

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

و البحث العلمي وزارة التعليم العالي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mustapha STAMBOULI

Mascara



جامعة مصطفى اسطبولي

معسكر

Faculté des Sciences Exactes

Département de Chimie

Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Eau

## THESE de DOCTORAT en Sciences

Spécialité Chimie

Intitulée

**Nouveaux nanocomposites hybrides à base de l'aniline et de l' amino-2-diphénylamine renforcés par des nanoparticules inorganiques : Synthèse, caractérisation et étude électrochimique.**

*Présentée par : ZENASNI Mounya*

Le 13/07/2022

Devant le jury :

Président	REGUIG Bendoukha Abdelkrim	Pr	Université Mustapha STAMBOULI de Mascara
Examinatrice	TALEB Safia	Pr	Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbés
Examineur	BELLEBIA Sohbi	Pr	Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbés
Examineur	BEKHTI Mohamed Amine	MCA	Université Mustapha STAMBOULI de Mascara
Encadreur	BENYOUCEF Abdelghani	Pr	Université Mustapha STAMBOULI de Mascara
Co-Encadreur	BENGHALEM Abderrezak	Pr	Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbés

Année Universitaire : 2021-2022



## *À la mémoire de mon défunt père*

*Tu n'es plus parmi nous mais tu es toujours en nous,  
comme une voix qui nous rappelle chaque jour tout  
ce que tu nous as enseigné.*

*Je te dédie cet événement que tu as tant attendu, soulagée que tu aies pu  
suivre ce processus jusqu'à son terme, en m'offrant tout ton soutien pour le  
rendre possible.*

*Je t'aime papa, repose en paix.*

*À ma mère*

*À mon frère et mes sœurs*

*À mes neveux et nièces*

*À tous ceux qui me sont chers*

---

# *Remerciements*

---

## **Remerciements**

*Les travaux de thèse, présentés dans ce manuscrit, ont été réalisés au laboratoire des sciences et Techniques de l'Eau de l'université Mustapha Stambouli de Mascara et à l'institut universitaire des matériaux de l'université d'Alicante-Espagne (Instituto Universitario de Materiales. Universidad de Alicante).*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance et ma profonde gratitude à Monsieur A. Benyoucef professeur à la faculté des sciences et Technologie de l'université Mustapha Stambouli de Mascara, d'avoir bien voulu accepter de diriger mes travaux de recherche et qui a su me faire bénéficier sans réserve de ses connaissances scientifiques incontestables qui m'ont été d'une utilité certaine.*

*Je tiens à adresser également mes vifs remerciements à Madame E. Morallon professeur à l'université d'Alicante, qui m'a accueilli dans son laboratoire dans lequel j'ai effectué une grande partie de mes travaux de thèse et qui m'a fait l'honneur de co-encadrer mon étude et dont j'ai profité pleinement non seulement de son accueil mais aussi de ses conseils éclairés.*

*Mes sincères remerciements vont aussi à Monsieur A. Benghalem professeur à l'université de Sidi Bel Abbès, pour avoir aimablement co-encadrer mon travail.*

*Je remercie vivement Monsieur A. REGUIG Bendoukha professeur à l'université Mustapha Stambouli de Mascara qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury de cette thèse.*

*Mes sincères remerciements vont aussi à Madame S. TALEB professeur à l'université de Sidi Bel Abbès, qui m'a fait un grand honneur en acceptant de juger le travail de cette thèse.*

*Mes vifs remerciements vont également à Monsieur S. BELLEBIA professeur à l'université de Sidi Bel Abbès, pour l'honneur qu'il me fait de juger ce travail.*

*Je remercie bien vivement Monsieur M.A. BEKHTI maître de conférences à l'université de Mascara, d'avoir accepté d'être examinateur de ce travail.*

*J'exprime toute ma reconnaissance au Dr. Francisco Montilla. Merci Paco pour votre gentillesse, votre disponibilité et vos précieux conseils que vous n'avez cessé de me prodiguer.*

*J'adresse mes remerciements les plus sincères à Andrés, David, Sandra et Johny pour l'incalculable concours qu'ils ont apporté à la réalisation de ce travail tant au plan matériel que moral.*

*Merci également à toute l'équipe du groupe GEPE de l'université d'Alicante, pour leur accueil, leur aide et tous les bons moments partagés.*

*Enfin, je tiens à remercier profondément mes parents, mon frère, mes sœurs et mes amis (es) qui m'ont toujours soutenu.*

## RESUME

---

Le présent travail consiste à développer et caractériser de nouveaux nanocomposites hybrides à base de polymères conducteurs renforcés par des nanoparticules inorganiques. Les nanocomposites objets de cette étude ont été élaborés par différentes méthodes. Dans une première approche, des matériaux hybrides polymère/ $V_2O_5$  ont été synthétisés par polymérisation chimique oxydative in-situ de l'aniline (ANI) et/ou de l'*N*-phényl-*o*-phénylènediamine (PPD) en présence de nanoparticules de pentoxyde de vanadium ( $V_2O_5$ ). Une autre méthodologie de synthèse a été développée pour obtenir des matériaux composites électroactifs à base de carbure de titane (TiC) et de dioxyde de titane ( $TiO_2$ ) piégés par voie électrochimique dans une matrice polymère de poly(*N*-phényl-*o*-phénylènediamine). Les différentes techniques de caractérisations physico-chimiques et électrochimiques utilisées ont montré que la présence des nanoparticules piégées dans la matrice polymère a permis d'améliorer la conductivité, la cinétique de transfert d'électrons et l'activité électrochimique. Les résultats de l'étude du comportement électrochimique des nanocomposites, obtenus par synthèse électrochimique, vis-à-vis de l'électrooxydation des acides ascorbique (AA) et urique (AU), ont démontré que l'oxydation électrochimique de l'acide urique n'a pas été affectée par la présence d'acide ascorbique en solution, ce qui offre une voie intéressante pour le développement d'un capteur électrochimique pour la détection non invasive de l'acide urique et sa quantification sans l'interférence de l'acide ascorbique.

**Mots clés :** Nanocomposites hybrides, nanoparticules, polymérisation, Aniline, *N*-phényl-*o*-phénylènediamine, électropolymérisation, oxyde de vanadium (V), carbure de titane, dioxyde de titane, électrooxydation, Acide urique, acide ascorbique.



## ABSTRACT

---

The present work consists in developing and characterizing new hybrid nanocomposites based on conductive polymers reinforced with inorganic nanoparticles. The nanocomposites which are the object of this study have been developed by different methods. In a first approach, polymer/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hybrid materials were synthesized by in-situ oxidative chemical polymerization of aniline (ANI) and/or N-phenyl-o-phenylenediamine (PPD) in the presence of vanadium pentoxide (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) nanoparticles. Another synthesis methodology was developed to obtain electroactive composite materials based on titanium carbide (TiC) and titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) electrochemically entrapped in a poly(N-phenyl-o-phenylenediamine) polymer matrix. The different physicochemical and electrochemical characterization techniques used showed that the presence of the nanoparticles trapped in the polymer matrix improved the conductivity, the electron transfer kinetics and the electrochemical activity. The results of the study of the electrochemical behavior of the nanocomposites, obtained by electrochemical synthesis, towards the electrooxidation of ascorbic (AA) and uric (UA) acids, demonstrated that the electrochemical oxidation of uric acid was not affected by the presence of ascorbic acid in solution, which offers an interesting pathway for the development of an electrochemical sensor for the non-invasive detection of uric acid and its quantification without the interference of ascorbic acid.

**Keywords:** hybrid nanocomposites, nanoparticles, polymerization, Aniline, N-phenyl-o-phenylenediamine, electropolymerization, vanadium (V) oxide, titanium carbide, titanium dioxide, electrooxidation, uric acid, ascorbic acid.

يشتمل العمل الحالي على تطوير وتحديد خصائص مركبات نانوية هجينة جديدة قائمة على البوليمرات الموصلة والمدعومة بجسيمات نانوية غير عضوية. تم تطوير المركبات النانوية في هذه الدراسة بطرق مختلفة. في النهج الأول، تم تخليق المواد الهجينة بوليمر/5O<sub>2</sub>V بواسطة البلمرة الكيميائية المؤكسدة في الموقع للأنيلين (ANI) و/أو phenyl-o-phenylenediamine (PPD) في وجود جزيئات نانوية من أكسيد الفاناديوم (5O<sub>2</sub>V). كما تم تطوير منهجية تخليقية أخرى للحصول على مواد مركبة ذات نشاط كهربائي استنادا على كربيد التيتانيوم (CiT) وثاني أكسيد التيتانيوم (2TiO) المحصورة كهروكيميائيا في مصفوفة بوليمر (polyPPD). وأظهرت تقنيات تحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية و الكهروكيميائية المختلفة المستخدمة أن وجود الجسيمات النانوية المحصورة في مصفوفة البوليمر أدى إلى تحسين القدرة على التوصيل ونقل الإلكترون والنشاط الكهروكيميائي. وقد أظهرت نتائج السلوك الكهروكيميائي للمركبات النانوية، التي تم الحصول عليها بالتخليق الكهروكيميائي، فيما يتعلق بالأكسدة الكهروكيميائية لأحماض الأسكوربيك (AA) و اليوريك (AU) أن الأكسدة الكهروكيميائية لحمض اليوريك لم تتأثر بوجود حمض الأسكوربيك في المحلول ، الذي يوفر مسارا مثيرا للاهتمام لتطوير مستشعر كهروكيميائي للكشف عن حمض اليوريك وتحديده الكمي دون تدخل حمض الأسكوربيك.

**الكلمات الأساسية:** المركبات النانوية الهجينة، الجزيئات النانوية،البلمرة، الأنيلين ، N-phenyl-o-phenylenediamine ،البلمرة الكهربائية، أكسيد الفاناديوم (V) ، كربيد التيتانيوم ، ثاني أكسيد التيتانيوم ، الأكسدة الكهربائية ، حمض اليوريك ، حمض الأسكوربيك.

---

# ***Table des matières***

---

# TABLE DES MATIÈRES

<b>Liste des figures</b> .....	1
<b>Liste des tableaux</b> .....	6
<b>Liste des abréviations</b> .....	8
<b>Introduction générale</b> .....	11

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

I. 1. Introduction .....	17
I. 2. Polymères conducteurs .....	17
I. 2. 1. Définition .....	17
I. 2. 2. Les différents types de polymères conducteurs .....	17
I. 2. 2. 1. Polymères conducteurs intrinsèques (PCIs) .....	17
I. 2. 3. Structure électronique et mode de conduction des polymères conducteurs .....	19
I. 2. 4. Dopage des polymères conducteurs .....	19
I. 2. 5. Synthèse des polymères conducteurs électroniques .....	22
I. 2. 5. 1. Synthèse par voie chimique .....	22
I. 2. 5. 2. Synthèse par voie électrochimique .....	23
I. 2. 6. Applications des polymères conducteurs .....	23
I. 3. État de l'art sur les nanocomposites .....	24
I. 3. 1. Constituants des nanocomposites .....	24
I. 3. 1. 1. Matrice .....	24
I. 3. 1. 2. Renforts .....	25
I. 3. 2. Classification des nanocomposites suivant la matrice .....	26
I. 3. 3. Les nanocomposites à matrice polymère .....	26
I. 3. 3. 1. Nanocomposites polymères à base de matériaux inorganiques .....	26
I. 3. 4. Les différentes méthodes de synthèse de nanocomposites polymères/nanoparticules .....	27
I. 3. 4. 1. Mélange direct .....	27
I. 3. 4. 1. 1. Mélange fondu .....	27
I. 3. 4. 1. 2. Mélange de solutions .....	28
I. 3. 4. 2. Traitement Sol-Gel .....	28
I. 3. 4. 3. Polymérisation In-situ .....	29

I. 4.	La polyaniline .....	29
I. 4. 1.	Structures de la polyaniline .....	29
I. 4. 2.	Dopage de la polyaniline .....	31
I. 4. 2. 1.	Dopage par oxydation .....	31
I. 4. 2. 2.	Dopage par protonation .....	31
I. 4. 3.	Mécanisme de polymérisation de la PANI .....	33
I. 5.	Les nanoparticules inorganiques .....	34
I. 5. 1.	Le carbure de titane (TiC) .....	34
I. 5. 1. 1.	Structure cristalline .....	34
I. 5. 1. 2.	Caractéristiques et propriétés .....	34
I. 5. 2.	Le pentoxyde de vanadium (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) .....	36
I. 5. 2. 1.	Structure cristalline .....	36
I. 5. 2. 2.	Caractéristiques et propriétés .....	36
I. 5. 3.	Le dioxyde de titane (TiO <sub>2</sub> ) .....	37
I. 5. 3. 1.	Propriétés structurales .....	37
I. 6.	Analytes d'intérêt biologique étudiés pour l'application électrochimique .....	38
I. 6. 1.	L'acide ascorbique (AA) .....	38
I. 6. 1. 1.	Caractéristiques générales de l'acide ascorbique .....	38
I. 6. 1. 2.	Détermination de l'AA par des méthodes électrochimiques .....	39
I. 6. 2.	L'acide urique (AU) .....	40
I. 6. 2. 1.	Caractéristiques générales de l'acide urique .....	40
I. 6. 2. 2.	Détermination de l'AU par des méthodes électrochimiques .....	41
	Références bibliographiques .....	43

## Chapitre II : Techniques et méthodes expérimentales

II. 1.	Introduction .....	53
II. 2.	Produits utilisés .....	53
II. 3.	Synthèse des nanocomposites (polymères / nanoparticules de CIMTs) .....	55
II. 3. 1.	Synthèse chimique de nanocomposites polymère/ V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	55
II. 3. 2.	Préparation des électrodes composites à base de PolyPPD et de nanoparticules de TiC et TiO <sub>2</sub> .....	56
II. 3. 2. 1.	Optimisation des conditions de polymérisation de la PolyPPD .....	56
II. 3. 2. 2.	Prétraitement des électrodes de carbone vitreux .....	56

II. 3. 2. 3. Méthodologie de synthèse .....	56
II. 3. 3. Caractérisation électrochimique .....	58
II. 4. Les techniques de caractérisation et de synthèse électrochimiques .....	58
II. 4. 1. La voltammétrie cyclique (VC) .....	59
II. 4. 2. La Chronoampérométrie (CA) .....	60
II. 4. 3. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) .....	62
II. 5. Techniques de caractérisation physico-chimique .....	62
II. 5. 1. Spectroscopie Photoélectronique à rayons X (XPS) .....	62
II. 5. 2. Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	64
II. 5. 3. Diffraction des rayons X (DRX) .....	64
II. 5. 4. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	65
II. 6. Spectrométrie UV-visible .....	66
II. 7. Microscopie électronique à balayage à émission de champ (FESEM) .....	67
II. 8. Paramètres analytiques .....	68
II. 8. 1. Sensibilité .....	68
II. 8. 2. Limite de détection et de quantification .....	68
Références bibliographiques.....	70

### **Chapitre III : Synthèse et caractérisation de composites polymère/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à base de poly(N-phényl-o-phénylènediamine)**

III. 1. Introduction .....	73
III. 2. Caractérisation des nanocomposites (polymère /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ).....	74
III. 2. 1. Caractérisation physico-chimique.....	74
III. 2. 1. 1. Spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS) .....	74
III. 2. 1. 2. Analyse thermogravimétrique .....	80
III. 2. 1. 3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	81
III. 2. 1. 4. Diffraction des rayons X.....	82
III. 2. 2. Spectroscopie UV-visible.....	82
III. 2. 3. Caractérisation électrochimique des composites polymères/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	85
III. 3. Conclusion .....	88
Références bibliographiques:.....	89

## **Chapitre IV : Synthèse électrochimique de matériaux nanocomposites à base de carbure de titane et de dioxyde de titane avec de la poly(N-phényl-o-phénylènediamine)**

IV. 1.	Introduction .....	95
IV. 2.	Optimisation des conditions de polymérisation de la PolyPPD .....	96
IV. 3.	Polymérisation électrochimique de la PPD sur des électrodes de carbone modifiées par des nanoparticules de TiC et TiO <sub>2</sub> .....	96
IV. 4.	Préparation des électrodes composites à base de PolyPPD et de nanoparticules de TiC et TiO <sub>2</sub> .....	101
IV. 4. 1.	Caractérisation électrochimique des électrodes CV/TiC/TiC+TiO <sub>2</sub> -@PolyPPD synthétisées .....	102
IV. 4. 1. 1.	Caractérisation par voltammétrie cyclique .....	102
IV. 4. 1. 2.	Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	103
IV. 4. 2.	Analyse morphologique .....	105
IV. 4. 3.	Analyse physicochimique par XPS .....	109
IV. 5.	Conclusion .....	112
	Références bibliographiques.....	113

## **Chapitre V : Étude électrochimique des matériaux composites dans la détection de l'acide ascorbique et de l'acide urique**

V. 1.	Introduction .....	117
V. 2.	Caractérisation électrochimique des matériaux d'électrodes synthétisés .....	118
V. 3.	Détection électrochimique des acides ascorbique et urique .....	119
V. 3. 1.	Oxydation électrochimique de l'acide ascorbique .....	120
V. 3. 2.	Oxydation électrochimique de l'acide urique .....	123
V. 3. 3.	Dosage électrochimique de l'acide urique en présence d'acide ascorbique .....	126
V. 4.	Performances analytiques des électrodes composites .....	127
V. 5.	Conclusion .....	129
	Références bibliographiques .....	130

**Conclusion générale**.....135

**Annexes** .....138

---

# *Liste des figures*

---



# LISTE DES FIGURES

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

<i>Figure I.1</i> : Structure fondamentale des polymères classiques à conduction intrinsèque.....	18
<i>Figure I.2</i> : (a) structures fondamentales, (b) polaroniques et (c) bipolaroniques d'un polymère conducteur, en utilisant PPy comme exemple. ....	20
<i>Figure I.3</i> : Structure de bande de PPy après la formation d'un polaron (a), après la formation d'un bipolaron (b) et après l'accumulation d'une haute densité de bipolarons (c)...	21
<i>Figure I.4</i> : Structure générale de la polyaniline. ....	30
<i>Figure I.5</i> : États d'oxydation de la polyaniline (PANI) .....	31
<i>Figure I.6</i> : Dopage protonique de la polyaniline. ....	32
<i>Figure I.7</i> : Mécanisme de polymérisation d'aniline. ....	33
<i>Figure I.8</i> : Structure cristalline de type NaCl : présentée par le TiC.....	34
<i>Figure I.9</i> : Différentes formes d'AA en fonction du pH. ....	38
<i>Figure I.10</i> : Réactions d'oxydation de l'AA. <b>A</b> ) Réaction d'oxydation réversible. <b>B</b> ) Réaction d'hydrolyse irréversible. <b>C</b> ) Réaction globale irréversible. ....	40
<i>Figure I.11</i> : Réaction d'oxydation de l'AU en allantoïne à $\text{pH} \geq 6$ .....	42

## Chapitre II : Techniques et méthodes expérimentales

<i>Figure II.1</i> : Synthèse des composites par voie électrochimique <b>A</b> ) en l'absence des nanoparticules en solution. <b>B</b> ) en présence des nanoparticules en solution.....	57
<i>Figure II.2</i> : Cellule électrochimique à trois électrodes.....	59
<i>Figure II.3</i> : <b>A</b> ) Onde de potentiel cyclique triangulaire appliqué dans le temps et <b>B</b> ) voltammogramme cyclique considérant un processus électrochimique faradique Redox : ....	60
<i>Figure II.4</i> : <b>A</b> ) Profil du potentiel en fonction du temps et <b>B</b> ) Profil du courant en fonction du temps, dans une expérience chronoampérométrique pendant l'application d'un seul saut de potentiel. ....	61

**Figure II.5** : Photoémission d'électrons pendant un test XPS. .... 63

### **Chapitre III : Synthèse et caractérisation de composites polymère/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à base de poly(N-phényl-o-phénylènediamine).**

**Figure III.1** : Spectres XPS correspondant aux signaux O1s et V2p pour : **A)** PolyPPD et **B)** PolyPD/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Encart : Agrandissement de la région V2p. .... 76

