva CH.B., Ferreira D.C., Ando R.A., Temperini M.L.A. Aniline-1,4-benzoquinone as a model system for the characterization of products from aniline oligomerization in low acidic media. (2012). Chemical Physics Letters 551, 130-133.
- ¹⁷ Han C., Ye Y., Wang G., Hong W., Feng C. Selective electro-oxidation of phenol to benzoquinone/hydroquinone on polyaniline enhances capacitance and cycling stability of polyaniline. (2018). electrodes Chemical Engineering Journal 347, 648-659.
- ¹⁸ H Chamroukhi ., Z Ben Hamed ., A. Telfah ., M. Bassou ., A. Zeinert ., R. Hergenröder ., H. Bouchriha. Optical and structural properties enhancement of hybrid nanocomposites thin films based on polyaniline doped with Zinc Oxide embedded in bimodal mesoporous silica (ZnO@SiOX) nanoparticles. (2018). Optical Materials 84 703–713.
- ¹⁹ G Ćirić-Marjanović ., M Trchová ., J. Stejskal . The chemical oxidative polymerization of aniline in water: Raman spectroscopy. (2008). J. Raman Spectrosc. 39, 1375–1387.

-
- ²⁰ Arpana C Bhangé ., Upendra Mahatme ., Swati Thakre ., Ganesh Tidke ., Raju Utane. Study on Ultraviolet Absorbing PANI/CuO Micro Ribbons. (2015). International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering Volume 5, Issue 2.
- ²¹ G Ćirić-Marjanović ., M Trchová ., J. Stejskal . The chemical oxidative polymerization of aniline in water: Raman spectroscopy. (2008). J. Raman Spectrosc. 39, 1375–1387.
- ²² E.N. Konyushenko., J. Stejskal., M. Trchová., J. Prokeš. Suspension polymerization of aniline hydrochloride in non-aqueous media. (2011). Polym. Int. 60, 794–797.
- ²³ M. Bláha ., F. Marek ., Z. Morávková ., J. Svoboda ., J. Brus ., J. Dybal ., J. Prokeš ., M. Varga ., J. Stejskal. Rôle of *p*-Benzoquinone in the Synthesis of a Conducting Polymer, Polyaniline. (2019). American Chemical Society Omega 4, 7128–7139.
- ²⁴ B. Thakur., C.A. Amarnath., S.N. Sawant. Pectin coated polyaniline nanoparticles for an amperometric glucose biosensor. (2014). RSC Advances 4, 40917-40923. 25
- ²⁶ Borchert H., Shevchenko E.V., Robert A., Mekis I., Kornowski A., Grübel G., Weller H., Determination of Nanocrystal Sizes: A Comparison of TEM, SAXS and XRD Studies of Highly Monodisperse CoPt₃ Particles. (2005). Langmuir 21, 1931-1936.
- ²⁷ Scherrer P., Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. (1918). Mathematisch-Physikalische Klasse. 2, 98.
- ²⁸ Kouidri F.Z., Berenguer R., Benyoucef A., Morallon E. Tailoring the properties of polyanilines/SiC nanocomposites by engineering monomer and chain substituents. (2019). Journal of Molecular Structure 1188, 121-128.

²⁹ A M. Sajimol Augustine., P.P. Jeeju., S.J. Varma., P.A. Francis Xavier., S. Jayalekshmi. Enhanced photoluminescence in transparent thin films of polyaniline-zinc oxide nanocomposite prepared from oleic acid modified zinc oxide nanoparticles. (2014). *Thin Solid Films* 33335, S0040-6090(14)00375-7

³⁰ Paulraj R., Shankar P., Mani G.K., Nallathambi L., Rayappan J.B.B. Fabrication of PANI–ZnO nanocomposite thin film for room temperature methanol sensor. (2017). *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 28, 10799-10805.

Chapitre V

*Rôle de la p-benzoquinone sur les
nanocomposites synthétisés chimiquement par
la polyaniline avec une nanoparticule ZnO*

V.1. Introduction :

Au cours des dernières décennies, l'oxyde de zinc (ZnO) est devenu extrêmement populaire en science des matériaux en raison de ses propriétés multifonctionnelles, de son faible coût et de sa grande polyvalence d'utilisation dans divers domaines de recherche et applications. L'intérêt scientifique s'est accompagné d'une croissance considérable du marché du ZnO dans l'industrie, dans des secteurs tels que le caoutchouc, les matériaux céramiques^{1,2} les peintures^{3,4}, les emballages alimentaires⁵, les cosmétiques et les produits pharmaceutiques^{6,7}, tout en étant très utilisé pour les appareils électroniques⁸. De plus, le ZnO est reconnu comme un matériau bio-sûr et son utilisation dans les produits cosmétiques est approuvée par la Food and Drug Administration (FDA), qui est certainement un moteur de la croissance du marché du ZnO. Il devient d'autant plus intéressant sous forme nanostructurée permettant la réalisation de nouveaux nanomatériaux et nanodispositifs avec des propriétés chimiques et physiques spéciales⁹. L'une des principales caractéristiques des nanoparticules de ZnO est sa taille. Il est considéré comme une bonne propriété pour les biocapteurs médicaux si la taille des nanoparticules de ZnO est comprise entre 10 et 100 nm¹⁰. Les principaux domaines d'application du ZnO nanostructuré vont de l'électronique (avec une référence particulière aux applications flexibles) aux énergies renouvelables et aux batteries, aux matériaux de construction, aux catalyseurs et, surtout, à la durabilité et aux applications biomédicales. En fait, l'utilisation du ZnO nanostructuré est en forte augmentation dans les secteurs biomédical et de la santé, permettant diverses applications, notamment les matériaux antibactériens¹¹, les échafaudages d'ingénierie tissulaire¹², la cicatrisation des plaies¹³, l'administration de médicaments¹⁴.

Les nanostructures de ZnO en tant que sites actifs présentent un potentiel de biocapteur important. En effet, elles ont des morphologies avec de grandes surfaces, permettant la

fabrication d'appareils avec des structures diverses et présentent une cristallinité élevée créant des tunnels de conduction électronique directe entre les sites enzymatiques et les surfaces des électrodes ¹⁵.

Les caractéristiques distinctives du ZnO, telles qu'un bon transport électrique, une large bande interdite et une énergie de liaison exciton élevée de 3,37 eV et 60 meV respectivement, ont montré leur potentiel en tant que nouveau matériau pour les applications de biodétection ^{16,17}. La large bande interdite a la capacité de soutenir de grands champs électriques, ce qui permet une tension de claquage élevée et un semi-conducteur stable dans la région visible ¹⁸.

Dans notre travail, on a étudié l'impact et le comportement électrochimique du *p*BQ avec de l'aniline sur la synthèse in situ polymère /ZnO. Les échantillons ont été caractérisés par spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), diffractomètre à rayons X (DRX) et des expériences de conductivité électrique et des essais électrochimiques par voltamétrie cyclique (CV) afin d'analyser les interactions à court terme entre les deux composants des matériaux organiques et inorganiques.

V.2. Caractérisation des nanocomposites (polymère /ZnO) :

V.2.1. Rendement massique :

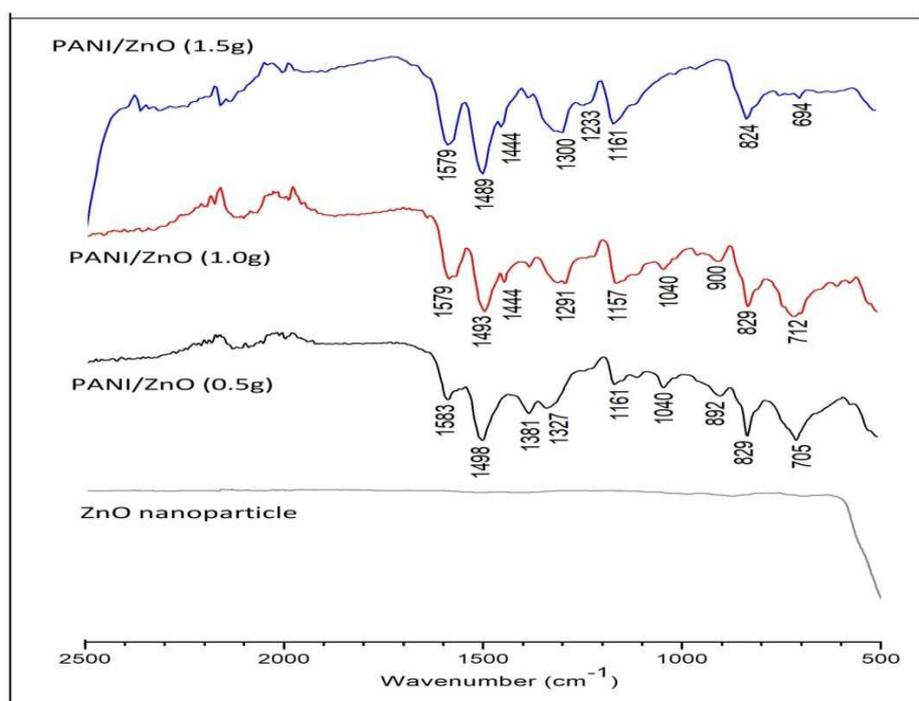
Les valeurs de rendement sont comprises entre 12,22% et 42,70% où le rendement le plus important correspond au Poly(ANI-*p*BQ)/ 0,5g ZnO. On remarque que plus la masse du ZnO augmente le rendement diminue et même la présence du *p*-benzoquinone influe inversement sur le rendement exempt entre le PANI/0,5g ZnO et Poly(ANI-*p*BQ)/ 0,5g ZnO, le *p*BQ agit proportionnellement sur le rendement.