**Figure III.2** : Spectres XPS correspondant aux signaux O1s et V2p pour : **A)** Poly(ANI-co-PPD) et **B)** Poly(ANI-co-PPD)/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Encart : Agrandissement de la région V2p. .... 77

**Figure III.3** : Spectres XPS correspondant aux signaux N1s pour les polymères : **A)** PolyPPD et **B)** Poly(ANI-co-PPD). .... 78

**Figure III.4** : Spectres XPS correspondant aux signaux N1s pour les composites polymères/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : **A)** PolyPPD/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et **B)** Poly(ANI-co-PPD)/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. .... 79

**Figure III.5** : Courbes ATG des : **A)** copolymères et homopolymères ; et **B)** composites polymère/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. .... 81

**Figure III.6** : Spectres d'absorption IRTF des composites polymère/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. .... 82

**Figure III.7** : Diffractogrammes de rayons X des composites polymère/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. .... 83

**Figure III.8** : **A)** Spectres UV-vis, et **B)** Tracé de Tauc des nanocomposites poly (ANI-co-PPD)/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et PolyPPD/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dispersés dans du DMSO. .... 85

**Figure III.9** : Voltammogrammes cycliques de : **A)** poly (ANI-co-PPD) et poly (ANI-co-PPD)/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et **B)** PolyPPD et PolyPPD/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Toutes les mesures ont été effectuées dans du HClO<sub>4</sub> 1 M sous atmosphère N<sub>2</sub> à  $v_{scan}$  50 mV/s. .... 86

### **Chapitre IV : Synthèse électrochimique de matériaux nanocomposites à base de carbure de titane et de dioxyde de titane avec de la poly(N-phényl-o-phénylènediamine).**

**Figure IV. 1** : **A)** Voltammogrammes cycliques de la polymérisation électrochimique de la PPD sur l'électrode CV/TiC dans (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; 1M + PPD ; 10 mmol.L<sup>-1</sup>) à 50 mV s<sup>-1</sup> sous atmosphère de N<sub>2</sub> pendant 30 cycles. **B)** Caractérisation électrochimique des électrodes CV/TiC et CV/TiC/PolyPPD dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1M) à 50 mV s<sup>-1</sup> sous atmosphère de N<sub>2</sub>. .... 97

<b>Figure IV. 2 :</b> <b>A)</b> Voltammogrammes cycliques des électrodes CV/TiC/PolyPPD dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1M) sous atmosphère de N <sub>2</sub> à différentes vitesses de balayage. <b>B)</b> Intensité des pics cathodiques et anodiques en fonction de la vitesse de balayage. ....	99
<b>Figure IV. 3 :</b> <b>A)</b> Voltammogrammes cycliques de la polymérisation électrochimique de la PPD sur l'électrode CV/TiO <sub>2</sub> dans (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 1M + PPD ; 10 mmol.L <sup>-1</sup> ) à 50 mV s <sup>-1</sup> sous atmosphère de N <sub>2</sub> pendant 30 cycles. <b>B)</b> Comparaison de la réponse électrochimique des électrodes CV/TiC/PolyPPD et CV/TiO <sub>2</sub> /PolyPPD dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1M) à 50 mV s <sup>-1</sup> sous atmosphère de N <sub>2</sub> . ....	100
<b>Figure IV.4 :</b> Voltammogrammes cycliques de la synthèse électrochimique des électrodes composites CV/TiC/TiC+TiO <sub>2</sub> @PolyPPD dans (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 1M + PPD ; 10 mmol.L <sup>-1</sup> ) à 50 mV.s <sup>-1</sup> , sous agitation et sous atmosphère de N <sub>2</sub> pendant 140 cycles.....	101
<b>Figure IV.5 :</b> Caractérisation électrochimique de CV/TiC/TiC+TiO <sub>2</sub> @PolyPPD dans (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 1M) à 50 mV s <sup>-1</sup> , sous atmosphère de N <sub>2</sub> . ....	102
<b>Figure IV.6 :</b> Diagrammes de Bode pour <b>A)</b> CV/TiC, <b>B)</b> CV/TiC/PolyPPD et <b>C)</b> CV/TiC/TiC+TiO <sub>2</sub> @PolyPPD pour les électrodes.....	104
<b>Figure IV.7 :</b> Diagrammes de Nyquist des matériaux d'électrode : CV/TiC, CV/TiC/PolyPPD et CV/TiC/TiC+TiO <sub>2</sub> @PolyPPD. Conditions : (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 1 M) à 0.72 V sous atmosphère de N <sub>2</sub> . ....	105
<b>Figure IV.8 :</b> Micrographies FESEM et analyse de la composition chimique par EDX des matériaux CV/TiC/PolyPPD. ....	106
<b>Figure IV.9 :</b> Micrographies FESEM et analyse de la composition chimique par EDX des matériaux composites CV/TiC/TiC+TiO <sub>2</sub> @PolyPPD.....	107
<b>Figure IV.10 :</b> Micrographies FESEM de la section transversale des matériaux composites CV/TiC/PolyPPD et CV/TiC/TiC+TiO <sub>2</sub> @PolyPPD. ....	108
<b>Figure IV.12:</b> Spectres XPS des électrodes CV/TiC/PolyPPD et CV/TiC/TiC+TiO <sub>2</sub> @PolyPPD synthétisées : <b>A)</b> N1s et <b>B)</b> Ti2p. ....	111

## Chapitre V : Étude électrochimique des matériaux composites dans la détection de l'acide ascorbique et de l'acide urique.

- Figure V.1 :** Voltammogrammes cycliques des électrodes CV/TiC, CV/TiC/PolyPPD et CV/TiC/TiC+TiO<sub>2</sub>@PolyPPD dans une solution tampon phosphate 0,1 M (pH=7,2) à 50 mV.s<sup>-1</sup> sous atmosphère d'azote (N<sub>2</sub>)..... 118
- Figure V.2 :** A) Voltammogrammes cycliques pendant le 1<sup>er</sup> balayage d'oxydation à 50 mV s<sup>-1</sup> et B) chronoampérogrammes à 1,0 V pour différentes concentrations d'AA sur l'électrode CV/TiC/PolyPPD dans du PBS 0,1 M (pH = 7,2). ..... 120
- Figure V.3 :** A) Voltammogrammes cycliques pendant le 1<sup>er</sup> balayage d'oxydation à 50 mV s<sup>-1</sup> et B) chronoampérogrammes à 1,0 V pour différentes concentrations d'AA sur l'électrode CV/TiC dans du PBS 0,1 M (pH = 7,2). ..... 121
- Figure V.4 :** A) Voltammogrammes cycliques pendant le 1<sup>er</sup> balayage d'oxydation à 50 mV s<sup>-1</sup> et B) chronoampérogrammes à 1,0 V pour différentes concentrations d'AA sur l'électrode CV/TiC /TiC+TiO<sub>2</sub>@PolyPPD dans du PBS 0,1 M (pH = 7,2). ..... 122
- Figure V.5 :** A) Voltammogrammes cycliques pendant le 1<sup>er</sup> balayage d'oxydation à 50 mV s<sup>-1</sup> et B) chronoampérogrammes à 1,0 V pour différentes concentrations d'AU sur l'électrode CV/TiC dans du PBS 0,1 M (pH = 7,2). ..... 123
- Figure V.6 :** A) Voltammogrammes cycliques pendant le 1<sup>er</sup> balayage d'oxydation à 50 mV s<sup>-1</sup> et B) chronoampérogrammes à 1,0 V pour différentes concentrations d'AU sur l'électrode CV/TiC/PolyPPD dans du PBS 0,1 M (pH = 7,2) ..... 124
- Figure V.7 :** A) Voltammogrammes cycliques pendant le 1<sup>er</sup> balayage d'oxydation à 50 mV s<sup>-1</sup> et B) chronoampérogrammes à 1,0 V pour différentes concentrations d'AU sur l'électrode CV/TiC /TiC+TiO<sub>2</sub>@PolyPPD dans du PBS 0,1 M (pH = 7,2). ..... 125
- Figure V.8 :** Voltammogrammes obtenus pour l'électrode CV/TiC/TiC +TiO<sub>2</sub>@PolyPPD dans une solution de PBS 0.1 M (pH=7,2) à 50 mV.s<sup>-1</sup> sous atmosphère d'azote (N<sub>2</sub>) en présence de 1 mmol.L<sup>-1</sup> UA et 32 µmol.L<sup>-1</sup> AA. .... 126
- Figure V.9 :** Courbes d'étalonnage obtenues dans des conditions de chronoampérométrie à 1,0 V : A) acide ascorbique et B) acide urique. Évolution des densités de courant d'oxydation des acides ascorbique et urique en fonction de leurs concentrations. .... 127

---

# *Liste des tableaux*

---

## LISTE DES TABLEAUX

### Chapitre I :

<i>Tableau I.1:</i> Propriétés et caractéristiques du carbure de titane. ....	35
<i>Tableau I.2:</i> Propriétés physiques de $V_2O_5$ . ....	36
<i>Tableau I.3:</i> Taux normaux d'AA dans les fluides physiologiques. ....	39
<i>Tableau I.4:</i> Taux normaux de l'AU dans les fluides physiologiques. ....	41

### Chapitre III :

<i>Tableau III.1:</i> Conditions opératoires de la synthèse des nanocomposites polymère/ $V_2O_5$ . ..	74
<i>Tableau III.2:</i> Composition chimique obtenue par XPS des composites Polymère/ $V_2O_5$ . ....	75
<i>Tableau III.3:</i> Propriétés des spectres d'absorption UV-vis ( $\lambda_1$ et $\lambda_2$ ) et l'énergie de la bande interdite optique ( $E_g$ ) des nanocomposites polymère/ $V_2O_5$ . ....	84
<i>Tableau III.4:</i> Paramètres électrochimiques obtenus à partir des VC's des polymères et des nanocomposites polymère/ $V_2O_5$ sur une électrode de CV dans une solution de $HClO_4$ 1 M à une vitesse de balayage de 50 mV/s. ....	87

### Chapitre IV :

<i>Tableau IV.1:</i> Conditions optimales de l'électropolymérisation de la PPD sur une électrode de Pt. ....	96
<i>Tableau IV.2:</i> Composition chimique et distribution des espèces Ti2p et N1s obtenues par XPS sur les différents matériaux d'électrode synthétisés. ....	110

### Chapitre V :

<i>Tableau V.1:</i> Chiffres de mérite analytiques des électrodes composites, déterminés à partir des résultats de la chronoampérométrie. ....	128
<i>Tableau V.2:</i> Performance comparative des électrodes pour la détection électrochimique de l'acide urique rapportée dans la littérature. ....	129

---

# *Liste des abréviations*

---

## Liste des Abréviations

**AA** : acide ascorbique

**ANI** : aniline

**ATG** : Analyse thermogravimétrique

**AU** : acide urique

**CA** : chronoampérométrie

**CE** : contre-électrode

**CIMTs** : composés inorganiques de métaux de transition

**CV** : carbone vitreux

**DRX** : diffraction des rayons X

**DMSO** : diméthylsulfoxyde

**ER** : électrode de référence

**ERH** : électrode réversible à hydrogène

**ET** : électrode de travail

**FESEM** : microscopie électronique à balayage à émission de champ

**FTIR** : Infra Rouge à Transformée de Fourier

**LOD** : limite de détection

**LOQ** : limite de quantification

**PANI** : polyaniline

**PCs** : polymères conducteurs

**PCCs** : polymères conducteurs conjugués



**PEDOT** : poly(3,4-éthylènedioxythiophène)

**PPD** : N-phényl-o-phénylènediamine (ou amino-2-diphénylamine)

**PolyPPD** : poly(N-phényl-o-phénylènediamine)

**PPy** : polypyrrole

**SIE** : spectroscopie d'impédance électrochimique

**TiC** : carbure de titane

**TiO<sub>2</sub>** : dioxyde de titane

**V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** : pentoxyde de vanadium

**VC** : voltampérométrie cyclique

**XPS** : spectroscopie photoélectronique à rayons X

---

# ***Introduction Générale***

---

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'évolution progressive et constante de la recherche scientifique dans le domaine des matériaux polymères a rendu possible leur application dans divers secteurs industriels tels que, l'électronique, l'emballage, l'industrie automobile, l'aérospatial...etc. Néanmoins, les performances des polymères s'avérant parfois insuffisantes, en raison de leurs propriétés intrinsèques qui se sont révélées être relativement faibles, il a été nécessaire d'en améliorer sans cesse les propriétés afin de les adapter toujours plus aux exigences de leur utilisation optimale.

Ainsi, l'évolution des matériaux polymères est passée par plusieurs étapes. Notamment, le développement des composites à matrice organique renforcée par des particules de taille micronique (ex : talc, fibre de verre, copeaux de bois, etc.), appelées charges ou renforts, dont l'introduction a permis d'améliorer les propriétés mécaniques et physiques de la matrice [1]. L'utilisation de charges de taille nanométrique a aboutit à l'apparition d'une nouvelle classe de matériaux qui sont les nanocomposites. Cette catégorie de matériaux présentant des propriétés nouvelles et améliorées a suscité un grand intérêt chez les chercheurs et les industriels.

Les matériaux nanostructurés hybrides constituent une classe particulière de systèmes composites formés de composants organiques et inorganiques répartis à l'échelle nanométrique. Au cours des deux dernières décennies, la synthèse de nanocomposites organiques-inorganiques a fait l'objet de nombreuses études en raison de leurs propriétés uniques et de leurs nombreuses applications potentielles [2, 3].

Les composés inorganiques de métaux de transition (c.-à-d. les nitrites, les carbures et les oxydes) sont considérés comme des matériaux prometteurs pour la synthèse des nanocomposites, compte tenu de leur faible coût de synthèse, de leur abondance, leur grande stabilité, leur forte activité catalytique et de leur faible empreinte environnementale. Ils sont appliqués dans une grande variété de domaines [4], notamment les supercondensateurs [5], les batteries Lithium [6] et les applications de détection avec des résultats remarquables [7,8]. Dans cette optique, la combinaison de composés inorganiques nanostructurés de métaux de transition avec des matériaux organiques, tels que les polymères, a permis un effet synergique entre les composants organiques-inorganiques qui

offrent des propriétés et des performances exceptionnelles pendant leur fonctionnement [9,10]. Plus précisément, l'utilisation de polymères conducteurs conjugués (PCCs) et électroactifs a suscité un grand intérêt pour la conception de matériaux composites, dans lesquels une amélioration de l'activité électrocatalytique a été observée dans certaines applications [11,12].

La polyaniline (PANI) et ses dérivés sont parmi les PCCs les plus intéressants pour de nombreuses applications. Des composites de ces polymères ont été utilisés dans la fabrication de nombreux dispositifs pour différentes applications, notamment des batteries, des piles à biocarburant, des dispositifs thermoélectriques et de stockage d'énergie [13,14]. Cependant, l'utilisation de ces composites dans les applications électrochimiques s'est révélée être l'une des plus prometteuse. En particulier, la conception de capteurs électrochimiques qui est devenue une approche très répandue dans de nombreuses études électroanalytiques et qui offre une sensibilité et une sélectivité élevées pour détecter les molécules cibles.

Notre étude s'intéresse à la synthèse de nouveaux nanocomposites à base de l'aniline (ANI) et de la N-phényl-o-phénylènediamine (PPD) renforcés par des nanoparticules inorganiques. Ces matériaux hybrides présentent de larges avantages par rapport aux polymères. D'une part, la présence d'un renfort inorganique conducteur peut augmenter la conductivité de l'échantillon. Et d'autre part, le matériau organique/inorganique est capable d'améliorer des propriétés, comparées à celles des polymères, telles que les propriétés physiques et mécaniques.

Dans ce cadre, notre travail s'articule autour de trois grands axes qui sont :

- La synthèse de matériaux hybrides polymère/ $V_2O_5$  par polymérisation chimique oxydative in-situ de l'aniline (ANI) et/ou de l'N-phényl-o-phénylènediamine (PPD) en présence de nanoparticules de pentoxyde de vanadium ( $V_2O_5$ ).
- La synthèse de matériaux composites électroactifs à base de carbure de titane (TiC) et de dioxyde de titane ( $TiO_2$ ) piégés par voie électrochimique dans une matrice polymère de poly(N-phényl-o-phénylènediamine).

- L'étude du comportement électrochimique des nanocomposites, obtenus par synthèse électrochimique, vis-à-vis de l'électrooxydation des acides ascorbique (AA) et urique (AU).

Notre thèse est divisée en cinq chapitres :

Le premier chapitre est une revue bibliographique qui introduit les principaux concepts liés aux différents matériaux organiques et inorganiques utilisés au cours des travaux de cette thèse.

Le deuxième chapitre présente les différentes techniques expérimentales de synthèse et de caractérisation utilisées tout au long de notre travail.

Le troisième chapitre concerne la synthèse des nanocomposites hybrides polymère /V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par polymérisation chimique oxydative.

Le quatrième chapitre sera consacré à la synthèse des matériaux composites électroactifs par voie électrochimique à partir des nanoparticules inorganiques et de polymère.

Le cinquième chapitre porte sur l'étude électrochimique des nanocomposites pour la détection des acides ascorbique (AA) et urique (AU).

Les résultats obtenus de ces travaux de thèse nous ont permis la publication de deux articles dans des journaux scientifiques de renommée internationale (cf. Annexes).

- POLYMER COMPOSITES (catégorie A)

**Synthesis and characterization of polymer/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> composites based on poly(2-aminodiphenylamine)**

Mounya Zenasni, Andres Quintero-Jaime, Abdelghani Benyoucef, Abderezak Benghalem.

- JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY (catégorie A)

**Electrochemical synthesis of composite materials based on titanium carbide and titanium dioxide with poly(N-phenyl-o-phenylenediamine) for selective detection of uric acid**

M. Zenasni, A. Quintero-Jaime, D. Salinas-Torres, A. Benyoucef, E. Morallón.

**Références bibliographiques :**

- [1] Alexandre Vermogen. Genèse des Microstructures et Conséquences sur les Propriétés Mécaniques dans les Polymères Semi-Cristallins Renforcés par des Charges Lamellaires. Thèse de Doctorat. INSA de Lyon, 2006.
- [2] Mukheerjee M, Datta A, Chakravorty D (1994) *Appl Phys Lett* 64:1159
- [3] Ramos J, Millan A, Palacio F (2000) *Polymer* 41:8461
- [4] S.A. Rasaki, B. Zhang, K. Anbalgam, T. Thomas, M. Yang, Synthesis and application of nano-structured metal nitrides and carbides: a review, *Prog. Solid State Chem.* 50 (2018) 1–15.
- [5] H.-J. Liu, J. Wang, C.-X. Wang, Y.-Y. Xia, Ordered hierarchical mesoporous/microporous carbon derived from mesoporous titanium-carbide/carbon composites and its electrochemical performance in supercapacitor, *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 1101–1108.
- [6] S.Y. Son, J. Hur, K.H. Kim, H.B. Son, S.G. Lee, I.T. Kim, SnTe–TiC–C composites as high-performance anodes for Li-ion batteries, *J. Power Sources* 365 (2017) 372–379.
- [7] S. Thanjam, M.F. Philips, S. Komathi, P. Manisankar, C. Sivakumar, A. Gopalan, K.-P. Lee, Course of poly(4-aminodiphenylamine)/Ag nanocomposite formation through UV vis spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 79 (2011) 1256–1266.
- [8] S.P. Selvam, M. Hansa, K. Yun, Simultaneous differential pulse voltammetric detection of uric acid and melatonin based on a self-assembled Au nanoparticle–MoS<sub>2</sub> nanoflake sensing platform, *Sens. Actuators B: Chem.* 307 (2020) 127683.
- [9] H. Xu, J. Tang, Y. Chen, J. Liu, J. Pu, Q.i. Li, Zn<sup>2+</sup>-doped polyaniline/graphene oxide as electrode material for electrochemical supercapacitors, *J. Electron. Mater.* 46 (2017) 6150–6157.
- [10] S. Sarkar, E. Guibal, F. Quignard, A.K. SenGupta, Polymer-supported metals and metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and applications, *J. Nanopart. Res.* 14 (2012) 715.