Tableau V.1 : Rendement des nanocomposites synthétisés chimiquement par la polyaniline avec une nanoparticule ZnO.

Produits	Rendement(%)
PANI/0,5g ZnO	36,10
PANI/1g ZnO	26,90
PANI/1,5g ZnO	20,53
Poly(ANI- <i>p</i> BQ)/ 0,5g ZnO	42,70
Poly(ANI- <i>p</i> BQ)/ 1g ZnO	25,21
Poly(ANI- <i>p</i> BQ)/ 1,5g ZnO	12,22

V.2.2. Caractérisation par spectroscopie FTIR:

Les spectres FT-IR des échantillons ZnO, PANI, poly (ANI-*p*BQ) et matériaux polymère / ZnO sont montrés dans la figure V.1.



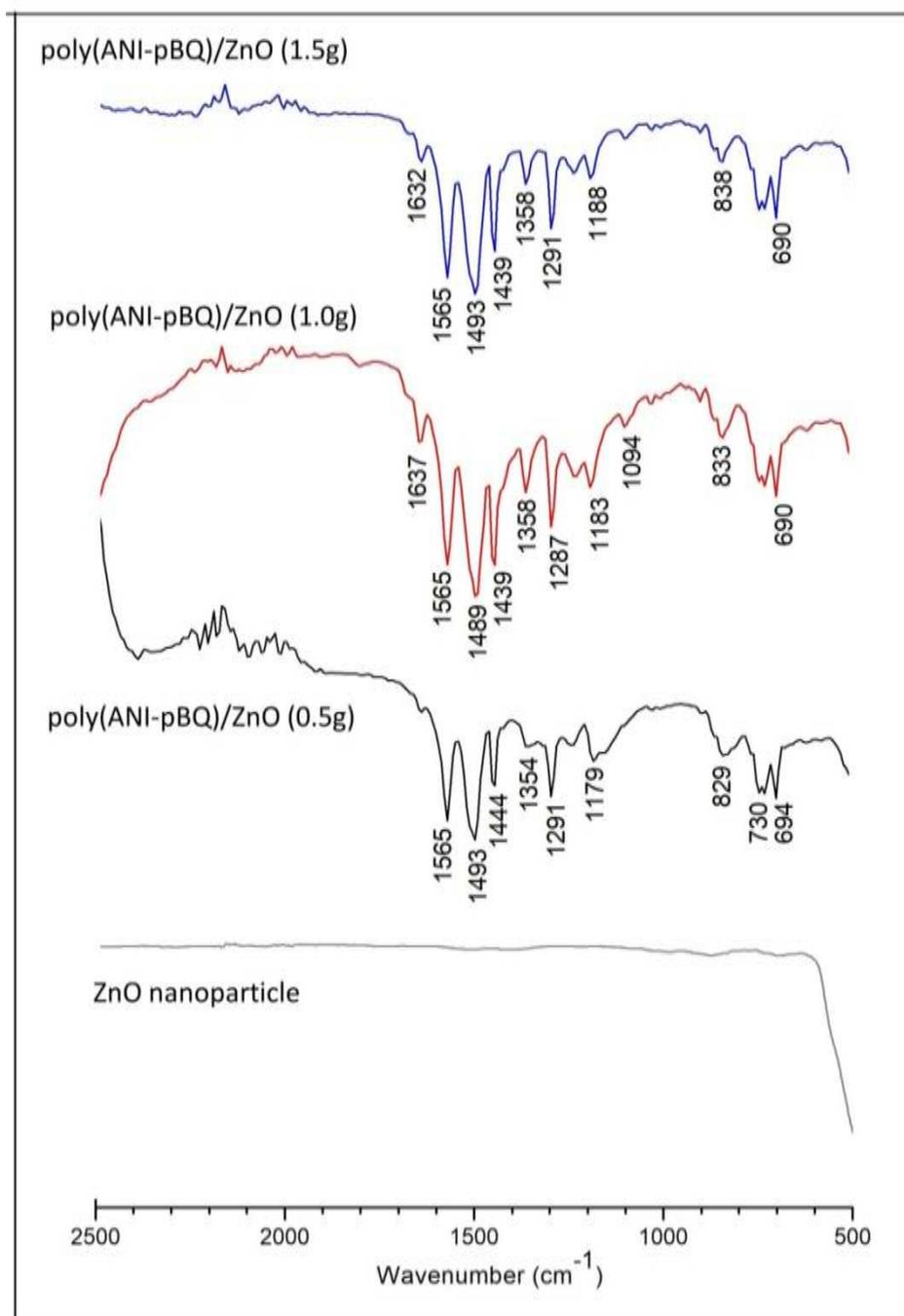


Figure V.1: Les spectres FT-IR des nanoparticules ZnO, PANI, poly (ANI-*p*BQ) et matériaux polymère / ZnO avec différentes charges de nanomatériaux ZnO.

Les bandes du spectre du PANI/ZnO (0,5g ;1g ;1,5g) positionnées et attribuées sont illustrées comme suivant :

- 1579-1583 cm^{-1} → étirement C=C du cycle quinoïde ;
- 1489-1493 cm^{-1} → au cycle benzénoïde ;
- 1444-1381 cm^{-1} → étirement C=C du cycle aromatique ;
- 1300-1291 cm^{-1} → vibration d'étirement C–N⁺ ou C=N⁺ ;
- 1233 cm^{-1} → au mode d'étirement C–N du cycle benzénoïde ;
- 1157-1161 cm^{-1} → vibration de flexion C–H du cycle benzénoïde ;
- 1040-900-892 cm^{-1} → vibration de liaison C–H hors plan ;
- 824-829 cm^{-1} → vibration de flexion hors plan C–H sur un cycle 1,4- disubstitué ;
- 712-694 cm^{-1} → étirement C–Cl.

Les bandes du spectre du poly(ANI-*p*BQ)/ZnO (0,5g ;1g ;1,5g) sont éclaircies comme suit :

- 1637-1632 cm^{-1} → vibration d'étirement du C=O ;
- 1565 cm^{-1} → au cycle quinoïde ;
- 1489-1493 cm^{-1} → au cycle benzénoïde ;
- 1439-1444 cm^{-1} → étirement C=C du cycle aromatique ;
- 1354-1358 cm^{-1} → C–N du cycle aromatique diversement substitué^{19,20} ;
- 1287-1291 cm^{-1} → vibration d'étirement C–N⁺ ou C=N⁺ dans la structure du polaron pour le groupe amine aromatique des cycles benzoïques, confirmant le dopage de PANI²¹ ;
- 1179-1183 cm^{-1} → vibration de flexion C–H du cycle benzénoïde²² ;
- 1090 cm^{-1} → vibration B–NH⁺=Q, indiquant que le PANI est conducteur sous la forme du sel d'émeraldine (où B est l'unité benzénoïde et Q est l'unité quinoïde)²³ ;

- 823-838 cm^{-1} → vibration de flexion hors plan C–H sur un cycle 1,4- disubstitué ¹⁹;
- 690-694 cm^{-1} → étirement C–Cl ²².

Dans le spectre du PANI/ZnO, la plupart des pics sont décalés vers le côté du nombre d'onde inférieur, ceci est dû à une forte force d'attraction de van der waals ²⁴, en outre plus ZnO augmente, l'intensité des pics affaiblit.

Dans le spectre du poly(ANI-*p*BQ)/ZnO, le décalage vers le nombre d'onde supérieur est dû à une faible force d'attraction de van der waals, en outre plus ZnO augmente, d'autres pics réapparus.

Ces conséquences nous a autorisé de déduire que :

- Le décalage est dû à l'incorporation de nanoparticule ZnO dans la matrice ;
- Selon le spectre du poly(ANI-*p*BQ)/ZnO, un enrichissement en pics avec l'augmentation en teneur de ZnO et la présence du *p*BQ indiquent l'état d'oxydation réduit des chaînes PANI ²⁵.

V.2.3. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX):

La figure V.2 montre les modèles DRX de nanoparticules ZnO, PANI, poly (ANI-*p*BQ) et matériaux polymère / ZnO avec différentes charges de nanomatériaux ZnO.

Le modèle DRX des nanoparticules ZnO montre des pics de diffraction correspondant aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103) et (112), indiquant la structure hexagonale de ZnO dans le cadre JCPDS n° 36-1451 ^{26,27}. L'élargissement des pics DRX dévoile l'incorporation de nanoparticule dans l'échantillon. Les pics obtenus pour le ZnO ont été très pointu et bien définie, ce qui désigne la structure cristalline bien développée.

Le PANI présente un pic pointu centré autour de $2\theta = 24.85^\circ$ correspondant au plan (200) ²⁸. D'après le spectre PANI/ZnO, l'intensité des pics PANI augmente progressivement avec l'ajout de poids de nanoparticules de ZnO (ce qui confirme l'augmentation de cristallinité de cet échantillon. Tous les pics des nanocomposites PANI/ZnO décalent légèrement aux valeurs supérieures de 2θ .

Le diagramme DRX du poly(ANI-*p*BQ) montre un large pic à $2\theta = 26.39^\circ$ et signale clairement une structure amorphe, qui peut être attribuée à la périodicité perpendiculaire à la chaîne polymère. Dans les composites poly(ANI-*p*BQ) / (0,5g) ZnO ; poly(ANI-*p*BQ) / (1g) ZnO et poly(ANI-*p*BQ) / (1,5g) ZnO, les pics cristallins sont bien définis et leurs valeurs de diffraction sont citées respectivement ($4^\circ, 6^\circ, 27^\circ, 32^\circ, 39^\circ$); ($4^\circ, 6^\circ, 30^\circ, 34^\circ, 36^\circ, 46^\circ, 55^\circ, 62^\circ, 67^\circ$) ; ($4^\circ, 6^\circ, 7^\circ, 31^\circ, 33^\circ, 35^\circ$).

Tous ces résultats esquissent que la cristallinité des nanocomposites synthétisés est trop élevée et confirment qu'il existe une forte interaction entre tout les composants du nanocomposite.

L'estimation de la distance de cristallinité interplanaire (d) et de la taille du cristal (D) basée sur l'élargissement des pics de rayons X peut être calculée en utilisant respectivement la loi de Bragg et la formule de Debye-Scherrer (éq. 1) et (éq. 2) ^{29,30}.

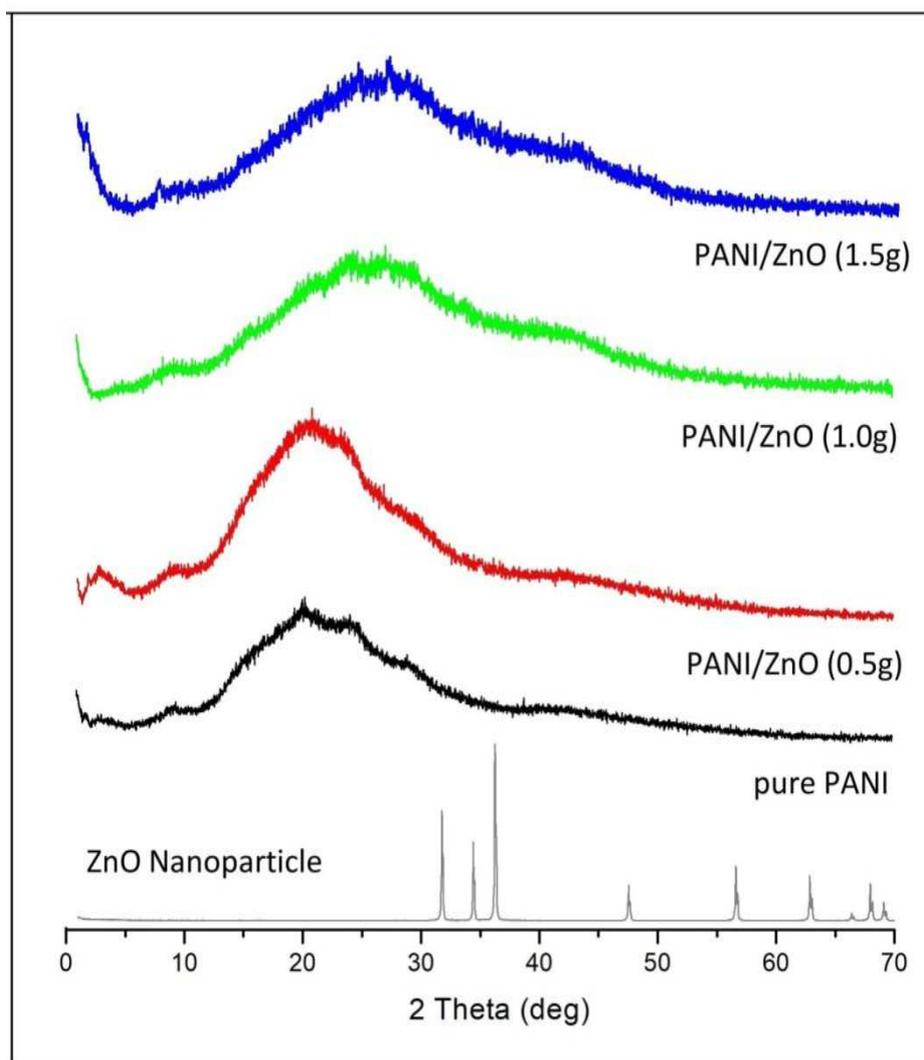
$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \dots\dots\dots \text{Eq(1)}$$

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \dots\dots\dots \text{Eq(2)}$$

Où: d la distance entre deux plans cristallographiques ; D la taille des cristallites (nm); k le facteur de forme sans dimension (0,9); λ la longueur d'onde du rayonnement X (0,154 nm); β

la largeur à la moitié de l'intensité maximale (FWHM) du pic de diffraction (mesurée en radians) et θ l'angle de Bragg (deg).

Les valeurs calculées à partir des profils de diffraction simulés des nanoparticules ZnO, PANI, poly (ANI-*p*BQ) et matériaux polymère / ZnO sont collectées dans le tableau V.2 (annexe).



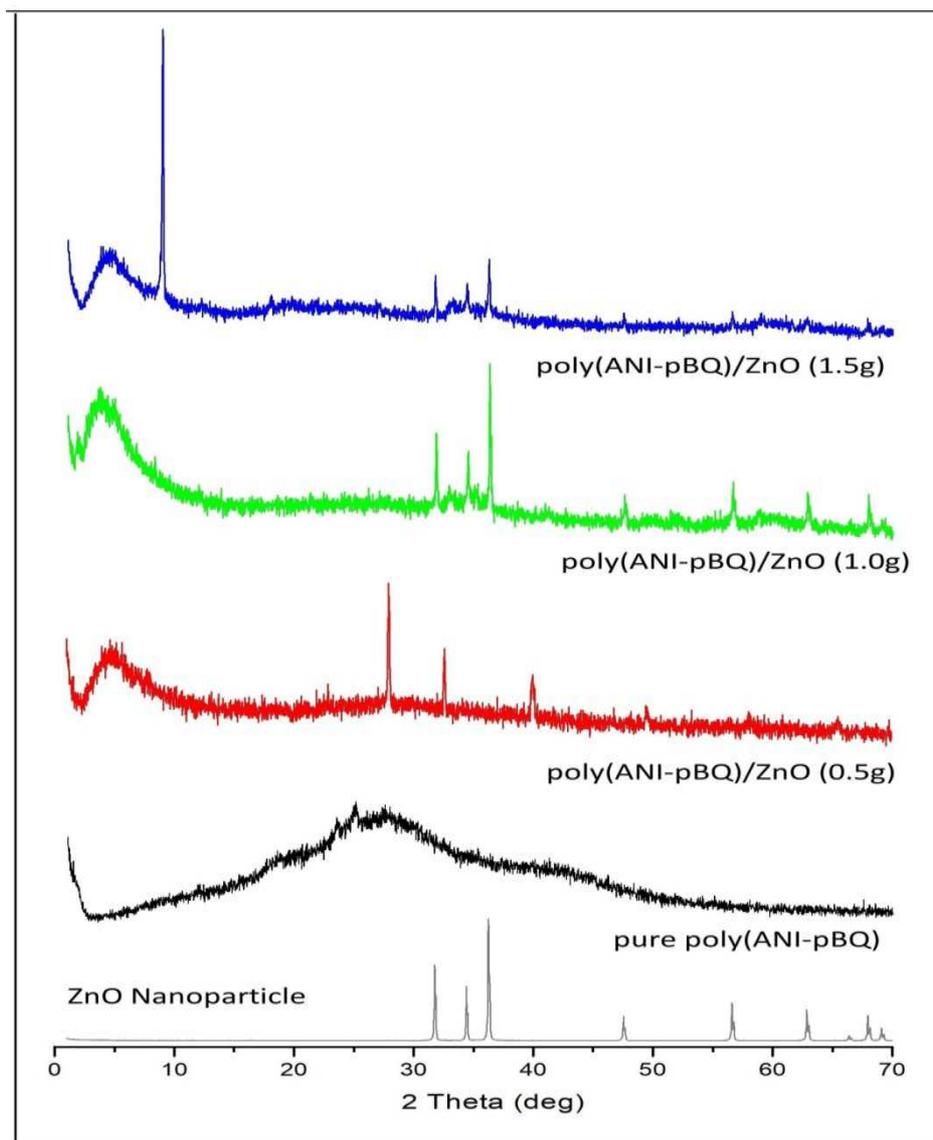


Figure V.2 : Diagrammes de diffraction DRX de nanoparticules ZnO, PANI, poly (ANI-*p*BQ) et matériaux polymère / ZnO avec différentes charges de nanomatériaux ZnO.