- [11] Q. Dong, M. Huang, C. Guo, G. Yu, M. Wu, Functionalized titanium carbide as novel catalyst support for Pd catalyzed electrochemical reaction, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 3206–3214.
- [12] V. Kiran, K.L. Nagashree, S. Sampath, Synergistic electrochemical activity of titanium carbide and carbon towards fuel cell reactions, *RSC Adv.* 4 (2014) 12057.
- [13] N. Oyama, T. Tatsuma, T. Sato, T. Sotomura, Dimercaptan–polyaniline composite electrodes for lithium batteries with high energy density, *Nature* 373 (1995) 598–600.
- [14] Q. Yao, L. Chen, W. Zhang, S. Liufu, X. Chen, Enhanced thermoelectric performance of single-walled carbon nanotubes/polyaniline hybrid nanocomposites, *ACS Nano* 4 (2010) 2445–2451.

# *Chapitre I*

---

## *Synthèse bibliographique*

---



## **I. 1. Introduction :**

Ce chapitre introduit les principaux concepts liés aux différents matériaux organiques et inorganiques utilisés au cours des travaux de cette thèse. Une revue bibliographique sur les polymères conducteurs et les nanocomposites et leurs principales propriétés est présentée, suivie d'une description générale des monomères et des nanoparticules inorganiques utilisés pour la synthèse des nanocomposites faisant l'objet de cette étude.

## **I. 2. Polymères conducteurs :**

### **I. 2. 1. Définition :**

Le terme "polymère conducteur" a été utilisé au cours des quatre dernières décennies pour désigner des macromolécules qui ont la capacité de transporter des charges. Les polymères conducteurs (PCs) ont la particularité de posséder une structure conjuguée permettant la délocalisation des électrons le long du squelette macromoléculaire. Cette conjugaison consiste, en première approximation, en l'alternance sur le squelette de liaisons simples avec des liaisons doubles [1].

### **I. 2. 2. Les différents types de polymères conducteurs :**

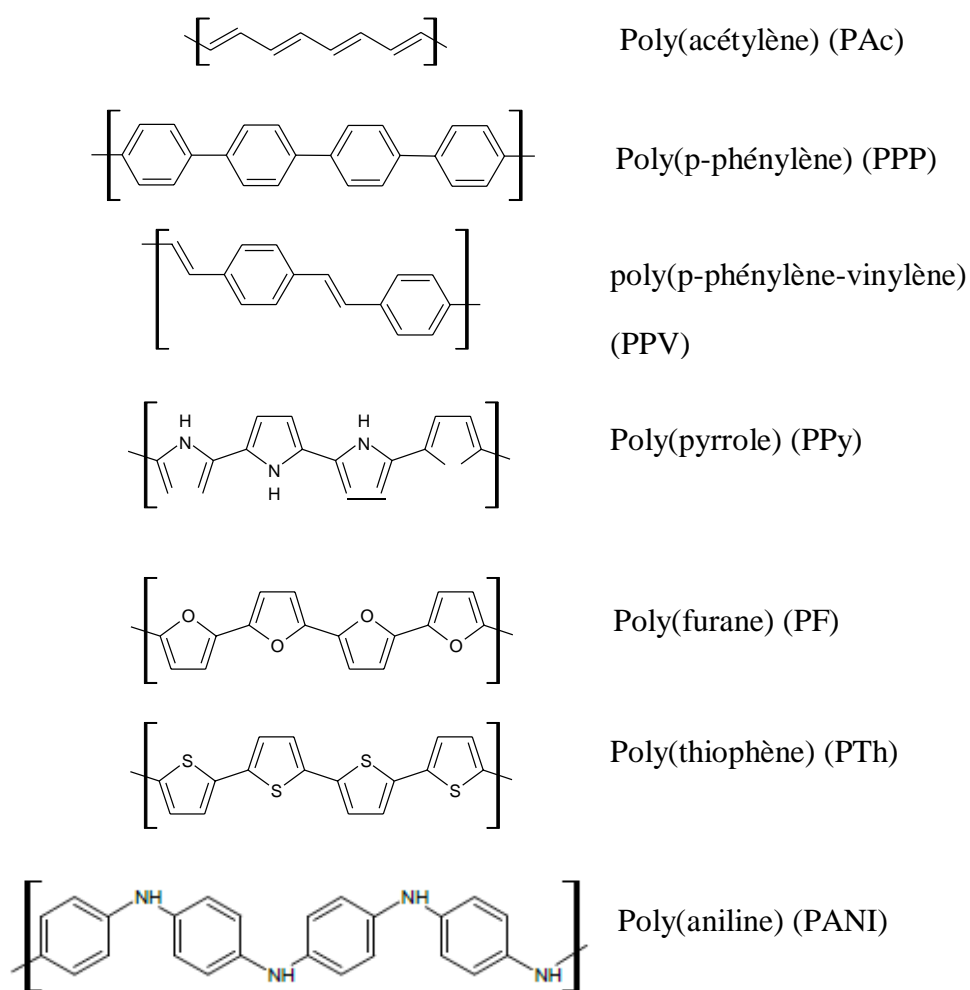
Il existe trois grands types de polymères conducteurs. Il s'agit des :

- Polymères conducteurs extrinsèques encore nommés composites conducteurs, 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 [2], soit de carbone [3].
- Polymères dits conducteurs ioniques qui sont des matériaux polymères présentant 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 [4].
- Polymères conducteurs intrinsèques.

#### ***I. 2. 2. 1. Polymères conducteurs intrinsèques (PCIs) :***

Pour qu'un polymère présente des propriétés conductrices intrinsèques, l'existence d'un système de liaisons  $\pi$  conjuguées tout au long de la chaîne polymère est une condition nécessaire. Le poly(acétylène) (PAC) apparaît donc comme le prototype ou le modèle le plus simple de PCIs, avec le poly(p-phénylène) (PPP) et le poly(p-phénylène-vinylène)

(PPV) (figure I.1). Il existe également un certain nombre de PCIs classiques qui incluent des hétéroatomes dans l'unité répétitive, tels que le poly(pyrrole) (PPy), le poly(furane) (PF) et le poly(thiophène) (PTh), également appelés polyaromatiques. Une mention spéciale doit être faite pour la poly(aniline) (PANI), car dans ce cas, l'atome d'azote de l'unité monomère fait partie du système  $\pi$ -conjugué, ce qui lui confère des propriétés uniques.



**Figure I.1** : Structure fondamentale des polymères classiques à conduction intrinsèque.

### **I. 2. 3. Structure électronique et mode de conduction des polymères conducteurs :**

Pour expliquer le phénomène de conduction, il est pratique d'utiliser la théorie des bandes, qui tente de décrire la structure électronique des matériaux. Selon cette théorie, les atomes d'un solide sont tellement serrés que leurs niveaux électroniques forment apparemment un continuum d'états d'énergie, que l'on appelle une bande. Les niveaux contenant les électrons de valence (orbitale moléculaire la plus occupée, HOMO) forment la bande de valence, tandis que les niveaux d'énergie inoccupés immédiatement supérieurs (orbitale moléculaire inoccupée la plus basse, LUMO) forment la bande de conduction. La conduction se produit lorsque les bandes sont partiellement occupées par des électrons. Dans le cas limite de chevauchement entre les deux bandes, la conduction est métallique. En revanche, lorsque les bandes sont séparées par un grand intervalle d'énergie ( $> 5$  eV), le matériau se comporte comme un isolant électrique. Dans les cas intermédiaires, on parle de matériaux semi-conducteurs, c'est-à-dire ceux pour lesquels un apport modéré d'énergie (thermique ou rayonnante) peut donner lieu à la transition d'électrons entre les deux bandes, en franchissant des barrières énergétiques ne dépassant pas 1 à 2 eV.

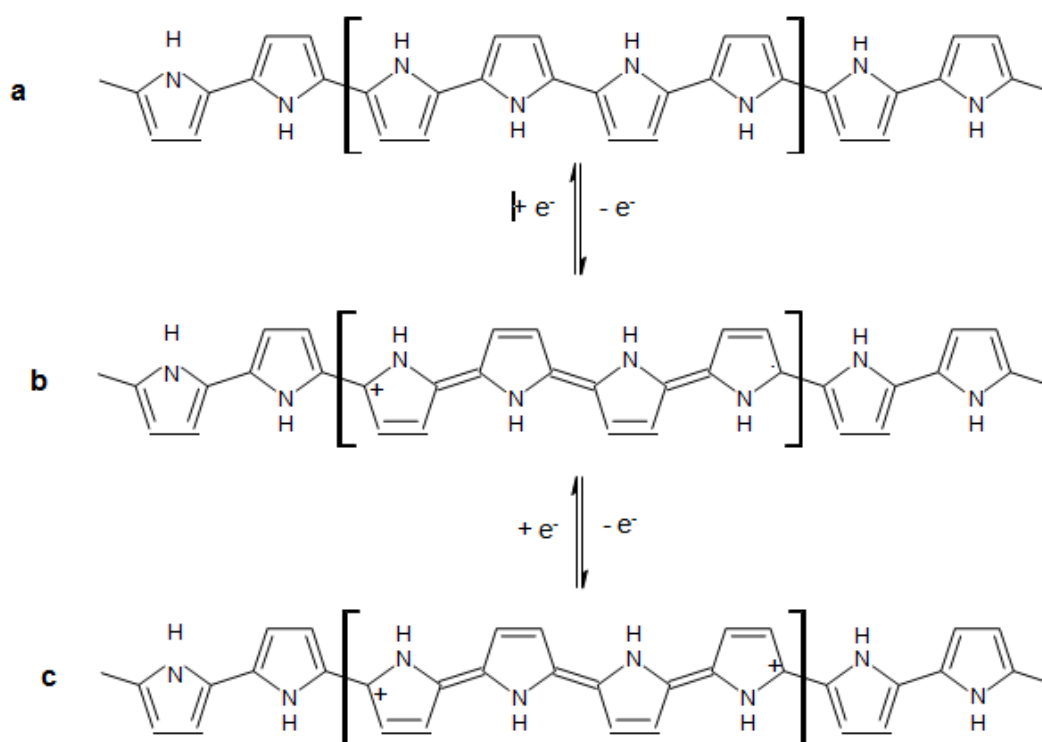
Dans leur état fondamental, les polymères conducteurs présentent une séparation entre les bandes de valence et de conduction. Ces bandes sont également appelées respectivement  $\pi$  et  $\pi^*$ , car elles sont le résultat de la combinaison des états de liaison et d'anti-liaison des orbitales p des atomes qui constituent le squelette du polymère.

### **I. 2. 4. Dopage des polymères conducteurs :**

Le dopage des polymères conducteurs est le processus qui confère à ces polymères une conductivité proche de celle des métaux. Il peut être défini de manière générale comme un processus d'introduction de charges mobiles dans le système  $\pi$ -conjugué, qui est réalisé par simple oxydation ou réduction du squelette de polymère. Cependant, la compréhension du phénomène est loin d'être banale et a fait l'objet d'études approfondies et de nombreuses controverses. Tout d'abord, il existe différents types de charges mobiles, nommées d'après la physique de l'état solide, dont les plus courantes sont le polaron et le bipolaron (figure I.2). Le polaron est un électron non apparié associé à une charge positive ou négative, également appelé cation radical ou anion radical, et se caractérise par un spin  $\frac{1}{2}$ .

Le bipolaron correspond à deux charges positives ou négatives confinées dans une petite région de la chaîne polymère, et ne possède pas de spin. En général, le bipolaron est le résultat de l'association de 2 polarons, ce qui se produit lorsque la densité de ces derniers dans le polymère est élevée [5].

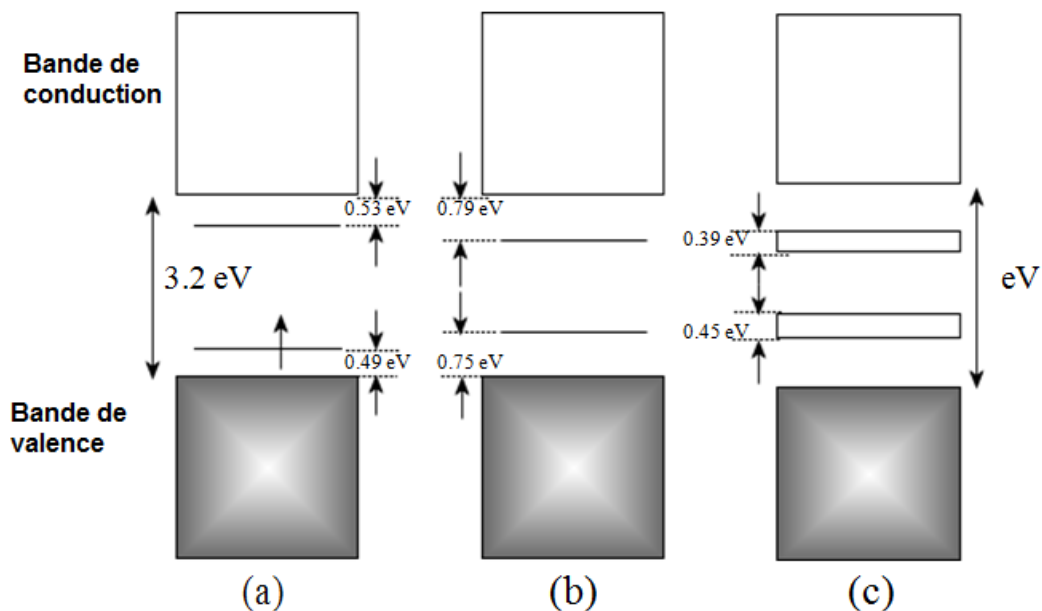
L'introduction de charges dans le système  $\pi$  s'accompagne d'une distorsion de la géométrie dans les unités monomères adjacentes, ce qui contribue à la stabilisation des charges. Dans les polymères dont les cycles aromatiques sont directement liés les uns aux autres, la délocalisation des polarons et des bipolarons implique un nombre discret d'unités monomères (4 à 8). Les anneaux qui contribuent à la délocalisation des charges sont "déformés" en une structure de type quinoïde (figure I.2).



**Figure I.2 :** (a) structures fondamentales, (b) polaroniques et (c) bipolaroniques d'un polymère conducteur, en utilisant PPy comme exemple.

En ce qui concerne la théorie des bandes, l'introduction de tels défauts se traduit par l'apparition d'états électroniques discrets dans la région énergétique précédemment vide entre les bandes de valence et de conduction. Le polaron et le bipolaron, tous deux chargés positivement ou négativement, introduisent deux niveaux d'énergie dans cette région (figure I.3) : un au-dessus de la bande de conduction, qui peut être à moitié plein (polaron) ou vide (bipolaron), et un légèrement au-dessous de la bande de valence, qui sera inoccupé. Dans le cas du PPy, dont le processus de dopage par oxydation a été bien caractérisé [6,7], la première étape consiste en la formation de polarons indépendants. Lorsque la densité des polarons est élevée, ils s'associent par paires pour former des bipolarons, dont les niveaux d'énergie diffèrent légèrement de ceux du polaron.

Comme on peut le voir dans la figure I.3, la présence de quelques défauts porteurs de charge ne modifie pas substantiellement le caractère isolant du matériau. Cependant, lorsque la densité de ces défauts est élevée, les niveaux intermédiaires donnent naissance à 2 bandes totalement inoccupées (amplitude  $\sim 0,4$  eV) qui permettent la promotion des électrons et donc la conduction.



**Figure I.3 :** Structure de bande de PPy après la formation d'un polaron (a), après la formation d'un bipolaron (b) et après l'accumulation d'une haute densité de bipolarons (c).

D'après l'étude de la théorie des bandes, l'une des principales différences entre les polymères conducteurs et les semi-conducteurs classiques est le degré élevé de dopage nécessaire pour atteindre l'état conducteur. Le rapport entre le nombre de charges introduites et le nombre d'unités monomères composant la chaîne atteint généralement des valeurs comprises entre 1/4 et 1/2, dans les cas les plus courants [8]. Le processus de dopage a donc des implications qui vont au-delà de la simple modification de la conductivité du matériau. Les plus importantes d'entre elles sont énumérées ci-dessous :

- Modification de la gamme des fréquences absorbées dans le spectre UV- visible, causée par l'apparition de nouvelles transitions électroniques autorisées (bandes polaroniques ou bipolaroniques). Se manifeste par des changements chromatiques avec l'état d'oxydation.
- Gonflement ou expansion du polymère dû à la répulsion entre les charges positives injectées et l'assimilation des anions à leurs sphères d'hydratation respectives.
- Augmentation du caractère hydrophile des structures.

### **I. 2. 5. Synthèse des polymères conducteurs électroniques :**

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 [9] ou la technique basée sur le plasma [10] existent mais sont moins répandues.

#### ***I. 2. 5. 1. Synthèse par voie chimique :***

La synthèse des polymères conducteurs par voie chimique est réalisée en présence des catalyseurs métalliques fortement réducteurs avec un contrôle des paramètres de synthèse. La concentration, la composition du catalyseur, le solvant, la température et la présence d'humidité jouent un rôle très important sur la structure et les propriétés du composé obtenu sous forme de poudre ou de film [11]. Cette voie chimique présente l'avantage de synthétiser des quantités considérables de polymère conducteur et elle est peu coûteuse [12], par contre elle présente souvent l'inconvénient de mal définition de la composition chimique et la structure des polymères [13].

### ***I. 2. 5. 2. Synthèse par voie électrochimique :***

La synthèse électrochimique des polymères conducteurs présente plus d'avantages que la synthèse chimique tels qu'une relative facilité de mise en œuvre, l'obtention de films dont l'épaisseur et la structure peuvent être contrôlées et reproductibles, l'adhérence et l'homogénéité des films, la possibilité d'étudier la croissance et la caractérisation des films in situ par des techniques spectroscopiques et électrochimiques. La synthèse se fait sous leur forme conductrice dopée à partir de leur monomère, par une réaction anodique ou cathodique.

La polymérisation anodique consiste en une oxydation électrochimique d'une solution contenant le monomère. Pour éviter la dégradation des polymères, il est important de déterminer les limites de potentiels pour les différents degrés d'oxydation [14]. Il y a plusieurs facteurs ou paramètres contrôlant l'électrosynthèse anodique :

- Le choix de l'électrolyte support est très important [15].
- Le potentiel optimum de formation du polymère déterminé par la voltammétrie cyclique.
- La chute ohmique: plus que le film de polymère déposé sur l'électrode est épais, plus la chute ohmique entre le potentiel réel à l'interface électrode-solution est importante [16].

D'autres paramètres ont leur importance aussi:

Le pH, la température et la technique électrochimique utilisée (potentiostatique, galvanostatique ou potentiodynamique).

### **I. 2. 6. Applications des polymères conducteurs :**

Les propriétés remarquables des polymères conducteurs permettent d'envisager un large champ d'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 [17-21], les cellules photovoltaïques [22-24], la protection contre la photodégradation [25-28] ou les lasers polymères [29]. Ils sont utilisés aussi comme membranes d'échange d'ions et câbles haute tension à isolation synthétique [30].

A l'état dopé, en changeant leur état d'oxydation, on peut utiliser les polymères conducteurs dans les électrodes de batteries [31,32], dans les revêtements antistatiques et peintures conductrices et comme adhésifs conducteurs [30]. Lorsqu'aucun changement

d'état d'oxydation a lieu, on peut les utiliser comme porteurs de charge ou dans le blindage électromagnétique [33, 34].

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 [30].

### **I. 3. État de l'art sur les nanocomposites :**

#### **I. 3. 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 dispersée appelée charge ou renfort. La présence du renfort peut avoir différents objectifs : conférer aux matériaux des propriétés spécifiques supplémentaires (magnétique, électrique, optique, couleur...), modifier leurs propriétés thermiques ou renforcer leurs propriétés mécaniques (module de Young, résistance aux chocs, à l'usure, à la déchirure...).

##### **I. 3. 1. 1. Matrice :**

Sur la base de la nature des matrices, les composites peuvent être classés en quatre grandes catégories:

- ✓ Composites à matrice polymère ;
- ✓ Composites à matrice métallique ;
- ✓ Composites à matrice céramique ;
- ✓ Composites à matrice de carbone [35].