V.2.4. Caractérisation par spectroscopie UV-vis et propriétés optiques :

La figure V.3 indique l'absorption optique par rapport à la longueur d'onde pour PANI, poly (ANI-*p*BQ), PANI/ ZnO et poly (ANI-*p*BQ)/ZnO avec différentes charges de nanomatériaux ZnO dispersés dans une solution DMSO.

Dans les spectres PANI et PANI/ZnO, le premier pic d'absorption est observé autour de 317 nm qui confirme la formation d'une transition de $\pi-\pi^*$ des cycles benzénoides avec un écart de bandes instable en augmentant la teneur en ZnO dans le composite. Le deuxième pic se situe entre 449 et 613 nm qui est attribué au groupe quinone-imine^{31,32}.

Dans les spectres poly(PANI-*p*BQ) et poly(PANI-*p*BQ)/ZnO, il est apparu une autre bande $\pi-\pi^*$ qui est autour de 280 nm, indiquant l'existence d'une forme de pernigraniline³³. La deuxième bande est à 318-362 nm qui correspond à la transition $\pi-\pi^*$ du cycle benzénoïde sous la forme leucoéméraldine réduite³⁴, le troisième pic d'absorption est autour du 566 nm, cette dernière est attribuée à la transition du cycle quinoïde qui dépend de l'état d'oxydation global du polymère³⁵.

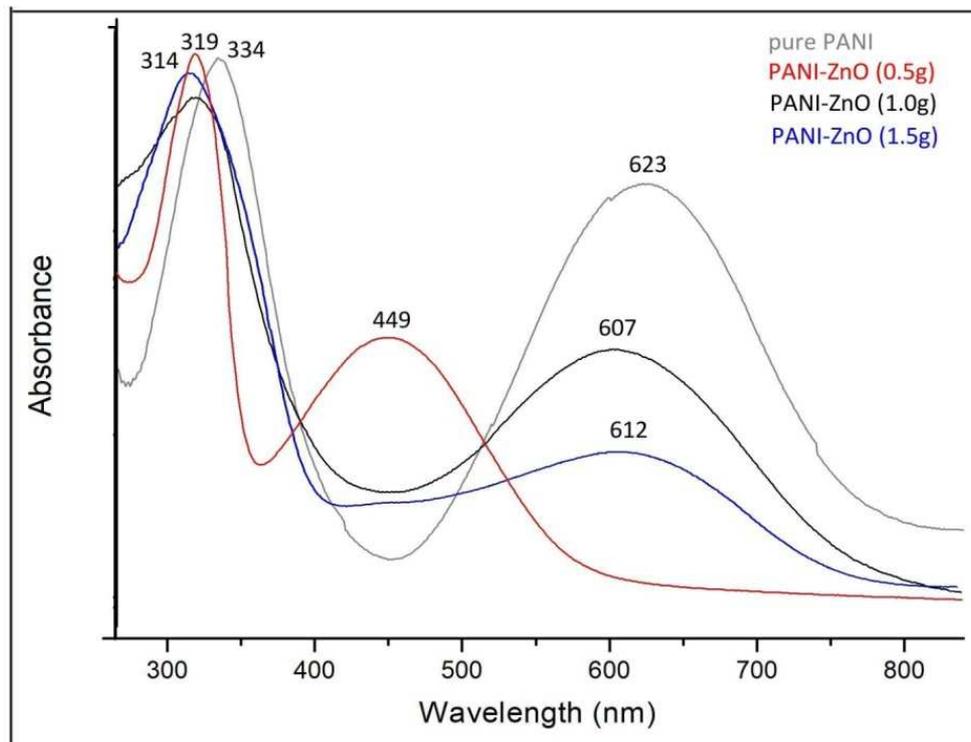
Selon les spectres UV-Vis, PANI et PANI / ZnO, les pics d'absorption sont déplacés vers des valeurs positives plus faibles, ce qui indique l'interaction du ZnO sur le PANI. Dans la comparaison entre les spectres d'absorption des nanocomposites poly (ANI-*p*BQ) purs et poly (ANI-*p*BQ) / ZnO, nous avons observé que la position des pics d'absorption se déplacent vers des longueurs d'onde plus courtes. Ces changements entre PANI / ZnO et les nanocomposites poly (ANI-*p*BQ) / ZnO peuvent s'expliquer par la concentration des polarons ou l'étendue de la délocalisation des polarons dans les chaînes polymères diminue avec la présence de *p*BQ.

Suivant le tableau V.3 (annexe), la valeur du gap de PANI et PANI/ZnO est instable et la teneur en conductivité électrique diminue pour $m_{(ZnO)} = 0,5g$ et elle remonte à partir du $m_{(ZnO)} = 1g$. Dans le spectre poly(PANI-*p*BQ) et poly(PANI-*p*BQ)/ZnO, la valeur du E_g diminue inversement avec la teneur en ZnO, par contre la conductivité remonte proportionnellement avec le ZnO et en présence du *p*BQ. A la fin, l'intégralité des données UV-Vis montre une bonne intercalation de ZnO dans le composite.

A partir d'une analyse des spectres d'absorption et en utilisant la relation (éq. 3)³⁶, il est possible d'évaluer l'énergie de bande interdite optique des échantillons synthétisés.

$$E_g = \frac{h.c}{\lambda_{onset}} \dots\dots\dots \mathbf{Eq(3)}$$

Où: E_g l'énergie de bande interdite; h la constante de Planck; c la vitesse de la lumière et λ_{onset} la valeur de départ du spectre d'adsorption pour la 2^{ème} bande dans la région des grandes longueurs d'onde. Les valeurs E_g ont été démontrées dans le tableau V.3(annexe). Le décalage des bandes d'absorption correspond à la diminution de la bande interdite dans tous les échantillons de nanocomposites, et en particulier dans le cas de matériaux hybrides de poly (ANI-*p*BQ) avec des nanoparticules ZnO.



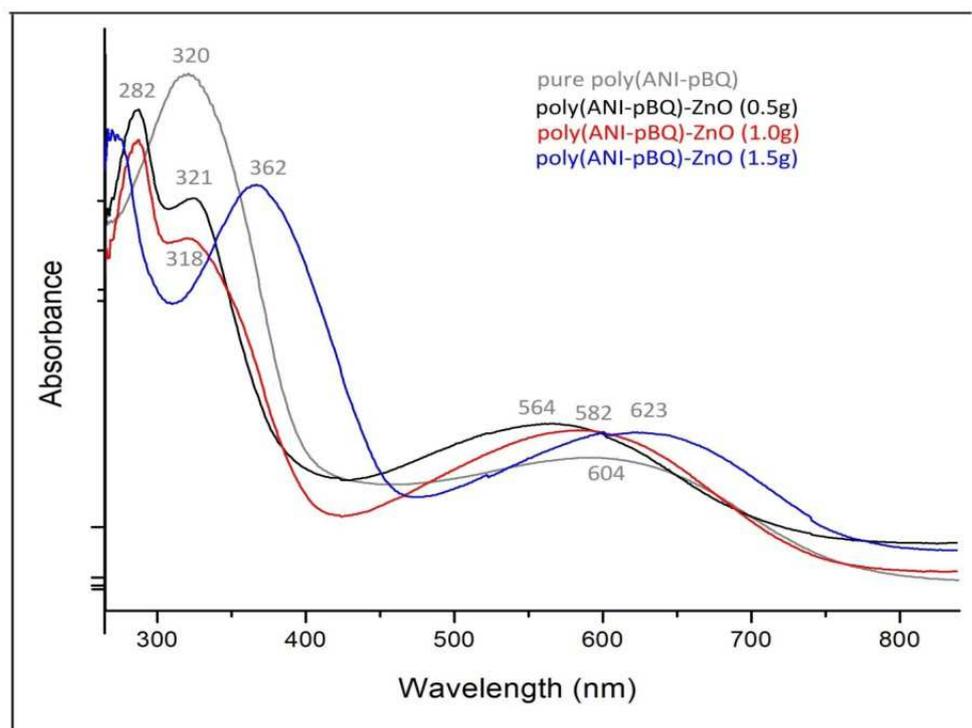


Figure V.3 : Spectres d'absorption UV-Vis des matériaux PANI, poly(ANI-*p*BQ) et polymère /ZnO avec différentes charges de nanomatériaux ZnO dispersés dans une solution DMSO.

V.2.5. Conductivité électrique:

Le tableau V.3 (annexe) montre la conductivité électrique des nanoparticules ZnO, PANI, poly (ANI-*p*BQ) et des matériaux polymère / ZnO avec différentes charges de nanomatériaux ZnO.

La conductivité du PANI est de $0,484 \text{ S.cm}^{-1}$. Cependant, les nanocomposites PANI / ZnO montrent un comportement métallique dans lequel la conductivité décroît légèrement avec l'augmentation de la quantité de ZnO ajoutée. Le poly (ANI-*p*BQ) montre une valeur élevée de conductivité électrique ($0,752 \text{ S.cm}^{-1}$) et en augmentant la teneur en ZnO, les valeurs de conductivité s'élèvent de plus en plus, ce qui implique l'interaction entre le poly (ANI-*p*BQ)

le ZnO et l'effet du *p*-benzoquinone. De plus, ces résultats soutiennent d'autres résultats de caractérisation tels que les données DRX, ATG, UV-Vis et FT-IR où ils prouvent la théorie de la formation de liaisons entre les nanoparticules ZnO et la matrice des polymères.

V.2.6. Essais électrochimiques:

La figure V.4 montre le voltamogramme cyclique (CV) de matériaux PANI, poly (ANI-*p*BQ) et polymère / ZnO avec différentes quantités de ZnO (0,5 g ;1g et 1,5g) à différentes vitesses de balayage de 50 mV.s⁻¹.

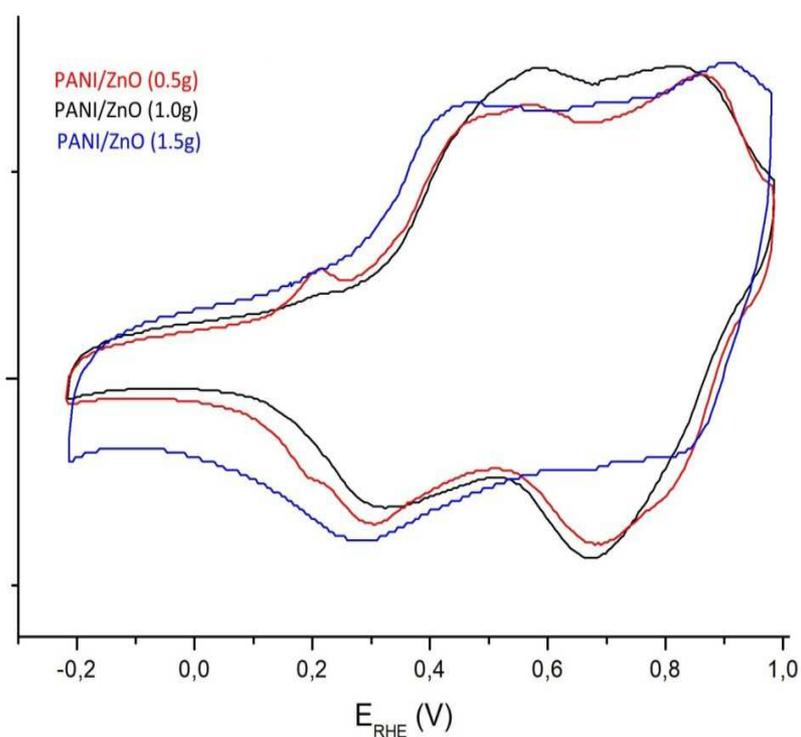
Selon le tableau V.4, la forme du CV du PANI pur est similaire à la littérature³⁷, dont laquelle ont été observées deux paires redox. La première paire redox (0.55/0.28V) est attribuée à la transition leucomeraldine-éméraldine, tandis que la seconde (0.89/0.81V) est donnée à la transition éméraldine-vernigraniline. Les courbes CV de PANI et de poly (ANI-*p*BQ) montrent deux paires redox claires (tableau V.4), ce qui est attribué respectivement aux états de transition de la leucoéméraldine aux sels d'éméraldine (la forme conductrice) et de l'éméraldine à la vernigraniline³⁸.

Dans les échantillons PANI et PANI/ZnO, on distingue un changement important entre deux paires redox, la première est déplacée vers le potentiel positif plus élevé.

La première paire redox du PANI, PANI/ZnO(1g) et PANI/ZnO(1,5g) est attribuée respectivement aux 0,55/0,28V($\Delta E_p = 190\text{mV}$); 0,57/0,31V($\Delta E_p = 260\text{mV}$); 0,44/0,28V($\Delta E_p = 160\text{mV}$) tandis que la seconde est donnée successivement 0,89/0,81V($\Delta E_p = 80\text{mV}$); 0,82/0,68V($\Delta E_p = 140\text{mV}$); 0,90/0,84V($\Delta E_p = 60\text{mV}$). Concernant le PANI/ZnO(0,5g), on

remarque trois paires redox dont elles sont attribuées comme suit : 0,21/0,19V($\Delta E_p = 20\text{mV}$); 0,48/0,30V($\Delta E_p = 180\text{mV}$) et 0,86/0,68V($\Delta E_p = 180\text{mV}$).

Dans les trois échantillons de poly (ANI-*p*BQ) / ZnO, les deux paires redox ont affiché des changements importants, la première paire redox est trouvée à 0.51/0.29V; 0.48/0.58V et 0.52 /0.28V ($\Delta E_p = 220\text{mV}$, $\Delta E_p = 100\text{mV}$ et $\Delta E_p = 800\text{mV}$), et la deuxième paire redox est centrée à 0.95/0.89; 0.74/0.82 V et 0.72 / 0.46 V ($\Delta E_p = 60\text{mV}$, $\Delta E_p = 80 \text{ mV}$ et $\Delta E_p = 260\text{mV}$) à partir de poly (ANI-*p*BQ) / (0,5g) ZnO, poly (ANI-*p*BQ) / (1g) ZnO et poly (ANI-*p*BQ) / (1,5) ZnO , respectivement. Concernant le poly (ANI-*p*BQ), sa première paire redox est attribuée à 0.59/0.51V($\Delta E_p = 80\text{mV}$) et la deuxième paire redox est donnée à 0.81/0.72V($\Delta E_p = 90\text{mV}$). Ces résultats indiquent une bonne réponse d'électroactivité pour tous les échantillons.



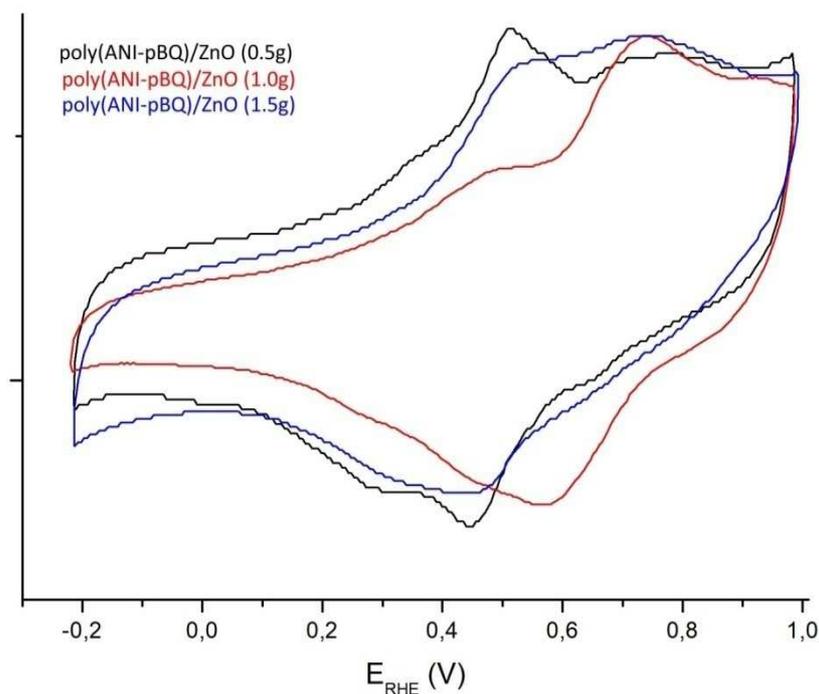


Figure V.4: Voltamogramme cyclique (CV) de matériaux PANI, poly(ANI-*p*BQ) et polymère /ZnO avec différentes quantités de ZnO (0,5 g ; 1,0 g et 1,5g) à différentes vitesses de balayage de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

V.3. Conclusion :

La polymérisation in-situ à base d'aniline et de *p*-benzoquinone avec différentes quantités de ZnO (masse ZnO : 0,5 g, 1g et 1,5 g) avec les mêmes conditions d'auparavant, nous a accordé à des résultats cités comme suit :

Selon le spectre FT-IR, un enrichissement en pics et leur décalage avec l'augmentation en teneur de ZnO et en présence du *p*BQ indiquent l'état d'oxydation réduit des chaînes PANI et aussi l'incorporation de nanoparticule ZnO dans la matrice avec réussite;

D'après le spectre du DRX, la cristallinité des nanocomposites synthétisés est trop élevée et confirment qu'il existe une forte interaction entre tous les composants du nanocomposite.