Les composites à matrice polymère peuvent être traités à une température beaucoup plus basse, par rapport aux autres composites. Selon le type de la matrice polymère, les composites à matrice polymère sont divisés en composites thermodurcissables et en composites thermoplastiques [35].



### ***I. 3. 1. 2. 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 améliorer que la résistance mécanique et la rigidité.

Parmi, les charges utilisables dans les nanocomposites, on trouve principalement:

- ✓ Les nanoparticules de silicate comme les phyllosilicates (par exemple l'argile),
- ✓ Les microfibrilles et whiskers de cellulose,
- ✓ Les nanoparticules de carbone (fibres, tubes, lamelles...),
- ✓ Les particules métalliques (or, argent, platine),
- ✓ Les oxydes métalliques (magnétite, dioxyde de titane, silice....)

Les matériaux hybrides résultent le plus souvent de l'assemblage de deux matériaux : une partie inorganique et une partie organique. L'association de matériaux aussi différents confère généralement au composite des propriétés nouvelles que chacun des composants ne peut présenter seul (propriétés mécaniques, densité, perméabilité, couleur, propriétés hydrophobes....).

Pour améliorer les propriétés des matériaux composites, les scientifiques ont eu recours à des composites contenant des faibles charges avec des tailles de grains plus petites, conduisant au développement de microcomposites et la tendance récente dans la recherche sur les composites est dominée par les nanocomposites.

Les nanocomposites sont des composites dans lesquels une phase possède une morphologie nanométrique comme les nanoparticules, les nanotubes ou la nanostructure lamellaire [36]. L'amélioration des propriétés par l'addition de particules peut être obtenue par une bonne interaction entre les nanoparticules et la matrice et une bonne dispersion des nanoparticules dans la matrice.

Dans les nanocomposites, les liaisons covalentes, les liaisons ioniques, les forces de Vander Waals et la liaison hydrogène peuvent exister entre la matrice et les composants de la charge [35].

### **I. 3. 2. Classification des nanocomposites suivant la matrice:**

On peut appliquer la classification classique des composites suivant la nature de la matrice, dans l'ordre croissant de la température d'utilisation. Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine restreint de températures ne dépassant pas 200 à 300 °C, alors que les autres types de composites sont utilisés jusqu'à 600 degrés pour une matrice métallique et jusqu'à 1000 degrés pour une matrice céramique. Pour ces premiers, les composites à matrice polymère sont sûrement les plus développés du fait de leur importance commerciale et de la maîtrise de nombreux processus de fabrication (coût et savoir-faire).

Les procédés de fabrication des composites à matrice métallique s'inspirent de la métallurgie des poudres. Les composites à matrice métallique encore appelés MMCs pour metal-matrix composites se sont développés grâce à la facilité et à la maîtrise des procédés de fabrication ainsi qu'à leur faible coût.

### **I. 3. 3. Les nanocomposites à matrice polymère :**

De nombreux nanocomposites sont élaborés à partir d'un polymère dans lequel sont dispersées des nanoparticules. En effet, l'incorporation de nanocharges au sein de matériaux polymères permet de modifier leurs propriétés mécaniques [37], thermiques [38, 39], électriques [40] ou magnétiques [41] ; et d'élargir leur domaine d'application.

#### ***I. 3. 3. 1. Nanocomposites polymères à base de matériaux inorganiques :***

Les composites polymères constitués de nanoparticules inorganiques et de polymères organiques représentent une nouvelle classe de matériaux qui ont des propriétés plus performantes comparées à celles de leurs homologues de microparticules [42]. Les particules inorganiques assurent une stabilité mécanique et thermique et de nouvelles fonctionnalités qui dépendent de la nature chimique, la structure, la taille et la cristallinité des nanoparticules inorganiques (silice, oxydes de métaux de transition, nanocellulose, phosphates métalliques, chalcogénures métalliques et nanométalliques). Les particules inorganiques permettent d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques, thermiques, magnétiques, électroniques et optiques [43].

Divers procédés sont utilisés pour la préparation de nanocomposites inorganiques à base de polymères. Les plus importants sont:

- ✓ L'intercalation de nanoparticules dans le polymère à partir d'une solution.

- ✓ La polymérisation intercalative in-situ.
- ✓ L'intercalation en fusion.
- ✓ Mélange direct de polymères et de particules.
- ✓ La Synthèse chimique.
- ✓ La Polymérisation in situ.
- ✓ Le procédé sol-gel.

#### **I. 3. 4. Les différentes méthodes de synthèse de nanocomposites polymères/nanoparticules :**

Il existe trois procédés principaux pour synthétiser des nanocomposites de polymère/oxyde métallique. Le premier est le mélange direct d'un polymère et de nanoparticules d'oxyde métallique, soit sous forme de phases discrètes (appelées mélange à l'état fondu) soit en solution (mélange en solution). Le second est un procédé sol-gel, qui débute par l'association de précurseurs moléculaires à température ambiante, puis la formation d'un d'oxyde métallique par hydrolyse et condensation. La troisième est la polymérisation in-situ de monomères en présence de nanoparticules d'oxyde métallique.

##### ***I. 3. 4. 1. Mélange direct :***

Le mélange direct est la méthode la plus simple de préparation de nanocomposites polymère/oxyde métallique. Cette méthode ex-situ est populaire car elle ne limite pas la nature des nanoparticules et des polymères hôtes utilisés. Selon les conditions, le mélange peut normalement être divisé en mélange en fusion et mélange en solution. La principale difficulté dans le processus de mélange direct est toujours la dispersion efficace des nanoparticules dans la matrice polymère car ces dernières tendent à s'agglomérer.

##### ***I. 3. 4. 1. 1. Mélange fondu :***

Une des techniques classiques pour préparer des composites polymères consiste à disperser des particules dans un polymère, généralement un thermoplastique, à l'état fondu. La dispersion des particules est améliorée si elles sont fonctionnalisées par des molécules organiques dont la nature chimique est compatible avec celle du polymère. Actuellement, ce procédé est utilisé pour une large gamme de matériaux tels que les oxydes métalliques et les nanotubes de carbone.

#### ***1. 3. 4. 1. 2. Mélange de solutions :***

Cette méthode consiste à disperser des nanoparticules dans une solution polymère à l'aide d'un solvant adéquat, puis à évaporer ce solvant pour former des films ou des feuilles nanocomposites. Les avantages du mélange en solution comprennent le mélange rigoureux de la charge inorganique avec le polymère dans un solvant, ce qui facilite la désagrégation et la dispersion des nanoparticules de la charge.

Cette méthode consiste en trois étapes: dispersion des nanoparticules dans un solvant approprié, mélange avec le polymère (à température ambiante ou température élevée), et récupération du nanocomposite par précipitation ou coulée d'un film.

Le mélange en solution peut surmonter certaines des limitations du mélange à l'état fondu si le polymère et les nanoparticules sont tous deux dissous ou dispersés dans une solution.

#### ***1. 3. 4. 2. Traitement Sol-Gel :***

Plusieurs approches ont été développées pour améliorer la compatibilité entre les composants organiques et inorganiques. Parmi les nombreuses méthodes en cours de développement, la voie sol-gel a été largement appliquée en raison de sa capacité à contrôler la miscibilité entre les composants organiques et inorganiques au niveau moléculaire. Le terme sol-gel est associé à deux étapes réactionnelles: sol et gel. Un sol est une suspension colloïdale de particules solides en phase liquide et un gel est le réseau interconnecté formé entre les phases.

Les nanocomposites organo-inorganiques sont normalement préparés par le procédé sol-gel dans le solvant contenant des précurseurs et des polymères organiques. La voie la plus directe consiste à hydrolyser et à condenser les précurseurs en présence d'un polymère dans un système de solvant. Les matériaux préparés par traitement sol-gel ont une uniformité, une pureté élevée et des températures de frittage faibles par rapport à celles de ceux préparés par des réactions classiques à l'état solide. Les matériaux sol-gel sont classés par le mode de formation et les types de liaisons entre les composants : organiques, organométalliques et inorganiques.

Le problème associé au procédé sol-gel est que le processus de gélification conduit à une diminution considérable de la contrainte interne, ce qui peut entraîner une contraction des matériaux fragiles due à l'évaporation de solvants, de petites molécules et d'eau. De plus, les précurseurs sont coûteux et parfois toxiques, empêchant une amélioration et une application supplémentaires.

#### ***I. 3. 4. 3. Polymérisation In-situ :***

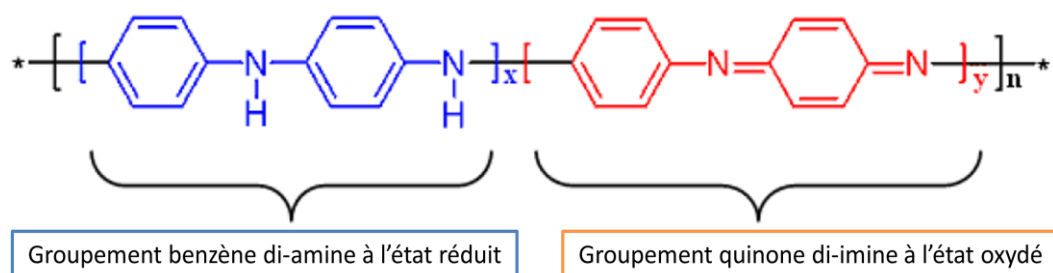
Les particules nanométriques sont dispersées dans la solution des monomères et le mélange obtenu est polymérisé par des méthodes de polymérisation standard. L'avantage de cette méthode est la possibilité de greffer le polymère sur la surface des particules. Différents types de nanocomposites ont été traités par la polymérisation in situ (Silica/Nylon6, silice/poly2-hydroxyéthylméthacrylate, l'alumine/PMMA, TiO<sub>2</sub>/PMMA, et CaCO<sub>3</sub>/PMMA). La clé de la polymérisation in situ est une dispersion appropriée des particules dans le monomère. Cela exige souvent la modification de la surface des particules, car, bien que la dispersion soit plus facile dans un liquide que dans un bain de fusion visqueux, le processus de sédimentation est également plus rapide.

#### **I. 4. La polyaniline :**

La polyaniline (PANI) est un des polymères conducteurs intrinsèques les plus intéressants vue sa stabilité environnementale, sa facilité de préparation et ses intéressantes propriétés électriques, optiques et électrochimique. Ce matériau est constitué d'une succession de cycles aromatiques de type benzéniques pontés par un hétéroatome d'azote.

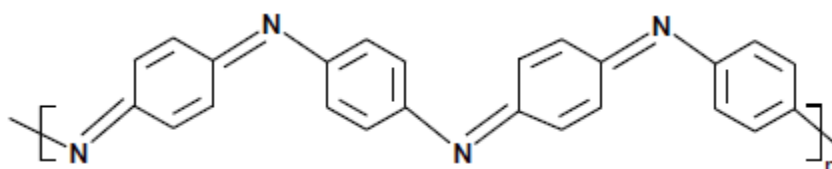
##### **I. 4. 1. Structures de la polyaniline :**

Le terme polyaniline est un nom générique pour une famille entière de polymères qui se distinguent par leur degré d'oxydation dont la formule générale est donnée sur la figure **I.4** [44].

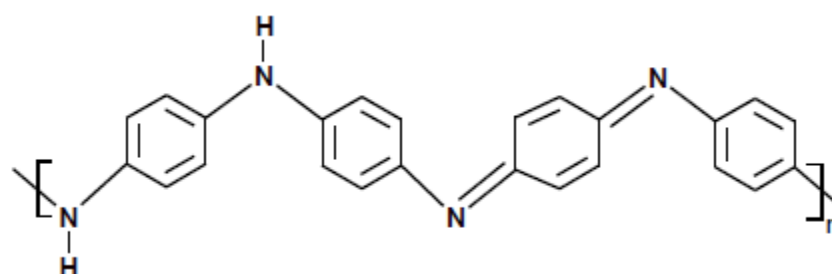


**Figure I.4 :** Structure générale de la polyaniline.

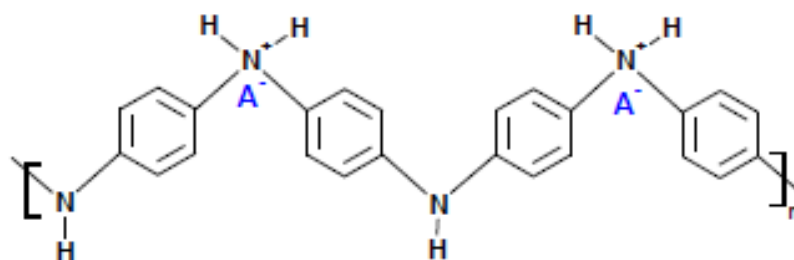
Il existe trois états d'oxydation distincts de la PANI, comme le montre la figure I.5: la base de pernigraniline entièrement oxydée, PB (isolant) qui contient des unités quinoïdes / imines, la base émeraude partiellement oxydée, EB (isolant) qui contient à la fois des unités quinoïde / imine et benzénoïde / amine et son sel d'émeraude dopé, ES (forme conductrice) et la base de leucoéméraude 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.



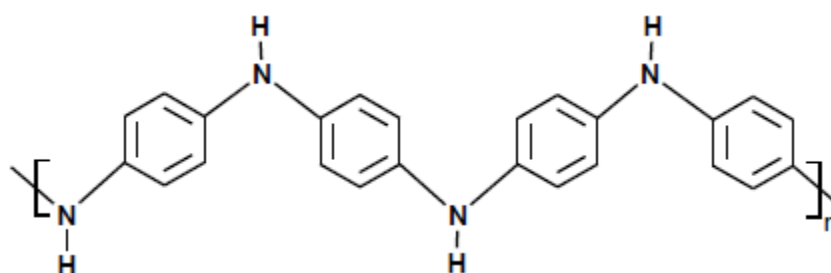
**Pernigraniline Base (PB)**



**Émeraude Base (EB)**



Emeraldine Sel (ES)



Leucoéméraldine Base(LEB)

**Figure I.5** : États d'oxydation de la polyaniline (PANI)

#### I. 4. 2. Dopage de la polyaniline :

##### I. 4. 2. 1. Dopage par oxydation :

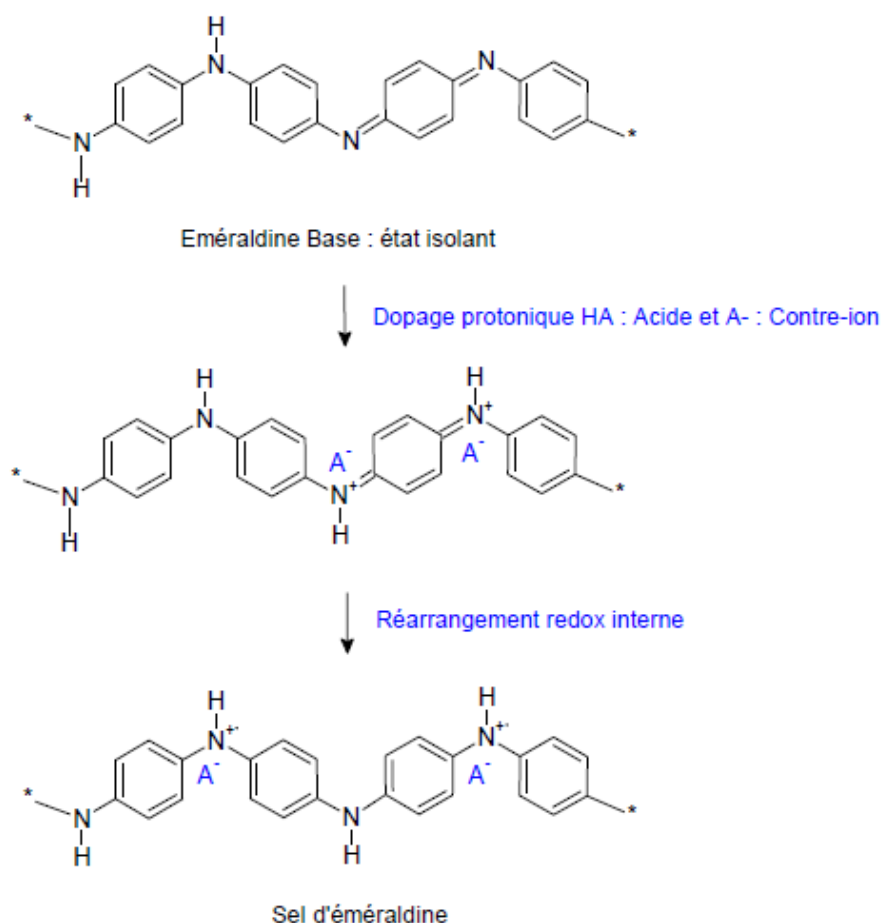
Comme pour les autres polymères conducteurs, le dopage de la PANI peut s'effectuer selon des réactions d'oxydo-réduction qui s'accompagnent d'une modification du nombre d'électrons du système  $\pi$ . Il s'agit ici d'une diminution, puisque la PANI subit un dopage de type  $p$ . De cette façon on peut atteindre des conductivités d'environ 10 S/cm [45].

##### I. 4. 2. 2. Dopage par protonation :

Le dopage de la PANI peut également s'effectuer sans modification du nombre d'électrons du système  $\pi$ , grâce au dopage protonique du polymère, où seul le nombre des électrons des orbitaux  $p$  impliqués dans la conjugaison, diminue. Ce phénomène a longtemps constitué l'une des originalités de la classe des PCIs, jusqu'à la mise en évidence d'un processus similaire dans les polyvinylènes hétérocycliques par Han et al. en 1989 [45].

Le dopage protonique est un processus acido-basique réversible qui permet de rendre conducteur par la protonation des atomes d'azote pour aboutir à un sel sans modification de l'état d'oxydo-réduction de la polyaniline dont les propriétés acido-basiques rendent possible cette réaction. En effet, des études ont montré que la polyaniline possède deux  $pK_a$  égaux à 2.5 et 5.5 respectivement, attribués aux fonctions quinone et benzène diamines.

La majeure partie des auteurs s'accorde sur le fait que la protonation s'effectue exclusivement sur les sites amines ( $-N=$ ). Le taux de dopage de la polyaniline peut donc être contrôlé par le pH de la solution dopante pour atteindre un maximum de 50% molaire correspondant à la totalité des sites imines.



**Figure I.6** : Dopage protonique de la polyaniline.



Le squelette macromoléculaire protoné a effectué un réarrangement redox interne qui transforme la polyaniline en un polymère qui possède des cycles énergétiquement équivalents de type benzénique (figure I.6). La procédure de dopage crée un défaut électronique de type polaronique, délocalisé sur plusieurs unités monomères, et s'accompagne aussi de l'incorporation d'un contre ions pour préserver l'électroneutralité [45, 46].

#### I. 4. 3. Mécanisme de polymérisation de la PANI :

Le mécanisme de polymérisation chimique de l'aniline se fait par étapes, c'est une polycondensation. La première étape de la polymérisation est l'oxydation du monomère en un cation radical stabilisé par résonance (figure I.7).

Pour la seconde étape, le couplage d'un cation-radical avec une molécule de monomère aniline. L'étape suivante correspond à la propagation de la chaîne, le dimère est oxydé pour former un cation-radical et peut se coupler soit avec le monomère oxydé (cation radical), soit avec le dimère oxydé (dimère radical cation).

La polyaniline obtenue est dans sa forme totalement réduite (leucoéméraldine). Mais en réalité, pendant la propagation, elle s'oxyde et arrive sous la forme de la pernigraniline (forme totalement oxydée).