Selon les spectres UV-Vis, PANI et PANI / ZnO, les pics d'absorption sont déplacés vers des valeurs positives plus faibles, ce qui indique l'interaction du ZnO sur le PANI. Dans la comparaison entre les spectres d'absorption des nanocomposites poly (ANI-*p*BQ) purs et poly (ANI-*p*BQ) / ZnO, nous avons observé que la position des pics d'absorption se déplacent vers des longueurs d'onde plus courtes. Ces changements entre PANI / ZnO et les nanocomposites poly (ANI-*p*BQ) / ZnO peuvent s'expliquer par la concentration des polarons ou l'étendue de la délocalisation des polarons dans les chaînes polymères diminue avec la présence de *p*BQ. L'intégralité des données UV-Vis montre une bonne intercalation de ZnO dans le composite.

De plus, suivant la mesure de la conductivité électrique, les nanocomposites PANI / ZnO montrent un comportement métallique dans lequel la conductivité décroît légèrement avec l'augmentation de la quantité de ZnO ajoutée. Le poly (ANI-*p*BQ) démontre une valeur élevée de conductivité électrique (0,752 S.cm⁻¹) et en augmentant la teneur en ZnO, les valeurs de conductivité s'élèvent de plus en plus, ce qui implique l'interaction entre le poly (ANI-*p*BQ) le ZnO et l'effet du *p*-benzoquinone. A la fin, La voltamétrie cyclique indique une bonne réponse d'électroactivité pour tous les échantillons.

Références bibliographiques

- ¹ Sousa V.C., Segadães A.M. Combustion synthesized ZnO powders for varistor ceramics. (2002). *Int. J. Inorg. Mater* 1, 235–241.
- ² Lin Y., Chen Y. Effect of ZnO nanoparticles doped graphene on static and dynamic mechanical properties of natural rubber composites. (2015). *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 70, 35–44.
- ³ Kandavelu V., Kastien H. Photocatalytic degradation of isothiazolin-3-ones in water and emulsion paints containing nanocrystalline TiO₂ and ZnO catalysts. (2004). *Appl. Catal. B Environ* 48, 101–111.
- ⁴ Yebra D.M., Kiil S. Dissolution rate measurements of sea water soluble pigments for antifouling paints: ZnO. (2006). *Prog. Org. Coat.* 56, 327–337.
- ⁵ Shi L.E., Li Z.H. Synthesis antibacterial activity, antibacterial mechanism and food applications of ZnO nanoparticles: A review. (2014). *Food Addit. Contam. Part A Chem. Anal. Control. Expo. Risk Assess* 31, 173–186.
- ⁶ Mu L., Sprando R.L. Application of Nanotechnology in Cosmetics. (2010). *Pharm. Res.* 27, 1746–1749.
- ⁷ Lewicka Z.A., Yu W.W. Photochemical behavior of nanoscale TiO₂ and ZnO sunscreen ingredients. (2010). *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 263, 24–33.
- ⁸ Ozgur Ü., Hofstetter D. ZnO devices and applications: A review of current status and future prospects. (2010). *Proc. IEEE.* 98, 1255–1268.

-
- ⁹ Wang X., Song J. Nanowire and nanobelt arrays of zinc oxide from synthesis to properties and to novel device. (2007). *J. Mater Chem.* 17, 711–720.
- ¹⁰ Bisht G., Rayamajhi S. ZnO Nanoparticles: A promising anticancer agent. (2016). *Nanobiomedicine* 3, 9.
- ¹¹ Azam A., Ahmed A.S. Antimicrobial activity of metal oxide nanoparticles against Gram-positive and Gram-negative bacteria: A comparative study. (2012). *Int. J. Nanomed* 7, 6003–6009.
- ¹² Laurenti M., Cauda V. ZnO Nanostructures for Tissue Engineering Applications. (2017). *Nanomaterials* 7, 374.
- ¹³ Stubbs N., Lansdown A.B.G. Zinc in wound healing: Theoretical, experimental, and clinical aspects. (2007). *Wound Repair Regen* 15, 2–16.
- ¹⁴ Cai X., Luo Y. pH-Sensitive ZnO Quantum Dots-Doxorubicin Nanoparticles for Lung Cancer Targeted Drug Delivery. (2016). *Acs Appl. Mater Interfaces* 8, 22442–22450.
- ¹⁵ Muhammad Luqman Mohd Napi., Suhana Mohamed Sultan., Razali Ismail., Khoo Wei., Mohd Khairul Ahmad. How Electrochemical-Based Biosensors on Different Zinc Oxide Nanostructures: A Review. (2019). *Materials* 12, 2985.
- ¹⁶ Bhat S.S., Qurashi A., Khanday F.A. ZnO nanostructures based biosensors for cancer and infectious disease applications: Perspectives, prospects and promises. (2017). *Trends Anal. Chem.* 86, 1–13.
- ¹⁷ Moezzi A., McDonagh A.M., Cortie M.B. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. (2012). *Chem. Eng. J.* 185, 1–22.

-
- ¹⁸ Marie M., Mandal S., Manasreh O. An Electrochemical Glucose Sensor Based on Zinc Oxide. (2015). *Nanorods Sensors* 15, 18714–18723.
- ¹⁹ Silva CH.B., Ferreira D.C., Ando R.A., Temperini M.L.A. Aniline-1,4-benzoquinone as a model system for the characterization of products from aniline oligomerization in low acidic media. (2012). *Chemical Physics Letters* 551, 130-133.
- ²⁰ Han C., Ye Y., Wang G., Hong W., Feng C. Selective electro-oxidation of phenol to benzoquinone/hydroquinone on polyaniline enhances capacitance and cycling stability of polyaniline. (2018). *electrodes Chemical Engineering Journal* 347, 648-659.
- ²¹ H Chamroukhi ., Z Ben Hamed ., A. Telfah ., M. Bassou ., A. Zeinert ., R. Hergenröder ., H. Bouchriha. Optical and structural properties enhancement of hybrid nanocomposites thin films based on polyaniline doped with Zinc Oxide embedded in bimodal mesoporous silica (ZnO@SiOX) nanoparticles. (2018). *Optical Materials* 84 703–713.
- ²² G Ćirić-Marjanović ., M Trchová ., J. Stejskal . The chemical oxidative polymerization of aniline in water: Raman spectroscopy. (2008). *J. Raman Spectrosc.* 39, 1375–1387.
- ²³ Arpana C Bhange ., Upendra Mahatme ., Swati Thakre ., Ganesh Tidke ., Raju Utane. Study on Ultraviolet Absorbing PANI/CuO Micro Ribbons. (2015). *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering* Volume 5, Issue 2.
- ²⁴ T. Machappa M.V.N.A. Prasad, Humidity sensing behaviour of polyaniline/magnesium chromate (MgCrO₄) composite, *Bull.* (2012). *Mater Sci.* 35 (1) 75–81.

-
- ²⁵ M. Bláha., F. Marek., Z. Morávková., J. Svoboda., J. Brus., J. Dybal., J. Prokeš., M. Varga., J. Stejskal. Rôle of *p*-Benzoquinone in the Synthesis of a Conducting Polymer, Polyaniline. (2019). American Chemical Society Omega 4, 7128–7139.
- ²⁶ J. Zhange., L. Sun., C. Lio., C. Yan. (2002). Chem. Comm. 3,262.
- ²⁷ C. Wang., Q. Li., B. Mao., E. Wang., C. Tian. (2008). Mat. Lett. 62, 1339.
- ²⁸ F. YE., B. Zhao., R. Ran., Z. Shao. A polyaniline- coated mechanochemically synthesized tin oxide/graphene nanocomposite for high-power and high-energy lithium-ion batteries. (2015). Journal of power sources 290, 61-70.
- ²⁹ Borchert H., Shevchenko E.V., Robert A., Mekis I., Kornowski A., Grübel G., Weller H. Determination of Nanocrystal Sizes: A Comparison of TEM, SAXS and XRD Studies of Highly Monodisperse CoPt₃ Particles. (2005). Langmuir 2, 1931-1936.
- ³⁰ Scherrer P. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. (1918). Mathematisch-Physikalische Klasse 2, 98.
- ³¹ Bláha M., Marek F., Morávková Z., Svoboda J., Brus J., Dybal J., Prokeš J., Varga M., Stejskal J. Rôle of *p*-Benzoquinone in the Synthesis of a Conducting Polymer, Polyaniline. (2019). ACS Omega 4, 7128-7139.
- ³² Kouidri F.Z., Berenguer R., Benyoucef A., Morallon E. Tailoring the properties of polyanilines/SiC nanocomposites by engineering monomer and chain substituents. (2019). Journal of Molecular Structure 1188, 121-128.
- ³³ A. Yang *et al.* Core-shell structured 1,4-benzoquinone@TiO₂ cathode for lithium batteries. (2018). Journal of Energy Chemistry 2095-4956

-
- ³⁴ J.S. Cho ., S. Sato ., S. Takeoka ., E. Tsuchida. (2001). *Macromolecules* 34, 2751.
- ³⁵ A.I. Kuestan. Synthesis and characterization of polyaniline and poly(aniline-co-o-nitroaniline) using vibrational spectroscopy.(2017). *Arabian Journal of Chemistry* 10, S2668-S2674.
- ³⁶ Paulraj R., Shankar P., Mani G.K., Nallathambi L., Rayappan J.B.B. Fabrication of PANI–ZnO nanocomposite thin film for room temperature methanol sensor. (2017). *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 28, 10799-10805.
- ³⁷ H. HE. Preparation of polyaniline/ nano-ZnO composites via a novel pickering emulsion route. (2004). *Power Technology* 147, 59-63.
- ³⁸ Shi M., Zhang Y., Bai M., Li B. Facile fabrication of polyaniline with coral-like nanostructure as electrode material for supercapacitors. (2017). *Synthetic Metals*, 233 74-78

Conclusion générale
et perspectives

Conclusion générale

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié l'impact et le comportement électrochimique du *p*BQ avec de l'aniline sur la synthèse in situ polymère / nanoparticule.

L'étude a été consacrée, d'une part, à la préparation des échantillons nanocomposites à base d'aniline et de *p*-benzoquinone avec différentes quantités de V_2O_5 (masse V_2O_5 : 0,5 g et 1g), CuO (masse CuO : 0,5 g et 1 g) et ZnO (masse ZnO : 0,5 g ; 1g et 1,5 g) par une méthode de polymérisation chimique avec l'APS comme oxydant, et d'autre part, à la caractérisation par diffraction à rayons X (DRX), spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF), analyse thermogravimétrique (ATG), spectroscopie UV-Visible, voltamétrie cyclique (V.C), microscopie électronique à balayage (MEB), mesure de la conductivité électrique et à la fin la dispersibilité des échantillons.

Les techniques de caractérisation expérimentales, notamment, le MEB, UV-Vis, la DRX et l'IRTF; ont montré le niveau de la dispersion et de la distribution des nanoparticules dans la matrice polymère, confirmant le transfert de charges entre les deux constituants. L'analyse expérimentale telle que l'ATG a montré l'effet des nanocharges sur la stabilité thermique et sur la cristallisation de la matrice.

Selon le spectre du poly(ANI-*p*BQ)/nanoparticule, un enrichissement en pics et leurs décalage avec l'augmentation en teneur d'oxyde métallique révèlent l'incorporation des nanoparticules dans la matrice polymère et l'effet du *p*BQ sur les nanocomposites synthétisés chimiquement par la polyaniline avec une nanoparticule.

Le motif DRX a également confirmé la cristallinité des nanocomposites; il s'est amélioré en raison de la structure cristalline des nanopaticules dans les échantillons. L'espacement progressé des nanoparticules a confirmé que le polymère était intercalé dans les couches des

oxydes métalliques. Les courbes ATG ont prouvé que la stabilité thermique et le comportement de cristallinité des polymères purs synthétisés sont inférieurs à ceux des nanocomposites polymère / nanoparticule, et le poly (ANI-*p*BQ) / nanoparticule est plus stable que PANI / nanoparticule. Les images MEB ont montré qu'il existe une distribution uniforme des nanoparticules de V_2O_5 dans les matériaux hybrides. La spectroscopie d'absorption optique a été utilisée pour estimer les bandes interdites qui ont dévoilé une réduction I de la bande interdite en fonction de l'incorporation de nanocomposites nanoparticule. Le test électrochimique a indiqué une bonne réponse d'électroactivité pour tous les échantillons.

Perspectives

De nombreux résultats prometteurs ont été aboutis au cours de cette thèse, ouvrant la voie à plusieurs perspectives dans le domaine des nanocomposites basé sur d'aniline et de *p*-benzoquinone avec différentes quantités de nanoparticules (V_2O_5 , CuO, ZnO) :

- ✓ Les avantages du polycristallin (ANI-*p*BQ) / V_2O_5 devraient trouver des applications dans les dispositifs électrochromes, les dispositifs photoélectrochimiques, les systèmes optiques non linéaires et les capteurs.
- ✓ Le poly(ANI-*p*BQ) / CuO peut être employé tant qu'électrode positive au sein d'une microbatterie au Lithium.
- ✓ Les principaux domaines d'application du poly(ANI-*p*BQ) /ZnO vont de l'électronique aux énergies renouvelables et aux batteries, aux matériaux de construction et, aux catalyseurs.
- ✓ Détailler le mécanisme de polymérisation avec ces oxydes métalliques.

✓ Enfin, il serait aussi nécessaire de suivre l'évolution du comportement thermique, la conductivité électrique sans oublier la morphologie, la structure cristalline et chimique des échantillons au cours du temps.

Annexe

Tableau III.2: Tailles de cristallites pour la réflexion intense principale des nanoparticules V_2O_5 , PANI, poly (ANI-*p*BQ) et matériaux polymère / V_2O_5 .

Samples	Peak position 2θ	d-spacing (\AA)	FWHM	Crystallite Size (nm)
V_2O_5 nanoparticle	31.04 ± 0.8	0.412 ± 0.09	0.0038	37.13 ± 0.9
PANI	24.85 ± 0.8	0.546 ± 0.09	0.0256	54.61 ± 0.9
poly(ANI- <i>p</i> BQ)	26.39 ± 0.8	0.131 ± 0.09	0.1378	12.46 ± 0.9
PANI/(0.5g) V_2O_5	24.78 ± 0.8	0.438 ± 0.09	0.0174	80.91 ± 0.9
PANI/(1.0g) V_2O_5	26.31 ± 0.8	0.138 ± 0.09	0.0026	64.09 ± 0.9
poly(ANI- <i>p</i> BQ)/(0.5g) V_2O_5	25.82 ± 0.8	0.228 ± 0.09	0.0076	19.37 ± 0.9
poly(ANI- <i>p</i> BQ)/(1.0g) V_2O_5	25.86 ± 0.8	0.216 ± 0.09	0.0073	13.86 ± 0.9

Tableau III.3: Propriétés des spectres d'absorption UV-vis (λ_1 , λ_2 et λ_{onset}) énergie de bande interdite optique (E_g) et valeurs de conductivité électrique de V_2O_5 , PANI, poly (ANI-*p*BQ) et nanocomposites.

Samples	λ_1 and λ_2 nm	λ_{onset} nm	E_g eV	Conductivity $S \cdot \text{cm}^{-1}$
PANI	317	359	3.45	0.484 ± 0.05
	450	584	2.12	
poly(ANI- <i>p</i> BQ)	334	418	2.96	0.752 ± 0.05
	623	797	1.55	
PANI/(0.5) V_2O_5	311	351	3.52	0.229 ± 0.05
	448	653	1.89	

PANI/(1.0)V ₂ O ₅	307	448	2.76	0.195± 0.05
	443	602	2.05	
poly(ANI- <i>p</i> BQ)/(0.5)V ₂ O ₅	339	422	2.93	0.287± 0.05
	638	809	1.53	
poly(ANI- <i>p</i> BQ)/(1.0)V ₂ O ₅	356	519	2.38	0.224± 0.05
	601	816	1.51	

Tableau III.4: Paramètres électrochimiques obtenus à partir des CV de PANI, de poly (ANI-*p*BQ) et de nanocomposites sur une électrode de carbone vitreux dans une solution de HClO₄ 1M à une vitesse de balayage de 50 mV.s⁻¹.