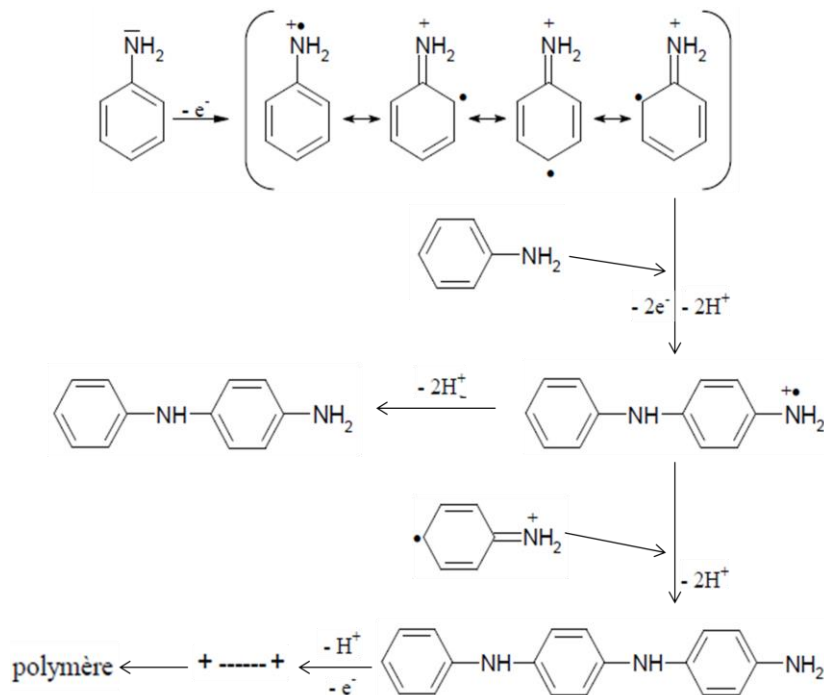


Figure I.7 : Mécanisme de polymérisation d'aniline.

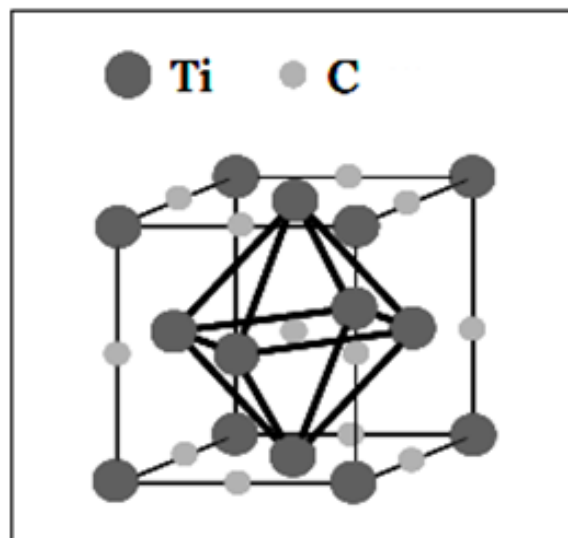
## I. 5. Les nanoparticules inorganiques :

### I. 5. 1. Le carbure de titane (TiC) :

#### I. 5. 1. 1. Structure cristalline :

Le carbure de titane cristallise dans le système cubique à faces centrées (cfc), de type NaCl. Dans la maille, les atomes de titane forment un réseau cubique à faces centrées, alors que les atomes de carbone sont localisés dans les interstices octaédriques (figure I.8).

Bien qu'il soit classé comme matériau à liaison métallique, il a aussi un degré de liaison covalente et de liaison ionique. La nature covalente (entre les atomes métal-carbone et métal-métal) résulte de l'interaction entre l'état 2p du carbone et l'état d du métal, et aussi de l'interaction entre les atomes métalliques. La nature ionique résulte du transfert d'électrons du métal vers le carbone. La dureté élevée est expliquée par le caractère covalent et la conductivité électrique et thermique.



**Figure I.8** : Structure cristalline de type NaCl : présentée par le TiC.

#### I. 5. 1. 2. Caractéristiques et propriétés

Le TiC possède une énergie de liaison (Ti-C) et un caractère réfractaire élevés. Les propriétés, telles que le point de fusion, la dureté, la résistivité électrique, etc., de ce matériau sont fortement liées à cette énergie de liaison (voir tableau I.1).

Étant donné le large domaine de composition et la présence de défauts cristallins dans les réseaux, il existe une grande diversité des valeurs trouvées dans la littérature en ce qui concerne les propriétés du carbure de titane. Une autre raison de cette diversité provient de l'effet des impuretés, comme par exemple la présence d'oxygène, qui a tendance à noircir le matériau selon la proportion présente. Le tableau **I.1** montre un résumé des propriétés.

**Tableau I.1.** Propriétés et caractéristiques du carbure de titane [47].

Caractéristiques et propriétés	TiC
Structure cristalline et paramètre de maille	cfc de type NaCl
Masse moléculaire (g/mol)	59.91
Densité	4.91
Point de fusion (°C)	3067
Énergie de liaison, E (eV)	14.66
Chaleur spécifique (Cp J/mol K)	33.80
Chaleur de formation (- $\Delta H_f$ ) à 298 K (kJ/g-atome métallique)	184.6
Conductivité thermique, K (W/m•°C)	21
Coefficient de dilatation thermique, CDT x10 <sup>-6</sup> /°C	7.40
Résistivité électrique ( $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ )	50 ± 10
Température de transition de supraconductivité (K)	1.15
Dureté Vickers (GPa)	28 - 35
Module d'élasticité (GPa)	410 - 510
Coefficient de poisson	0.30
Résistance à l'oxydation	Légère oxydation à l'air à 800 °C
Résistance chimique	Résistant à presque tous les acides. Légère attaque avec HNO <sub>3</sub> et HF

## I. 5. 2. Le pentoxyde de vanadium ( $V_2O_5$ ):

### I. 5. 2. 1. Structure cristalline :

Dans le cristal les atomes de vanadium occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées, sous sa structure cristalline l'oxyde de vanadium est un semi conducteur. 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 430 K [48].

La structure lamellaire de  $V_2O_5$  peut être décrite à partir de deux types de blocs unitaires : soit par des pyramides  $VO_5$  à base pseudo-carrée, soit par des pseudo-octaèdres  $VO_6$  irréguliers. 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 2,0 Å). 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  $c = 4.368 \text{ \AA}$  [49].

### I. 5. 2. 2. Caractéristiques et propriétés :

Les propriétés physiques du petoxyde de vanadium ( $V_2O_5$ ) sont résumées dans le tableau I.2 ci-dessous.

**Tableau I.2.** Propriétés physiques de  $V_2O_5$ .

Caractéristiques et propriétés	$V_2O_5$
Couleur	Jaune orange
Masse moléculaire (g/mol)	50,9
Densité	3,36
Point de fusion (°C)	670°C à 690 °C
Point d'ébullition	1800 °C
Aspect	Solide cristallin, cristal liquide ou poudre

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 [50].

### **I. 5. 3. Le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>):**

#### ***I. 5. 3. 1. Propriétés structurales :***

Le dioxyde de titane présente plusieurs polymorphes : rutile et anatase (de structure tétragonale) et brookite (de structure orthorhombique). En plus de ces trois phases, il existe aussi des phases stables à haute pression, par exemple, la phase TiO<sub>2</sub>(II) de structure PbO<sub>2</sub> [51] et la phase TiO<sub>2</sub>(H) de structure hollandite [52].

La phase rutile présente une maille élémentaire quadratique contenant deux motifs TiO<sub>2</sub>. Les octaèdres TiO<sub>6</sub> se trouvent dans ce cas légèrement déformés. La phase anatase est aussi quadratique mais, dans ce cas, les octaèdres TiO<sub>6</sub> sont considérablement déformés comparé au rutile. L'octaèdre de TiO<sub>6</sub> est formé d'un cation Ti<sup>4+</sup> au centre avec six atomes d'oxygène aux sommets. Dans la phase rutile, les ions O<sup>2-</sup> forment un empilement hexagonal compact déformé alors que dans la phase anatase ils forment un empilement cubique face centré (cfc) déformé. Quant aux cations Ti<sup>4+</sup>, ils occupent la moitié des sites octaédriques dans les deux structures.

La longueur de liaison Ti-Ti est plus grande dans la phase anatase. Par contre, la longueur de la liaison Ti-O est plus faible.

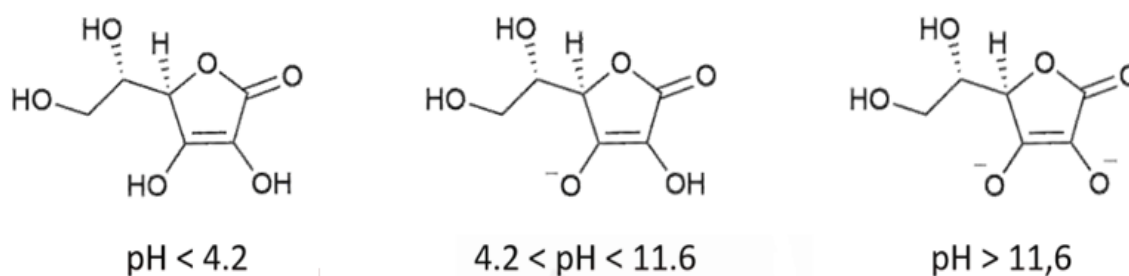
Le rutile est la phase la plus stable (dans le cas d'un matériau massif à température ambiante). Cependant, au-dessous d'une taille critique, la phase anatase devient plus stable que la phase rutile [53]. Cette taille critique est souvent de l'ordre du nanomètre (<14 nm) et dépend de la forme et de l'état de surface du TiO<sub>2</sub>.

## I. 6. Analytes d'intérêt biologique étudiés pour l'application électrochimique :

### I. 6. 1. L'acide ascorbique (AA) :

#### I. 6. 1. 1. Caractéristiques générales de l'acide ascorbique :

L'acide L-ascorbique (AA,  $C_6H_8O_6$ ), également connu sous le nom de vitamine C, est une vitamine antioxydante soluble dans l'eau, qui contient une structure  $\delta$ -lactone, l'énantiomère physiologiquement actif étant le L. En outre, il contient deux protons dissociables, avec des valeurs pKa de 4,17 et 11,57 [54], de sorte que dans des conditions physiologiques ( $pH \approx 7$ ), il se présente sous la forme d'un anion monoascorbate [55] (figure I.9).



**Figure I.9 :** Différentes formes d'AA en fonction du pH.

La synthèse de l'AA chez les mammifères a lieu dans le foie, où l'enzyme L-gulonolactone oxydase catalyse la réaction du glucose en AA. Cependant, en raison d'une mutation qui entraîne une déficience de cette enzyme chez l'homme, nous sommes incapables de synthétiser l'AA. L'importance de cet analyte dans les fonctions métaboliques humaines rend nécessaire son incorporation dans le régime alimentaire [56]. C'est pour cette raison, entre autres, que l'on trouve l'AA dans une grande variété de produits alimentaires, de boissons et de produits pharmaceutiques.

Les principales propriétés de l'AA sont sa capacité antioxydante élevée, sa facilité à s'oxyder pour former le radical ascorbate et l'acide déhydroascorbique (DHA). En outre, les taux de cet analyte dans les fluides physiologiques sont d'une grande importance, en raison d'une part de sa participation comme antioxydant, et comme cofacteur dans diverses

réactions enzymatiques [57,58], comme la synthèse des catécholamines et leur activation et la production de collagène [59], et d'autre part en raison de sa participation à l'absorption du fer, à la cicatrisation des plaies et de son aide au maintien des os et des dents [60,61]. En plus de ce qui précède, la détection et la quantification de cet analyte dans les fluides humains sont d'une grande importance car des taux anormaux d'AA sont associés à diverses maladies. Le tableau **I.3** indique les taux normaux d'AA déterminés dans différents fluides physiologiques.

**Tableau I.3.** Taux normaux d'AA dans les fluides physiologiques.

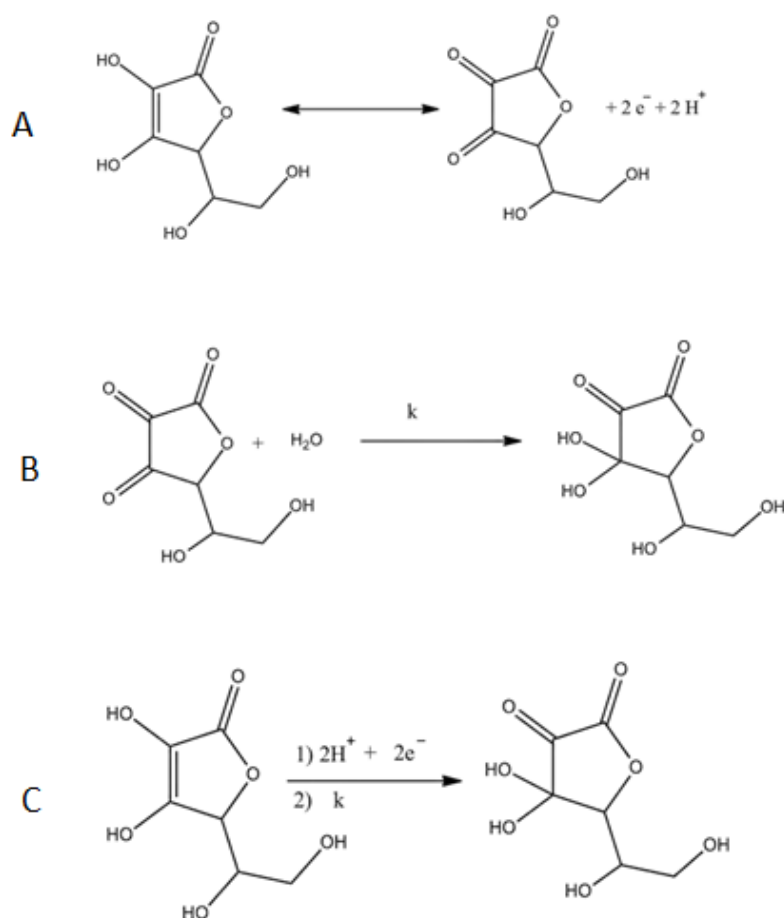
Fluide	Taux de l'AA	Réf
Sang	(30-90) $\mu\text{mol.L}^{-1}$	[63]
Urines	132 $\mu\text{mol.L}^{-1}$	[64]
Salive	(0.04-0.05) $\text{mmol.L}^{-1}$	[65]

#### ***I. 6. 1. 2. Détermination de l'AA par des méthodes électrochimiques :***

Le mécanisme d'oxydation de l'AA a été largement étudié et à des valeurs de pH inférieures à 8, il est décrit par un transfert d'électrons réversible couplé à une réaction chimique irréversible, résultant d'un processus global irréversible. Les réactions qui ont lieu sont représentées dans la figure **I.10**.

Comme on peut le voir sur la figure **I.10**, la réaction d'oxydation de l'AA implique la libération de deux électrons et de deux protons pour produire du DHA, suivie d'une réaction de solvatation irréversible [66]. Cette réaction, en ouvrant le cycle lactone du DHA [67-72], donne naissance à l'acide 2,3-dicétogluconique, un produit électrochimiquement inactif qui s'adsorbe facilement à la surface de l'électrode, provoquant le blocage des sites actifs de l'électrode [73,74].

La détection et la quantification de l'AA par des techniques électrochimiques ont été réalisées à l'aide de divers matériaux d'électrode, notamment des matériaux contenant du Pt [75,76] ou de l'au [77,78], et il existe divers capteurs d'AA basés sur des matériaux carbonés [79,80].



**Figure I.10 :** Réactions d'oxydation de l'AA. **A)** Réaction d'oxydation réversible. **B)** Réaction d'hydrolyse irréversible. **C)** Réaction globale irréversible.

## I. 6. 2. L'acide urique (AU) :

### I. 6. 2. 1. Caractéristiques générales de l'acide urique :

L'acide urique (AU, 2,6,8-trihydroxypurine) est un acide faible avec un pKa de 5,8 [81], et se trouve donc sous forme d'urate de sodium dans les fluides biologiques (pH  $\approx$  7). En outre, il est peu soluble dans les solutions aqueuses. Il s'agit du principal produit du métabolisme des purines, obtenu à partir d'une réaction catalysée par l'enzyme xanthine oxydase. Environ 350 mg d'AU sont produits quotidiennement par l'organisme, tandis qu'environ 300 mg sont incorporés dans l'alimentation. Chez la plupart des mammifères, l'acide urique est dégradé en allantoïne par l'enzyme urate oxydase (uricase) et est ensuite excrété de l'organisme dans l'urine ( $\approx$  800 mg/jour) [81].



Le tableau **I.4** indique les valeurs normales de la concentration d'AU dans les fluides physiologiques.

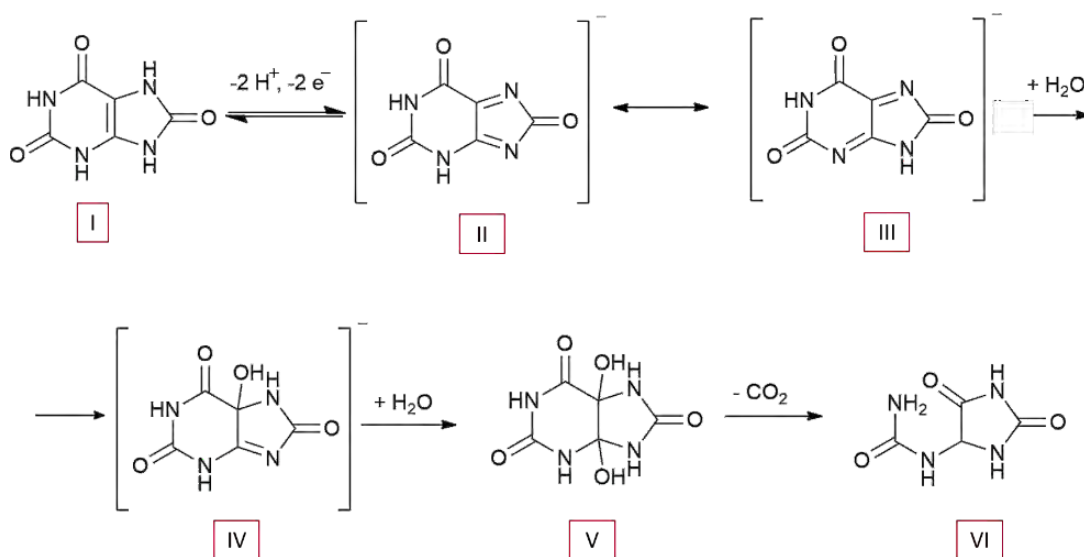
**Tableau I.4.** Taux normaux de l'AU dans les fluides physiologiques.

Fluide	Taux de l'AU	Réf
Sang	(120-380) $\mu\text{mol.L}^{-1}$	[95]
Urines	(1.4-4.7) $\text{mmol.L}^{-1}$	[96]
Salive	200 $\mu\text{mol.L}^{-1}$	[97]

Des concentrations sanguines d'AU supérieures ou inférieures aux taux normaux ont été associées à diverses maladies. Par exemple, des taux élevés d'acide urique ont été associés à des maladies telles que la goutte [82], l'hyperuricémie [83], la maladie de Lesch-Nyan [84], l'obésité [85,86], le diabète [87], l'hypercholestérolémie [84], l'hypertension artérielle [88] et les maladies rénales et coronariennes [89,90]. En outre, des taux d'AU inférieurs à la normale ont été associés à des maladies telles que la sclérose en plaques [91], la maladie de Parkinson [92], la maladie d'Alzheimer [93] et la névrite optique [94]. L'AU étant considéré comme un marqueur de ces maladies, la connaissance de sa concentration dans les fluides biologiques est d'un grand intérêt car elle peut être utilisée comme un éventuel signe d'alerte pour ces troubles médicaux. Cela rend d'autant plus intéressant le développement de méthodes analytiques capables de quantifier les taux d'AU dans les fluides physiologiques humains.

#### ***I. 6. 2. 2. Détermination de l'AU par des méthodes électrochimiques :***

L'oxydation électrochimique de l'AU a été largement étudiée sur une large gamme de valeurs de pH (1,5-9,5) [98]. Elle se produit par la perte de deux électrons et de deux protons pour donner naissance à une diimine instable. La figure **I.11** montre le mécanisme proposé pour l'oxydation de l'AU à pH neutre. L'urate (I) subit une réaction d'oxydation où deux électrons sont transférés, ce qui donne lieu à un composé quinonique, anionique et instable (II et III). A  $\text{pH} \geq 6$ , deux réactions nucléophiles d'addition d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) à la forme quinonique (IV et V) ont lieu, suivies d'une réaction de décomposition conduisant à l'allantoïne (VI) [98].