Samples	Potential / V					
	<i>ox</i> ₁ / <i>red</i> ₁	<i>E</i> _{1/2}	Δ <i>E</i> _{<i>p</i>}	<i>ox</i> ₂ / <i>red</i> ₂	<i>E</i> _{1/2}	Δ <i>E</i> _{<i>p</i>}
PANI	0.47/0.28	0.375	0.19	0.89/0.81	0.850	0.08
poly(ANI- <i>p</i> BQ)	0.59/0.51	0.550	0.08	0.81/0.72	0.760	0.09
PANI/(0.5)V ₂ O ₅	0.56/0.38	0.470	0.18	0.83/0.63	0.730	0.50
PANI/(1.0)V ₂ O ₅	0.57/0.36	0.465	0.21	0.73/0.51	0.620	0.22
poly(ANI- <i>p</i> BQ)/(0.5)V ₂ O ₅	0.51/0.41	0.460	0.10	0.73/0.68	0.705	0.05
poly(ANI- <i>p</i> BQ)/(1.0)V ₂ O ₅	0.58/0.68	0.630	0.10	0.78/0.69	0.735	0.09

Abréviations : **ox:** potentiel de pic anodique; **red:** potentiel de pic cathodique; **Δ*E*_{*p*}:** la séparation de potentiel entre les deux pics; ***E*_{1/2}:** potentiel demi-onde.

Tableau IV.2: Tailles de cristallites pour la réflexion intense principale des nanoparticules CuO, PANI, poly (ANI-*p*BQ) et matériaux polymère / CuO.

Samples	Peak position 2θ	d-spacing (Å)	FWHM	Crystallite Size (nm)
CuOnanoparticle	32.70	0.273	0.101	14.30
PANI	24.85	0.358	0.0256	54.61
poly(ANI- <i>p</i> BQ)	26.39	32.85	0.1378	12.46
PANI/(0.5g)CuO	21.18	41.89	0.983	14.38
PANI/(1.0g)CuO	28.99	30.76	0.518	27.63
poly(ANI- <i>p</i> BQ)/(0.5g)CuO	24.64	35.15	0.127	11.17
poly(ANI- <i>p</i> BQ)/(1.0g)CuO	17.57	50.41	0.160	87.65

Tableau IV.3: Propriétés des spectres d'absorption UV-vis (λ_1 , λ_2 et λ_{onset}) énergie de bande interdite optique (E_g) et valeurs de conductivité électrique de CuO, PANI, poly (ANI-*p*BQ) et nanocomposites.

Samples	λ_1 and λ_2 nm	λ_{onset} nm	E_g eV	Conductivity S.cm ⁻¹
PANI	317	359	3.45	0.484
	450	584	2.12	
poly(ANI- <i>p</i> BQ)	334	418	2.96	0.752
	623	797	1.55	
PANI/(0.5)CuO	319	403	3.07	0.988
	554	747	1.65	

PANI/(1.0)CuO	329	416	2.97	1.585
	626	796	1.55	
poly(ANI- <i>p</i> BQ)/(0.5) CuO	382	491	2.52	1.499
	586	827	1.49	
poly(ANI- <i>p</i> BQ)/(1.0) CuO	381	483	2.56	1.742
	590	804	1.54	

Tableau IV.4: Paramètres électrochimiques obtenus à partir des CV de PANI, de poly (ANI-*p*BQ) et de nanocomposites sur une électrode de carbone vitreux dans une solution de HClO₄ 1M à une vitesse de balayage de 50 mV.s⁻¹.

Samples	Potential / V								
	<i>ox</i> ₁ / <i>red</i> ₁	<i>E</i> _{1/2}	ΔE_p	<i>ox</i> ₂ / <i>red</i> ₂	<i>E</i> _{1/2}	ΔE_p	<i>ox</i> ₃ / <i>red</i> ₃	<i>E</i> _{1/2}	ΔE_p
PANI	0.55/0.28	0.375	0.19	0.89/0.81	0.850	0.08	//	//	//
poly(ANI- <i>p</i> BQ)	0.59/0.51	0.550	0.08	0.81/0.72	0.760	0.09	//	//	//
PANI/(0.5) CuO	0.40/0.28	0.34	0.12	0.76/0.66	0.71	0.10	//	//	//
PANI/(1.0) CuO	0.55/0.41	0.48	0.14	0.95/0.89	0.92	0.06	//	//	//
poly(ANI- <i>p</i> BQ)/(0.5) CuO	0.33/0.27	0.30	0.06	0.51/0.45	0.48	0.06	0.70/0.64	0.67	0.06
poly(ANI- <i>p</i> BQ)/(1.0) CuO	0.39/0.28	0.34	0.10	0.50/0.48	0.49	0.03	0.71/0.63	0.67	0.08

Abréviations : **ox:** potentiel de pic anodique; **red:** potentiel de pic cathodique; ΔE_p : la séparation de potentiel entre les deux pics; *E*_{1/2}: potentiel demi-onde.

Tableau V.2: Tailles de cristallites pour la réflexion intense principale des nanoparticules ZnO, PANI, poly (ANI-*p*BQ) et matériaux polymère / ZnO.

Samples	Peak position 2θ	d-spacing (Å)	FWHM	Crystallite Size (nm)
ZnOnanoparticle	31.76	28.1	0.120	12.00
PANI	24.85	35.8	0.0256	54.61
PANI/(0.5g)ZnO	20.75	42.7	11.06	1.27
PANI/(1.0g)ZnO	25.67	34.6	11.28	1.26
PANI/(1.5g) ZnO	26.24	33.9	16.15	0.88
Samples	Peak position 2θ	d-spacing (Å)	FWHM	Crystallite Size (nm)
ZnO nanoparticle	31.76	0.281	0.120	12.00
poly(ANI- <i>p</i> BQ)	26.39	32.85	0.1378	12.46
poly(ANI- <i>p</i> BQ)/(0.5g) ZnO	27.95	31.88	0.170	84.01
poly(ANI- <i>p</i> BQ)/(1.0g) ZnO	31.80	28.10	0.150	18.48
poly(ANI- <i>p</i> BQ)/(1.5g) ZnO	31.71	28.18	0.120	12.11

Tableau V.3: Propriétés des spectres d'absorption UV-vis (λ_1 , λ_2 et λ_{onset}) énergie de bande interdite optique (E_g) et valeurs de conductivité électrique de ZnO PANI, poly (ANI-*p*BQ) et nanocomposites.

Samples	λ_1 and λ_2 nm	λ_{onset} nm	E_g eV	Conductivity S.cm ⁻¹
PANI	317	359	3.45	0.484
	450	584	2.12	
PANI/(0.5)ZnO	319	409	3.02	0.421
	608	803	1.54	
PANI/(1.0)ZnO	317	356	3.47	0.452
	449	595	2.08	
PANI/(1.5)ZnO	315	417	2.97	0.4.54
	613	813	1.52	

Samples	λ_1, λ_2 and λ_3 nm	λ_{onset} nm	E_g eV	Conductivity S.cm ⁻¹
poly(ANI- <i>p</i> BQ)	334	418	2.96	0.752
	623	797	1.55	
poly(ANI- <i>p</i> BQ)/(0.5) ZnO	282	//	//	0.859
	321	399	3.10	
	566	774	1.59	
poly(ANI- <i>p</i> BQ)/(1.0) ZnO	282	//	//	0.915
	318	425	2.91	
	581	810	1.52	
poly(ANI- <i>p</i> BQ)/(1.5) ZnO	266	//	//	0.917
	362	477	2.59	
	623	819	1.51	

Tableau V.4: Paramètres électrochimiques obtenus à partir des CV de PANI, de poly (ANI-pBQ) et de nanocomposites sur une électrode de carbone vitreux dans une solution de HClO₄ 1M à une vitesse de balayage de 50 mV.s⁻¹.

Samples	Potential / V								
	ox_1/red_1	$E_{1/2}$	ΔE_p	ox_2/red_2	$E_{1/2}$	ΔE_p	ox_3/red_3	$E_{1/2}$	ΔE_p
PANI	0.55/0.28	0.375	0.19	0.89/0.81	0.850	0.08	//	//	//
PANI/(0.5) ZnO	0.21/0.19	0.20	0.02	0.48/0.30	0.39	0.18	0.86/0.68	0.77	0.18
PANI/(1.0) ZnO	0.57/0.31	0.44	0.26	0.82/0.68	0.75	0.14	//	//	//
PANI/(1.5) ZnO	0.44/0.28	0.36	0.16	0.90/0.84	0.87	0.06	//	//	//
Samples	Potential / V								
	ox_1/red_1	$E_{1/2}$	ΔE_p	ox_2/red_2	$E_{1/2}$	ΔE_p			
poly(ANI-pBQ)	0.59/0.51	0.550	0.08	0.81/0.72	0.760	0.09			
poly(ANI-pBQ)/(0.5) ZnO	0.51/0.29	0.40	0.22	0.95/0.89	0.92	0.06			
poly(ANI-pBQ)/(1.0) ZnO	0.48/0.58	0.53	0.10	0.74/0.82	0.78	0.08			
poly(ANI-pBQ)/(1.5) ZnO	0.52/0.28	0.40	0.80	0.72/0.46	0.59	0.26			

Abréviations : **ox:** potentiel de pic anodique; **red:** potentiel de pic cathodique; ΔE_p : la séparation de potentiel entre les deux pics; $E_{1/2}$: potentiel demi-onde.