**Figure I.11** : Réaction d'oxydation de l'AU en allantoin à  $\text{pH} \geq 6$  [84].

Les points clés de cette réaction sont l'adsorption de l'urate sur l'électrode et l'addition nucléophile de  $\text{H}_2\text{O}$  à la forme quinoïde.

En raison des avantages que présentent les techniques électrochimiques, l'oxydation électrochimique de l'AU a été largement étudiée sur différents matériaux d'électrode, notamment le Pt, l'AU, le CV [99] et d'autres matériaux carbonés [100]. Le principal problème de la détermination de l'AU par des techniques électrochimiques est la présence de l'AA, parmi d'autres composés, dans l'échantillon, puisque cette espèce est oxydée à des potentiels très proches de ceux auxquels l'oxydation de l'AU a lieu. De plus, les deux analytes coexistent dans la plupart des fluides biologiques, ce qui entraîne un facteur d'interférence dans la quantification de l'AU [99].

**Références bibliographiques :**

- [1] DAIKH Samia. Synthèse, caractérisation et fonctionnalisation de matériaux hybrides conducteurs à base de l'aniline et l'aniline substituée avec des oxydes métalliques. Thèse de Doctorat. Université MS de Mascara, 2019.
- [2] 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. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2006**, 445, 193-200.
- [3] 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. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2001**, 39, 2539-2548.
- [4] Scrosati, B. Conducting polymers: Advanced materials for new design, rechargeable lithium batteries. *Polymer International* **1998**, 47, 50-55.
- [5] J.C. Scott, P. Pfluger, M.T. Krounbi, G.B. Street, *Phys. Rev. B*, 28 (**1983**) 2140.
- [6] J.L. Brédas, J.C. Scott, K. Yakushi, G.B. Street, *Phys. Rev.*, 30 (**1984**) 1023.
- [7] J.L. Brédas, G.B. Street, *Acc. Chem. Res.*, 18 (**1985**) 309.
- [8] P.Chandrasekhar, "Conducting Polymers, Fundamentals and Applications. A Practical Approach". Kluwer Academic Publishers (**2002**). 2<sup>nd</sup> Ed.
- [9] Voisin, P. Lithographie de nouvelle génération par nanoimpression assistée par UV : étude et développement de matériaux et procédés pour l'application microélectronique. Thèse de l'Université Joseph Fourier de Grenoble, France 2007.
- [10] Hernandez, R.; Diaz, A. F.; Waltman, R.; Bargon, J. Surface characteristics of thin films prepared by plasma and electrochemical polymerizations. *Journal of Physical Chemistry* **1984**, 88, 3333-3337.
- [11] Y .Ito, H.Shirakawa, S.ikeda, *J.Polym.Sci*,13(1975),1943.
- [12] T. Yamamoto, K.Saneshika, A.Yamamoto.*Bull.Chem.Soc.Jap*,56(1983), 1497-1502.
- [13] J. H. Edwads, et al, Tolmacheva, *Anal. Chem*, 56(1996),1000.

- [14] A. A.Syed, M.K. Dinesan, Review, *Talanta* 38(8) (1991), 815.
- [15] M. Zhou, J.Heinze, *J.Phy.Chem, B*, 103(1999), 8443.
- [16] B. Ballarin, R. Seeber, D. Tonelli, D. Andreani, P. Costa Bizzarri, C. Della Casa, E.Salatelli, *Synth. Met.*, 88(1997),7.
- [17] 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.
- [18] Tsumura A., Koezuka H., Ando T. Polythiophene field-effect transistor – Its characteristics and operation mechanism. (1988). *Synthetic Metals* 25, 11-23.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] Burroughes J. H., Jones C. A., Friend R. H. New semiconductor device physics in polymer diodes and transistors. (1988). *Nature* 335, 137-141.
- [22] Coakley K. M., McGehee M. D. Conjugated polymer photovoltaic cells. (2004). *Chemistry of Materials* 16, 4533-4542.
- [23] 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.
- [24] 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.

- [25] Noufi R., Frank A. J., Nozik A. J. Stabilization of n-type silicon photo electrodes 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.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] Moses D. High quantum efficiency luminescence from a conducting polymer in solution - A novel polymer laser-dye. (1992). *Applied Physics Letters* 60, 3215-3216.
- [30] 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).
- [31] Kaneto K., Yoshino K., Inuishi Y. Characteristics of polythiophene battery. (1983). *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* 22, L567-L568.
- [32] Waltman R. J., Diaz A. F., Bargon J. (1984). Electroactive properties of polyaromatic molecules. *Journal of the Electrochemical Society* 131, 740-744.
- [33] Colaneri N. F., Shacklette L. W. EMI shielding measurements of conductive polymer blends. (1992). *Transactions on Instrumentation and Measurement* 41, 291-297.
- [34] Taka T. EMI shielding measurements on poly (3-octyl thiophene) blends. (1991). *Synthetic Metals* 41, 1177-1180.

- [35] Ratna D Rapra Review Reports Volume 16, Number 5, (2005).
- [36] Friedrich K Fakirov S Zhang Z. Springer (2005).
- [37] A. Okada, A. Usuki, Materials Science and Engineering C, Vol. 3, p. 109-115 (1995).
- [38] J. W. Gilman, Applied Clay Science, Vol. 15, p.31-49 (1999).
- [39] S. Wang, Y. Hu, R. Zong, Y. tang, Z. Chen, W. fan, Applied clay Science, Vol. 25, p. 49-55 (2004).
- [40] M. Knite, V. Teteris, B. Polyakov, D. Erts, Materials Science and Engineering C, Vol. 19, p. 15-19 (2002).
- [41] Yu A. Barnakov, B.L. Scott, V. Golub, L. Kelly, V. Reddy, K.L. Stokes, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol.65, p.1005-1010 (2004).
- [42]Min Zhi Rong, Ming Qiu Zhang, Guang Shi, Qiu Long Ji, Bernd Wetzel, Klaus Friedrich Graft Tribology International 36 697– 707 (2003).
- [43] In-Yup Jeon and Jong-Beom Baek, 3, 3654-3674 doi: 10. 3390/ma3063654 (2010).
- [44] D. N.Debarnot, F. P.Epaillard, Analytica Chimica Acta, 1, p.475 (2003).
- [45] A. François ; Mesure de lumit en 1/f sur des composites polyaniline /polyméthacrylate de méthyle ; Thèse de doctorat d'état, Université joseph Fourier Grenoble (2003).
- [46] M. I. Boyer, S. Quillard, M. Cochet, G. Ouron et S. Lafront ; RRS Characterization of selected oligomers of polyanilimie in situ spectroelectrochemical study, Electrochim. Acta, 44, p. 1981 (1999).
- [47] H.O. Pierson: « Handbook of refractory carbides and nitrides. Properties, Characteristics, Processing and Applications », Noyes Publications, New Jersey, USA., (1996).
- [48] 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.

- [49] 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).
- [50] FERHATI F. Elaboration de l'oxyde de vanadium  $V_2O_5$  par APCVD Application photovoltaïque. Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou. Thèse de doctorat. (2011).
- [51] P. Y. Simons and F. Dachille, *Acta Crystallogr.* 23 (1967) 334–336.
- [52] M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand, M. Tournoux, *J. Solid State Chem.* 81 (1989) 78–82.
- [53] A. Barnard, P. Zapol, *Phys. Rev. B*, 70 (2004) 235403.
- [54] J.X. Wilson, Regulation of vitamin c transport, *Annu. Rev. Nutr.*, 25 (2005) 105–125.
- [55] J. Du, J.J. Cullen, G.R. Buettner, Ascorbic acid: chemistry, biology and the treatment of cancer, *Biochim. Biophys. Acta BBA - Rev. Cancer*, 1826 (2012) 443–457.
- [56] V. Valpuesta, M.A. Botella, Biosynthesis of L-ascorbic acid in plants: new pathways for an old antioxidant, *Trends Plant Sci.*, 9 (2004) 573– 577.
- [57] S. England, S. Seifter, The Biochemical functions of ascorbic acid, *Annu.Rev. Nutr.*, 6 (1986) 365–406.
- [58] A. Ozer, R.K. Bruick, Non-heme dioxygenases: cellular sensors and regulators jelly rolled into one, *Nat. Chem. Biol.*, 3 (2007) 144–153.
- [59] J.C. Geesin, D. Darr, R. Kaufman, S. Murad, S.R. Pinnell, Ascorbic acid specifically increases type I and type III procollagen messenger RNA levels in human skin fibroblasts, *J. Invest. Dermatol.*, 90 (1988) 420– 424.
- [60] R.F. Cathcart, A unique function for ascorbate, *Med. Hypotheses*, 35 (1991) 32–37.
- [61] S.J. Padayatty, A. Katz, Y. Wang, P. Eck, O. Kwon, J.-H. Lee, S. Chen, C. Corpe, A. Dutta, S.K. Dutta, M. Levine, Vitamin C as an antioxidant: evaluation of its role in disease prevention, *J. Am. Coll. Nutr.*, 22 (2003)18–35.

- [62] A.A. Fowler, A.A. Syed, S. Knowlson, R. Sculthorpe, D. Farthing, C. DeWilde, C.A. Farthing, T.L. Larus, E. Martin, D.F. Brophy, S. Gupta, Medical Respiratory Intensive Care Unit Nursing, B.J. Fisher, R. Natarajan, Phase I safety trial of intravenous ascorbic acid in patients with severe sepsis, *J. Transl. Med.*, 12 (2014) 32.
- [63] F.T. Thorpe, Ascorbic acid in urine, *Br. Med. J.*, 1 (1938) 542.
- [64] C.J. Harvey, R.F. LeBouf, A.B. Stefaniak, Formulation and stability of a novel artificial human sweat under conditions of storage and use, *Toxicol. In Vitro*, 24 (2010) 1790–1796.
- [65] A.M. Pisoschi, A. Pop, A.I. Serban, C. Fafaneata, Electrochemical methods for ascorbic acid determination, *Electrochimica Acta*, 121 (2014) 443–460.
- [66] J. Du, S.M. Martin, M. Levine, B.A. Wagner, G.R. Buettner, S. Wang, A.F. Taghiyev, C. Du, C.M. Knudson, J.J. Cullen, Mechanisms of ascorbate- induced cytotoxicity in pancreatic cancer, *Clin. Cancer Res.*, 16 (2010) 509–520.
- [67] M. Zhang, K. Liu, L. Xiang, Y. Lin, L. Su, L. Mao, Carbon nanotube- modified carbon fiber microelectrodes for in vivo voltammetric measurement of ascorbic acid in rat brain, *Anal. Chem.*, 79 (2007) 6559–6565.
- [68] J.J. Ruiz, A. Aldaz, M. Dominguez, Mechanism of L-ascorbic acid oxidation and dehydro-L-ascorbic acid reduction on a mercury electrode. I. Acid medium, *Can. J. Chem.*, 55 (1977) 2799–2806.
- [69] J.J. Ruiz, A. Aldaz, M. Dominguez, Mechanism of L-ascorbic acid oxidation on a mercury electrode. II. Basic medium, *Can. J. Chem.*, 56 (1978) 1533–1537.
- [70] F. Prieto, B.A. Coles, R.G. Compton, Mechanistic determination using arrays of variable-sized channel microband electrodes: the oxidation of ascorbic acid in aqueous solution, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 7442–7447.
- [71] H. Borsook, H.W. Davenport, C.E.P. Jeffreys, R.C. Warner, The oxidation of ascorbic acid and its reduction in vitro and in vivo, *J Biol Chem.*, 117 (1937) 237–279.



[72] C.R. Raj, T. Okajima, T. Ohsaka, Gold nanoparticle arrays for the voltammetric sensing of dopamine, *J. Electroanal. Chem.*, 543 (2003) 127–133.

[73] C.R. Raj, T. Ohsaka, Electroanalysis of ascorbate and dopamine at a gold electrode modified with a positively charged self-assembled monolayer, *J. Electroanal. Chem.*, 496 (2001) 44–49.

[74] C.R. Raj, K. Tokuda, T. Ohsaka, Electroanalytical applications of cationic self-assembled monolayers: square-wave voltammetric determination of dopamine and ascorbate, *Bioelectrochemistry*, 53 (2001) 183–191.

[75] M.A. Climent, A. Rodes, M.J. Valls, J.M. Pérez, J.M. Feliu, A. Aldaz, Voltammetric and subtractively normalized interfacial FTIR study of the adsorption and oxidation of L(+)-ascorbic acid on Pt electrodes in acid medium: effect of Bi adatoms, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 90* (1994) 609–615.

[76] Y.-C. Weng, Y.-G. Lee, Y.-L. Hsiao, C.-Y. Lin, A highly sensitive ascorbic acid sensor using a Ni–Pt electrode, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 9937–9945.

[77] X. Wang, P. Wu, X. Hou, Y. Lv, An ascorbic acid sensor based on protein-modified Au nanoclusters, *Analyst*, 138 (2012) 229–233.

[78] R.A.A. Muñoz, R.C. Matos, L. Angnes, Gold electrodes from compact discs modified with platinum for amperometric determination of ascorbic acid in pharmaceutical formulations, *Talanta*, 55 (2001) 855–860.

[79] J. Huang, Y. Liu, H. Hou, T. You, Simultaneous electrochemical determination of dopamine, uric acid and ascorbic acid using palladium nanoparticle-loaded carbon nanofibers modified electrode, *Biosens. Bioelectron.*, 24 (2008) 632–637.

[80] Y.-T. Shieh, H.-F. Jiang, Graphene oxide-assisted dispersion of carbon nanotubes in sulfonated chitosan-modified electrode for selective detections of dopamine, uric acid, and ascorbic acid, *J. Electroanal. Chem.*, 736 (2015) 132–138.

[81] W.S. Waring, D.J. Webb, S.R.J. Maxwell, Uric acid as a risk factor for cardiovascular disease, *QJM.*, 93 (2000) 707–713.

- [82] T.R. Merriman, H.K. Choi, N. Dalbeth, The genetic basis of gout, *Rheum. Dis. Clin. N. Am.*, 40 (2014) 279–290.
- [83] A. So, B. Thorens, Uric acid transport and disease, *J. Clin. Invest.*, 120 (2010) 1791–1799.
- [84] D. Lakshmi, M.J. Whitcombe, F. Davis, P.S. Sharma, B.B. Prasad, Electrochemical detection of uric acid in mixed and clinical samples: a review, *Electroanalysis*, 23 (2011) 305–320.
- [85] H.K. Choi, K. Atkinson, E.W. Karlson, G. Curhan, Obesity, Weight change, hypertension, diuretic use, and risk of gout in men: the health professionals follow-up study, *Arch. Intern. Med.*, 165 (2005) 742–748.
- [86] S. Takahashi, T. Yamamoto, Z. Tsutsumi, Y. Moriwaki, J. Yamakita, K. Higashino, Close correlation between visceral fat accumulation and uric acid metabolism in healthy men, *Metabolism*. 46 (1997) 1162– 1165.
- [87] Q. Lv, X.-F. Meng, F.-F. He, S. Chen, H. Su, J. Xiong, P. Gao, X.-J. Tian, J.-S. Liu, Z.-H. Zhu, K. Huang, C. Zhang, High serum uric acid and increased risk of type 2 diabetes: a systemic review and meta-analysis of prospective cohort studies, *PLOS ONE*, 8 (2013) e56864.
- [88] M. Mazzali, J. Hughes, Y.-G. Kim, J.A. Jefferson, D.-H. Kang, K.L. Gordon, H.Y. Lan, S. Kivlighn, R.J. Johnson, Elevated uric acid increases blood pressure in the rat by a novel crystal-independent mechanism, *Hypertension*, 38 (2001) 1101–1106.
- [89] R.J. Johnson, D.-H. Kang, D. Feig, S. Kivlighn, J. Kanellis, S. Watanabe, K.R. Tuttle, B. Rodriguez-Iturbe, J. Herrera-Acosta, M. Mazzali, Is there a pathogenetic role for uric acid in hypertension and cardiovascular and renal disease?, *Hypertension*, 41 (2003) 1183–1190.
- [90] M. Alderman, K.J.V. Aiyer, Uric acid: role in cardiovascular disease and effects of losartan, *Curr. Med. Res. Opin.*, 20 (2004) 369–379.

- [91] G. Toncev, B. Milicic, S. Toncev, G. Samardzic, Serum uric acid levels in multiple sclerosis patients correlate with activity of disease and blood–brain barrier dysfunction, *Eur. J. Neurol.*, 9 (2002) 221–226.
- [92] W.H. Church, V.L. Ward, Uric acid is reduced in the substantia nigra in parkinson's disease: effect on dopamine oxidation, *Brain Res. Bull.*, 33(1994) 419–425.
- [93] T.-S. Kim, C.-U. Pae, S.-J. Yoon, W.-Y. Jang, N.J. Lee, J.-J. Kim, S.-J. Lee, C. Lee, I.-H. Paik, C.-U. Lee, Decreased plasma antioxidants in patients with Alzheimer's disease, *Int. J. Geriatr. Psychiatry*, 21 (2006) 344–348.
- [94] C.M. Knapp, C.S. Constantinescu, J.H. Tan, R. McLean, G.R. Cherryman, I. Gottlob, Serum uric acid levels in optic neuritis, *Mult. Scler.*, 10 (2004) 278–280.
- [95] M.K. Kutzing, B.L. Firestein, Altered uric acid levels and disease states, *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, 324 (2008) 1–7.
- [96] Kissinger, P.T., Pachla, L.A., Reynolds, LD., Wright, S., Analytical methods for measuring uric acid in biological samples and food products, 1987 *J Assoc Anal Chem* 70 P1.
- [96] K. Shibasaki, M. Kimura, R. Ikarashi, A. Yamaguchi, T. Watanabe, Uric acid concentration in saliva and its changes with the patients receiving treatment for hyperuricemia, *Metabolomics*, 8 (2012) 484–491.
- [98] R.N. Goyal, A. Brajter-Toth, G. Dryhurst, Further insights into the electrochemical oxidation of uric acid, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 131 (1982) 181–202.
- [99] S.A. John, Simultaneous determination of uric acid and ascorbic acid using glassy carbon electrodes in acetate buffer solution, *J. Electroanal. Chem.*, 579 (2005) 249–256.
- [100] J. de Fátima Giarola, A. César Pereira, Development and application of a sensor based on carbonaceous materials and cobalt phthalocyanine composite for electrochemical determination of uric acid, *Electroanalysis*, 28 (2016) 1348–1355.

# *Chapitre II*

---

## *Techniques et méthodes expérimentales*

---

## II. 1. Introduction :

Nous présenterons dans ce chapitre les concepts fondamentaux des différentes techniques expérimentales qui ont permis de soutenir notre démarche. En premier, nous exposerons les produits chimiques utilisés (monomères, renforts, solvants...etc.) et la méthodologie employée dans ce travail. Ensuite, nous décrirons les différentes techniques d'analyse utilisées dans la caractérisation de nos échantillons telles que: la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie UV-Vis et la voltammétrie cyclique..etc.

## II. 2. Produits utilisés :

### • Les monomères :

1) Aniline (Sigma-Aldrich  $\geq 99, 5\%$ ) : appelée aussi aminobenzène ou phénylamine, est un composé organique aromatique dérivé du benzène. L'aniline est un liquide huileux, incolore quand il est fraîchement distillé mais ayant tendance à brunir sous l'action de la lumière et de l'air.

- Formule chimique :  $C_6H_5NH_2$ .
- Masse molaire :  $M = 93.13 \text{ g/mol}$ .
- Masse volumique :  $1.02 \text{ g.cm}^{-3}$ .
- $T^\circ$  ébullition =  $184 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- $T^\circ$  fusion =  $- 6 \text{ }^\circ\text{C}$ .

2) Amino-2-diphénylamine (Sigma-Aldrich  $\geq 98\%$ ) : Connue également sous le nom de N-Phenyl-o-phenylenediamine, est une amine aromatique qui se présente sous forme d'une poudre brune rougeâtre.

- Formule chimique :  $C_{12}H_{12}N_2$ .
- Masse molaire :  $M = 184.24 \text{ g/mol}$ .
- Masse volumique :  $1,234 \text{ g/cm}^3 (20 \text{ }^\circ\text{C})$ .
- $T^\circ$  ébullition =  $106 \text{ à } 108 \text{ }^\circ\text{C} (0,4 \text{ torr})$ .
- $T^\circ$  fusion =  $77 \text{ à } 80 \text{ }^\circ\text{C}$ .

- **Les renforts :**

- Pentoxyde de Vanadium (V):  $V_2O_5$  [Sigma-Aldrich  $\geq 99\%$ ]; avec une taille des particules  $<100$  nm.
- Carbure de Titane (IV) : TiC [Sigma-Aldrich  $\geq 99\%$ ]; avec une taille de nanoparticules  $<200$  nm.
- Dioxyde de Titane (IV) :  $TiO_2$  [Sigma-Aldrich  $\geq 99\%$ ]; avec une taille de nanoparticules  $<100$  nm.

Les surfaces apparentes ont été déterminées en utilisant la méthode BET (SBET), les valeurs obtenues pour le TiC et le  $TiO_2$  étant respectivement de 30 et 85  $m^2 g^{-1}$  (voir annexes Fig. A11). Ce paramètre a été évalué par des isothermes d'adsorption de  $N_2$  à  $-196$  °C dans un système d'adsorption automatique (ASAP 2020, Micromeritics). Avant toutes les mesures, les échantillons ont été dégazés à 150 °C pendant 8 h.

- Les acides inorganiques utilisés comme dopants et comme électrolytes: l'acide chlorhydrique HCl (VWR Chemicals, 37%), l'acide sulfurique  $H_2SO_4$  (VWR Chemicals, 98%) et l'acide perchlorique  $HClO_4$  (VWR Chemicals, 60% -70%).

- Le persulfate d'ammonium (APS,  $\geq 98\%$ ) : est utilisé comme oxydant.

- Formule chimique :  $(NH_4)_2S_2O_8$ .
- Masse molaire :  $M = 228.19$  g/mol.

- L'hydroxyde d'ammonium (Sigma-Aldrich 30-33%) : est utilisé comme dédopant.

- Formule chimique :  $NH_4OH$ .
- Masse molaire :  $M = 35.05$  g/mol.
- Masse volumique :  $0.9$  g/cm<sup>3</sup>.

- Le dihydrogénophosphate de potassium ( $(K_2HPO_4)$ , Merck) et L'hydrogénophosphate dipotassique ( $K_2HPO_4$ , VWR Chemicals) : sont utilisés pour la préparation des solutions tampons de phosphate (PBS 0,1 M ; pH=7,2).

- Le 2-propanol (IPA ; Sigma-Aldrich, 99,5%) et la solution Nafion® 117 (Sigma-Aldrich) : sont utilisés comme solvant pour la dispersion des nanoparticules (20:80 IPA:H<sub>2</sub>O ; 0,002% Nafion).

- Le réactif d'acide L-ascorbique (AA, grade-Cristallin) et l'acide urique (UA,  $\geq 99\%$ -Cristallin) sont fournis par Sigma Aldrich.

Toutes les solutions ont été fraîchement préparées avec de l'eau ultra-pure obtenue à partir d'un système (18 MOhm cm, eau Millipore® Milli-Q®). Les gaz N<sub>2</sub> (99,999%) et H<sub>2</sub> (99,999%) ont été fournis par Air Liquide.

## II. 3. Synthèse des nanocomposites (polymères / nanoparticules de CIMTs) :

### II. 3. 1. Synthèse chimique de nanocomposites polymère/ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> :

Les nanocomposites polymère/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ont été synthétisés en suivant la procédure conventionnelle de synthèse chimique de la polyaniline par polymérisation oxydative avec quelques modifications [1].

Pour l'homopolymérisation de la PPD, 50 mL de PPD (0,22 M) ont été mis en contact avec 1 g de nanoparticules de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans du HClO<sub>4</sub> (1 M) dans un ballon à double col, en maintenant des conditions d'agitation. Le persulfate d'ammonium est ajouté dans un rapport stœchiométrique aux monomères. Le mélange est laissé sous agitation pendant 24 heures à température ambiante. Dans le cas de la copolymérisation, la concentration des monomères est maintenue à 0,22 M, mais le rapport molaire ANI:PPD est de 1:1. Les différents matériaux composites obtenus ont été nommés **poly(ANI-co-PPD)/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** et **PolyPPD)/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**. Les échantillons sont ensuite lavés avec un excès de solution d'acide perchlorique et d'eau pour éliminer l'excès de monomères.

D'autres composites PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et la PANI ont été synthétisés en suivant la même procédure d'homopolymérisation ; mais l'absence de vanadium (voir Annexes Fig. A1) suggère que la PANI n'est pas une matrice polymère appropriée pour incorporer les nanoparticules de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Les composites polymère-dédopé/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ont été obtenus après avoir lavé les solide filtré et séché avec une solution 1 M de NH<sub>4</sub>OH pendant 2 heures, sous agitation magnétique. Ensuite, les composites ont été lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée et séchés à 60°C pendant une nuit sous vide. Les échantillons de polymères ont été préparés de la même manière en l'absence de nanoparticules d'oxyde de vanadium comme témoins. Les polymères obtenus ont été nommés **poly(ANI-co-PPD)** et **PolyPPD**.

### **II. 3. 2. Préparation des électrodes composites à base de PolyPPD et de nanoparticules de TiC et TiO<sub>2</sub> :**

#### ***II. 3. 2. 1. Optimisation des conditions de polymérisation de la PolyPPD :***

Les conditions de polymérisation électrochimique de la PPD (l'électrolyte support et la concentration du monomère) ont été évaluées afin d'obtenir les meilleures conditions optimales sur une électrode de Pt polycristallin. Avant l'oxydation électrochimique, l'électrode de Pt polycristallin ( $A = 0,172 \text{ cm}^2$ ) a été traitée thermiquement et lavée à l'eau ultra-pure. L'étude électrochimique a été réalisée à l'aide d'un potentiostat eDAQ Model EA163 couplé à un générateur d'ondes EG&G Parc Model 175. L'acquisition des données a été réalisée par une unité EDAQ e-coder 410 (logiciel d'acquisition de données eDAQChart). La configuration de la cellule électrochimique a été réalisée par une électrode réversible à hydrogène (ERH) immergée dans la solution de travail en l'absence du monomère, un fil de platine utilisé comme contre-électrode (CE) et une électrode de Pt polycristallin comme électrode de travail.

#### ***II. 3. 2. 2. Prétraitement des électrodes de carbone vitreux :***

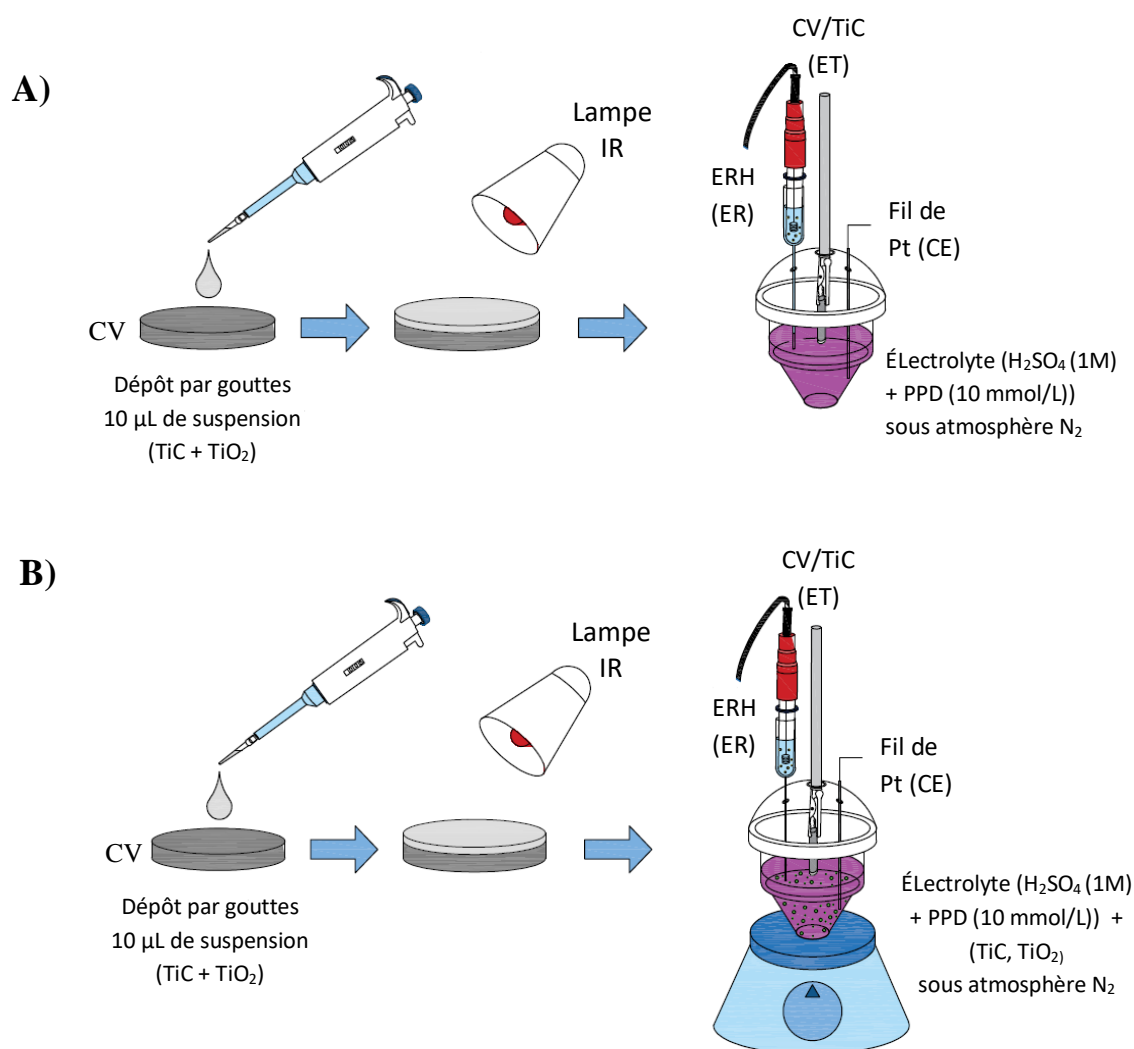
L'électrode de travail utilisée pour la synthèse électrochimique des matériaux composites à base de TiC, TiO<sub>2</sub> et PolyPPD, a été préparée en utilisant une tige de carbone vitreux (CV ; 3 mm de diamètre) comme support d'électrode. Avant la synthèse électrochimique des composites, la surface de la tige de carbone vitreux a été poncée avec du papier émeri et polie avec des boues d'alumine. Ensuite, 10  $\mu\text{L}$  de suspension de TiC à 1 mg/mL (20:80 IPA:H<sub>2</sub>O, 0,002% Nafion) sont déposés sur la surface de l'électrode. Le solvant de la suspension est évaporé sous une lampe infrarouge pour obtenir l'électrode CV/TiC.

#### ***II. 3. 2. 3. Méthodologie de synthèse :***

La synthèse électrochimique des matériaux composites a été réalisée en utilisant une configuration standard de cellule à trois électrodes, dans laquelle l'électrode CV/TiC était l'électrode de travail (ET), un fil de platine comme contre-électrode (CE), et un Ag/AgCl (3 M KCl) comme électrode de référence (ER), introduit dans le même électrolyte sans monomère. Dans cette étude, les potentiels sont rapportés à l'électrode réversible à hydrogène (ERH) à des fins de comparaison. Toutes les mesures électrochimiques ont été effectuées avec un potentiostat BIOLOGIC SP-300.



Les composites ont été synthétisés électrochimiquement par voltammétrie cyclique dans une solution de monomère désoxygénée ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 M) + 10 mmol/L PPD) mélangée à 1 mg/mL de TiC et  $\text{TiO}_2$  dans un rapport 1:1. L'électrosynthèse a été réalisée en soumettant l'électrode CV/TiC à 140 cycles à  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Pendant la synthèse électrochimique des composites, les conditions d'agitation ont été maintenues. Les matériaux d'électrode composites préparés en l'absence et en présence de nanoparticules de TiC et de  $\text{TiO}_2$  dans la solution monomère sont appelés **CV/TiC/PolyPPD** et **CV/TiC/TiC+TiO<sub>2</sub>@PolyPPD**, respectivement. Après le traitement électrochimique, les électrodes de carbone ont été lavées avec un excès de solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 M) et d'eau pour éliminer l'électrolyte et le monomère restants.



**Figure II.1 :** Synthèse des composites par voie électrochimique **A)** en l'absence des nanoparticules en solution. **B)** en présence des nanoparticules en solution.

### II. 3. 3. Caractérisation électrochimique :

La caractérisation électrochimique des matériaux composites a été évaluée par voltammétrie cyclique en milieu acide en l'absence de monomère ( $\text{H}_2\text{SO}_4, 1 \text{ M}$ ) et dans une solution de tampon phosphate ( $0,1 \text{ M PBS}$ ,  $\text{pH} = 7,2$ ), en utilisant une cellule à trois électrodes, dans laquelle, un fil de platine était utilisé comme contre-électrode, l'électrode réversible à hydrogène (ERH) introduite dans le même électrolyte comme électrode de référence et le matériau composite synthétisé sur l'électrode CV était l'électrode de travail. La gamme de potentiel a été fixée entre 0 et 1 V à  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

### II. 4. Les techniques de caractérisation et de synthèse électrochimiques :

Les techniques électrochimiques ont été couramment utilisées pour caractériser et évaluer les performances d'un matériau dans une application spécifique. Dans le présent travail, la voltampérométrie cyclique (VC), la chronoampérométrie (CA) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été utilisées pour la caractérisation et l'évaluation des divers matériaux synthétisés dans différentes conditions expérimentales.

Pour effectuer les mesures électrochimiques, une cellule standard à trois électrodes a été utilisée avec une électrode de référence (ER) ; une électrode de travail (ET), correspondant au matériau à mesurer ; et une contre-électrode (CE) qui est une électrode avec une surface élevée par rapport à l'électrode de travail. La cellule a été remplie avec l'électrolyte ayant une conductivité suffisante pour éviter la résistance électrique. La figure II.2 présente un schéma du système de cellule électrochimique standard utilisé.

Les méthodes de caractérisation électrochimique se focalisent sur l'analyse des différents processus et interactions dans l'interface entre une électrode solide et un électrolyte, lorsqu'un stimulus (potentiel ou courant) est généré dans le système. La nature du courant induit présente deux origines différentes : une contribution capacitive et une contribution faradique, qui dépendent des processus électrochimiques qui se produisent dans l'interface électrode-électrolyte [2].

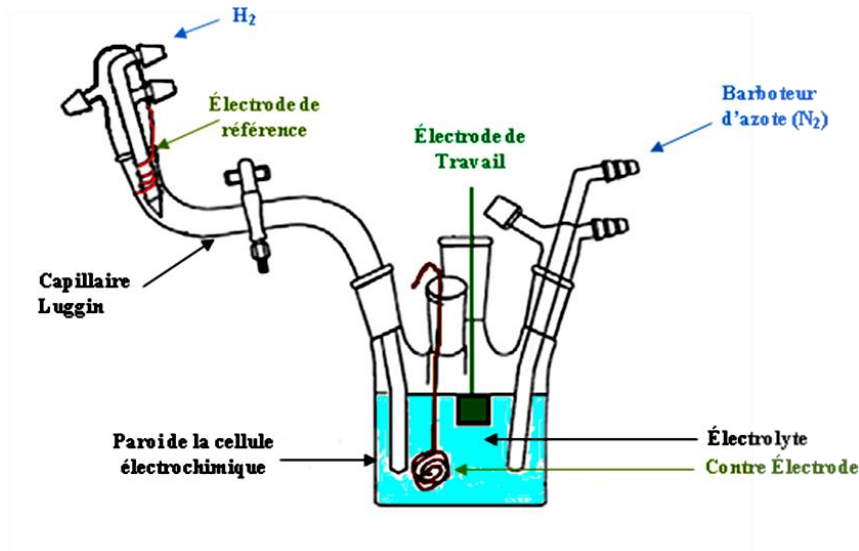


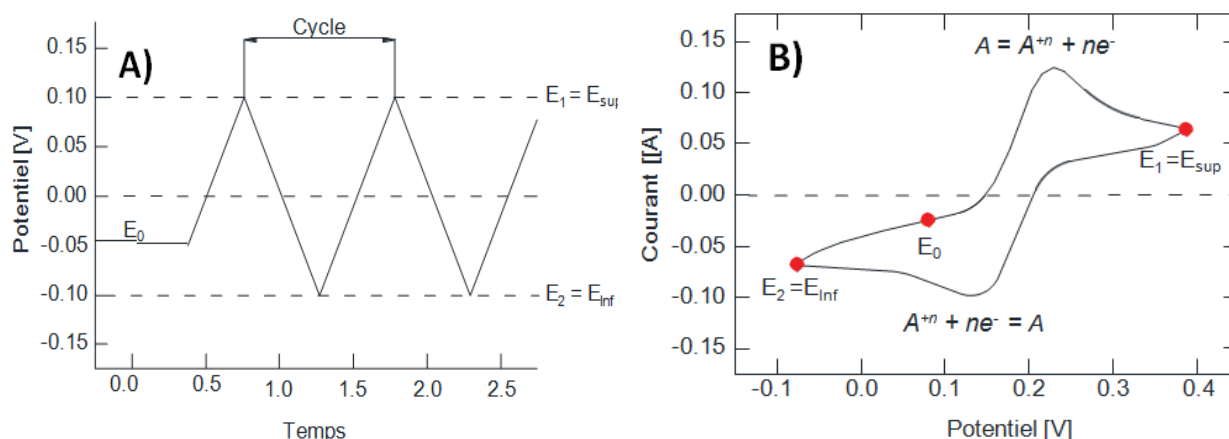
Figure II.2 : Cellule électrochimique à trois électrodes.

#### II. 4. 1. La voltammétrie cyclique (VC) :

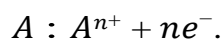
La voltammétrie cyclique (VC) est l'une des techniques électrochimiques les plus utilisées pour la caractérisation des matériaux d'électrode. La VC est basée sur l'application d'un potentiel contrôlé, à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence, dans laquelle le courant traverse l'électrode de travail et la contre-électrode. Dans une expérience de voltammétrie cyclique, le courant à travers l'électrode de travail est mesuré, tandis que le potentiel change selon l'équation 2.1, en utilisant un taux de balayage de potentiel constant [2]. Initialement, l'électrode est introduite à un potentiel initial, où le processus non faradique a lieu. Par la suite, le système est polarisé entre deux limites de potentiel ( $E_{\text{Supérieur}}$  et  $E_{\text{Inférieur}}$ ) en suivant une onde triangulaire (voir la figure II.3-A) selon l'équation suivante :

$$E = E_0 \pm v \cdot t \quad (\text{Eq. II.1})$$

Où ;  $E$  : le potentiel,  $E_0$  : le potentiel initial,  $v$  : la vitesse de balayage et  $t$  : le temps. Le balayage du potentiel est également effectué dans le sens inverse, dans les mêmes conditions, jusqu'à ce qu'un cycle soit achevé.



**Figure II.3 :** A) Onde de potentiel cyclique triangulaire appliqué dans le temps et B) voltammogramme cyclique considérant un processus électrochimique faradique Redox :

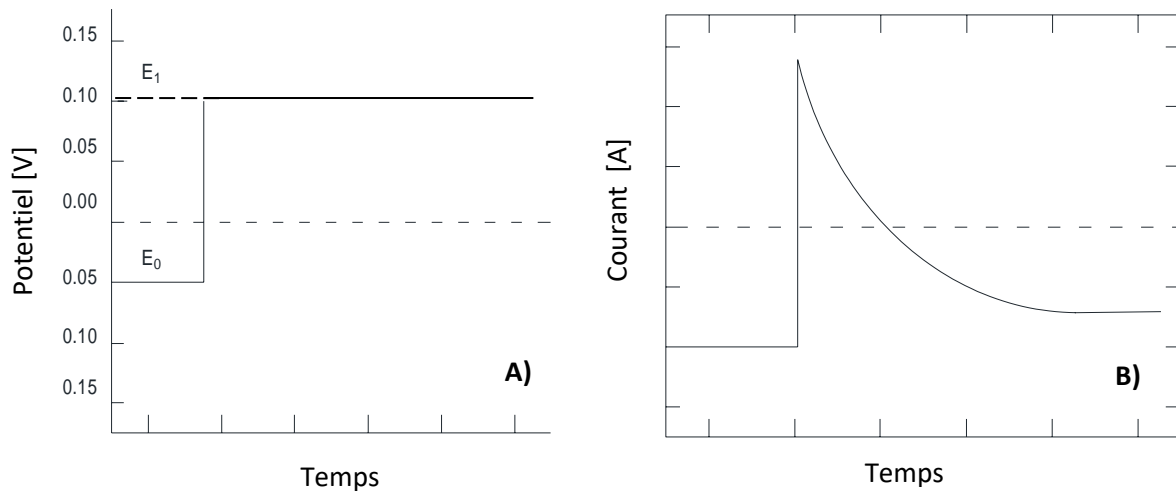


Une fois le potentiel varié, le courant généré par les processus faradiques ou capacitifs est enregistré en fonction du potentiel de l'électrode de travail pour obtenir un voltammogramme cyclique. La figure II.3-B montre un voltammogramme cyclique typique pour un processus d'oxydoréduction en solution. Lors de la polarisation d'une électrode où un processus faradique a lieu, l'espèce électroactive génère une augmentation du courant avec l'augmentation du potentiel appliqué, due au processus d'oxydation. Cependant, le courant atteint une valeur maximale lorsque toutes les espèces à proximité de l'interface sont oxydées, produisant le pic du processus. Ensuite, une diminution du courant est observée, correspondant à un processus contrôlé par diffusion, en conséquence de l'absence d'espèces dans l'interface électrode-électrolyte. Le même comportement est présenté pour le processus de réduction dans le cycle inverse. En fonction des conditions appliquées telles que la température, l'électrolyte, la concentration, le potentiel, les espèces en solution, entre autres, le comportement électrochimique de l'électrode diffère et par conséquent le VC.

#### II. 4. 2. La Chronoampérométrie (CA) :

La chronoampérométrie est une technique électrochimique, qui est basée sur un saut de potentiel depuis un potentiel initial ( $E_0$ ) jusqu'à un potentiel final ( $E_1$ ). Ainsi, la réponse

du courant en fonction du temps correspond au chronoampérogramme. La figure II.4 montre schématiquement les profils obtenus dans un test chronoampérométrique.



**Figure II.4 :** A) Profil du potentiel en fonction du temps et B) Profil du courant en fonction du temps, dans une expérience chronoampérométrique pendant l'application d'un seul saut de potentiel.

Normalement, à  $E_0$ , aucune réaction électrochimique ne se produit et à  $E_1$ , un processus faradique a lieu. En ce sens, lorsque la réaction est contrôlée par diffusion, l'équation de Cottrell est appliquée (Eq. II.2.) [2.3].

$$i(t) = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = kt^{-1/2} \quad (\text{Eq. II.2})$$

Actuellement, la chronoampérométrie est largement utilisée pour la détermination des coefficients de diffusion, de la stabilité et de la dégradation d'un catalyseur, et comme technique pour le développement de méthodes de quantification pour les capteurs et les biocapteurs. Dans cette dernière application, l'électrode qui fait office de capteur, est polarisée à un potentiel ( $E_1$ ), où l'analyte d'intérêt est oxydé ou réduit. La présence de l'analyte génère un courant qui peut être corrélé à la concentration de l'espèce. Dans ce travail, l'évaluation de la stabilité et l'applicabilité des différents matériaux comme biocapteurs, a été faite en utilisant la technique de chronoampérométrie [4].

### II. 4. 3. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique très utile pour la caractérisation des électrodes dans différentes applications : corrosion, batteries, piles à combustible et capteurs [5]. Elle est largement utilisée pour obtenir des informations sur les paramètres de réaction, les taux de corrosion, la porosité de la surface des électrodes, le transfert de masse, la conductivité électrique, etc. Cette technique est basée sur la perturbation du potentiel de l'électrode à l'aide d'un signal oscillant de faible amplitude. Dans un système linéaire, la réponse à un potentiel sinusoïdal sera une sinusoïde à la même fréquence, mais déphasée d'un angle  $\theta$ .

Les valeurs obtenues sont généralement tracées à partir du diagramme de Nyquist, qui représente la partie imaginaire de l'impédance par rapport à la partie réelle.

Dans cette étude, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été réalisée dans un potentiostat/galvanostat Autolab PGSTAT302 (Metrohm, Pays-Bas). Les spectres d'impédance ont été obtenus au potentiel de 0,72 V par rapport à l'ERH dans la gamme de fréquences de 0,01 Hz à 104 Hz, en appliquant une amplitude pour le signal de tension de 10 mV dans une solution 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## II. 5. Techniques de caractérisation physico-chimique :

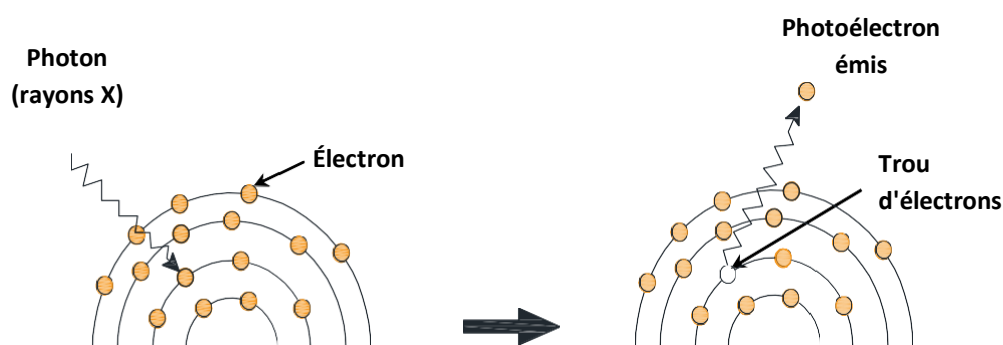
### II. 5. 1. Spectroscopie Photoélectronique à rayons X (XPS) :

La spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) est une technique très utilisée dans l'étude et la caractérisation des surfaces solides dans une gamme de profondeur comprise entre 1 et 10 nm, grâce à laquelle il est possible d'identifier et de quantifier la nature chimique du matériau. La technique est basée sur la détection et la quantification de l'énergie cinétique des électrons émis par le matériau, une fois qu'il est irradié par un faisceau monochromatique dont la longueur d'onde se situe dans la gamme des rayons X. La figure II.5 montre le phénomène de photoémission d'électrons à partir d'un atome d'un matériau lors de l'irradiation avec un faisceau de rayons X.

Au cours du processus de photoémission d'électrons, l'impact des rayons X sur la surface du matériau produit l'émission d'électrons ayant une énergie cinétique différente. Sur cette base, l'équation II.3 décrit l'énergie des électrons photo-émis pendant le phénomène XPS.

$$E_K = E_{h\nu} - E_b - \Phi \quad (\text{Eq. II.3})$$

$E_K$  est l'énergie cinétique de l'électron émis,  $E_{h\nu}$  est l'énergie de la source de rayons X utilisée pour l'équipement,  $E_b$  est l'énergie de liaison des électrons émis par rapport au niveau de Fermi et  $\Phi$  est la fonction de travail, associée au spectromètre et à l'échantillon. Un atome spécifique peut présenter différents types d'émissions, provenant des orbitales internes de l'atome ou des orbitales de valence. Par conséquent, différentes valeurs d'énergie de liaison pour une même espèce peuvent être présentées, ce qui dépend de la nature de l'atome et de son état d'oxydation [6].



**Figure II.5 :** Photoémission d'électrons pendant un test XPS.

La composition de la surface, le degré de modification et la nature des différentes espèces des matériaux employés dans ce travail ont été étudiés à l'aide d'un spectromètre VG-Microtech Mutilab 3000 utilisant un rayonnement Al  $K\alpha$  (1253,6 eV). Ce montage utilise un analyseur d'électrons semi-sphérique avec 9 channeltrons (avec une énergie de parcours entre 2-200 eV).

La décomposition des pics XPS pour C1s, O2p, Ti2p et N1s a été effectuée par ajustement des moindres carrés en utilisant des courbes Gaussiennes-Lorentziennes, tandis qu'une ligne Shirley a été utilisée pour la détermination du fond.

Les spectres de Ti2p ont été analysés en considérant le dédoublement spin-orbite en Ti2p<sub>3/2</sub> et Ti2p<sub>1/2</sub> avec une séparation énergétique de 6 eV.

Les spectres de V2p ont été analysés en considérant le dédoublement spin-orbite en V2p<sub>3/2</sub> et V2p<sub>1/2</sub> avec une séparation d'énergie de 7,4 eV. Considérant le chevauchement possible des signaux V2p et O1s, la décomposition de ces espèces a été effectuée tous ensemble.

### II. 5. 2. Analyse thermogravimétrique (ATG) :

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est la mesure de la variation de la masse lorsqu'un programme de température lui est appliqué dans une atmosphère contrôlée [7].

Le profil thermogravimétrique donne peu d'informations spécifiques sur le matériau, cependant, il fournit des informations précises sur sa stabilité au traitement thermique dans des conditions données. Il est utile pour la détermination de l'humidité dans le matériau et de l'eau d'hydratation. En outre, il est possible d'apprécier les différences de traitement thermique entre différentes atmosphères.

Dans le présent travail, les analyses thermogravimétriques ont été réalisées d'un analyseur thermogravimétrique Du Pont en appliquant une vitesse de chauffage de 10°C/min sous atmosphère N<sub>2</sub> et atmosphère d'air de la température ambiante à 900°C.

### II. 5. 3. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est une puissante technique sans effets destructeurs destinée à caractériser les matériaux cristallins. Elle donne des informations sur les structures, les phases, les orientations privilégiées du cristal (texture) et d'autres paramètres structurels comme la taille moyenne du grain, la cristallinité, la tension et les défauts des cristaux.

#### - *Principe :*

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ( $0.1 < \lambda < 10$  nm) sur un échantillon de poudre solide orienté ou non. Le rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté.



La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de **Bragg** [8] :

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{Eq. II.4})$$

où

**n** : nombre entier correspond à l'ordre de la diffraction

**$\lambda$**  : longueur d'onde du rayonnement utilisé

**d** : espace basal (synonyme : espace atomique, ou inter-réticulaire), en angströms

**$\theta$**  : angle de diffraction

Les analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées avec un appareil BRUKER CCD-APEX, équipé avec un générateur de rayons X (Cu Ka Ni et filtre). La source des rayons X est alimentée par un courant de 40 kV pour une intensité de 40 mA.

La vitesse de balayage et la taille de pas étaient respectivement 0.08°/min et 0.05°. La raie utilisée est  $K_{\alpha}$  de l'anode du cuivre  $\lambda (\text{Cu}) = 1,54056 \text{ \AA}$ . La durée d'exposition est de 10 ou 20 min.

#### II. 5. 4. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse utilisée pour la détermination, l'identification ou la confirmation de structure de produits connus ou non. Un spectre infrarouge permet en effet de mettre facilement en évidence la présence de certains groupements fonctionnels, et peut servir de "carte d'identité spectroscopique" pour une molécule ou un matériau [9].

##### - *Principe* :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) consiste à obtenir le spectre d'absorbance d'un échantillon en comparant, à plusieurs longueurs d'onde, l'intensité du rayonnement infrarouge initial ( $I_0$ ) à l'intensité du rayonnement non absorbé ( $I$ ) à la sortie de l'échantillon.

Lors de l'analyse, un rayonnement polychromatique est envoyé sur le matériau, et l'intensité du faisceau transmis est inférieure à celle du faisceau incident : l'échantillon a donc absorbé une partie de ce rayonnement. Le champ électromagnétique du rayonnement interagit avec les charges électriques de la molécule, entraînant une variation du moment dipolaire. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration de la

molécule, l'interaction créée excite la vibration de certaines liaisons et donc l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice [10]. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement correspond à une transition permise entre deux niveaux vibrationnels de la molécule, et dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré. Une bande d'absorption est donc observée sur le spectre à une énergie caractéristique de la liaison et du mouvement de vibration [11]. Chaque pic (chaque absorption) est donc caractéristique d'un certain type de liaison.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre IR- de type BRUKER ALPHA. Toutes les analyses ont été réalisées dans le domaine de l'IR moyen, plus précisément sur une gamme de longueurs d'onde 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (2% en mass).

## II. 6. Spectrométrie UV-visible :

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée. Le domaine de longueur d'onde de l'UV se situe entre 10 nm à 400 nm, celui du visible se situe entre 400 nm à 800 nm.

### - *Principe :*

La spectrométrie d'absorption UV-visible repose sur la transition d'électrons de valence qui passent d'un état fondamental à un état excité après absorption d'un photon dans l'UV-visible. Cette transition s'accompagne de changements de niveaux rotationnels et vibrationnels. Elle requiert une énergie assez forte qui correspond aux longueurs d'onde UV-visible. Le principe de cette méthode est régi par la loi de Beer-Lambert.

La loi de Beer-Lambert sert à établir une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes. Cette relation s'écrit come:

$$\text{Log}_{10} (I_0/I) = \varepsilon.C.l \quad (\text{Eq. II.5})$$

où:

$\varepsilon$  : Coefficient d'extinction ( $\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}.\text{L}$ ).

C : Concentration (mol/L).

l : Epaisseur de la cuve (cm).

$I_0$  : Intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente).

$I$  : Intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise).

La loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que si les conditions suivantes sont respectées

- Lumière monochromatique
- Solutions très diluées
- Pas de réflexion, diffusion ou fluorescence du faisceau incident.

Les spectres UV sont obtenus par un spectromètre UV-Visible de type Hitachi U-3000 dans l'intervalle 260-800 nm. Pour les analyses UV des produits synthétisés nous avons utilisés le DMSO comme solvant et une cellule de quartz d'une dimension de (1x1) cm de côtés et d'environ 5cm de hauteur. Toutes les analyses ont été effectuées dans le domaine de linéarité de la loi de Beer-Lambert (absorbance < 1.0).

## **II. 7. Microscopie électronique à balayage à émission de champ (FESEM) :**

La microscopie électronique à balayage à émission de champ est une technique de caractérisation morphologique et chimique de la surface des matériaux avec une résolution plus élevée que le MEB conventionnel. Dans ce cas, un canon d'émission de champ produit un faisceau hautement focalisé d'électrons de haute et de basse énergie en utilisant de faibles tensions (0,02-5 kV), en comparaison avec le système thermoionique du MEB conventionnel, évitant ainsi le surchauffage des échantillons et leur éventuel endommagement.

Le faisceau d'électrons est composé d'électrons primaires qui sont irradiés sur la surface de l'échantillon. L'interaction entre l'échantillon et les électrons primaires génère l'émission d'électrons à partir de l'échantillon, appelés électrons secondaires, et la fluorescence X à partir de laquelle des informations morphologiques et chimiques peuvent être obtenues [12].

Les micrographies électroniques à balayage ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage par émission de champ (FE-SEM) modèle ORIUS SC600 et d'un microscope ZEISS, modèle Merlin VP Compact, avec un EDX Bruker, modèle Quantax 400. Les échantillons de CV/TiC/PolyPPD et CV/TiC/TiC+TiO<sub>2</sub>@PolyPPD ont été

recouverts d'une fine couche de carbone pour éviter la décomposition thermique de l'échantillon par le faisceau d'électrons.

## II. 8. Paramètres analytiques :

### II. 8. 1. Sensibilité :

La sensibilité peut être définie comme la capacité que présente une méthode, un équipement ou un test à distinguer une variation ou une différence d'importance minimale d'un paramètre spécifique du système (courant, potentiel, résistivité, etc.), avec la concentration de l'analyte. Dans ce sens, la sensibilité peut être déterminée expérimentalement comme la pente de la courbe d'étalonnage.

### II. 8. 2. Limite de détection et de quantification :

La limite de détection (LOD) a été définie, selon l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC), qui a adopté la définition donnée par l'Organisation internationale de normalisation (document ISO 11843), comme « la plus petite quantité d'une substance qui peut être distinguée de l'absence de cette substance (valeur à blanc) dans une limite de confiance donnée » [13,14], comme suit :

$$LOD = x_{bi} + KS_{bi} \quad (\text{Eq. II.6})$$

Où  $x_{bi}$  est la moyenne des mesures à blanc,  $s_{bi}$  est l'écart-type des mesures à blanc, et  $k$  est un facteur numérique choisi en fonction du niveau de confiance souhaité [15].

Bien que plusieurs approches aient été utilisées pour déterminer correctement la limite de détection d'une méthode analytique, de nos jours, la définition d'un critère entièrement clair pour la détermination de la limite de détection n'a pas été acceptée. Par exemple, un critère normal est défini comme la concentration de l'analyte qui produit un signal égal au blanc plus 3 fois l'écart-type du blanc, conformément à la définition de l'IUPAC. Cependant, l'écart peut être de 2, 4 ou 10 fois l'écart-type pour une LOD plus modérée.

Une autre alternative pour l'estimation de la LOD communément acceptée est celle d'une méthode expérimentale, dans laquelle la LOD est obtenue après des additions successives de l'analyte dilué pour obtenir une variation notable du signal. Dans le cas de la limite de quantification (LOQ), elle est considérée comme la plus faible concentration dans un échantillon qui peut être quantifiée avec un niveau acceptable d'exactitude et de précision [16]. Dans ce sens, la LOQ a été déterminée expérimentalement comme décrit dans l'équation ci-dessous :

$$LOQ = 3,3 LOD \quad (\text{Eq. II.7})$$

**Références bibliographiques:**

- [1] Bekhti, MA, Belardja, MSe, Lafjah, M, Chouli, F, Benyoucef, A. Enhanced tailored of thermal stability, optical and electrochemical properties of PANI matrix containing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid materials synthesized through in situ polymerization. *Polymer Composites*. 2021; 42: 6– 14.
- [2] Bard, A.; Faulkner, L. *Electrochemical Methods: Fundamental and Applications*, 2nd ed.; Harris, D., Swain, E., Aiello, E., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd: Austin, 2000.
- [3] Pingarrón Carrazón, J. M.; Sánchez Batanero, P. *Química Electroanalítica-Fundamentos y Aplicaciones*; Síntesis S.A, Madrid, España, 2003.
- [4] Wang, J. *Analytical Electrochemistry*, 2nd ed.; Wiley-VCH, 2006.
- [5] K. Krause, *Encyclopedia of Electrochemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, Germany, 2007.
- [6] Mello-Castanho, S. R. *Espectroscopia Foelectrónica de Rayos-X*. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 1997.
- [7] M.E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*. ed: Springer, 2001.
- [8] Moore and Reynolds, *X-Ray diffraction and the identification and analysis of clays minerals*, Oxford University Press, 1989.
- [9] Wei LI, *Elaboration par un procédé de précipitation de nanoparticules aux propriétés contrôlées. Application à la magnétite*. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2011.
- [10] Hollas M.J. *Spectroscopie*, Sciences Sup, Edition Dunod, Paris (2003).
- [11] Dalibart M. et Servant L. *Spectroscopie dans l'infrarouge, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation* (2000).
- [12] Kulkarni, V. S., Shaw, C. *Microscopy Techniques*. In: Kulkarni, V. S., Shaw, C., editors, *Essential Chemistry for Formulators of Semisolid and Liquid Dosages*, Academic Press, Boston, 2016, pp. 183–192.

[13] Allegrini, F.; Olivieri, A. C. IUPAC-Consistent Approach to the Limit of Detection in Partial Least-Squares Calibration. *Anal. Chem.* 2014, *86* (15), 7858–7866.

[14] Amatore, C.; Da Mota, N.; Sella, C.; Thouin, L. General Concept of High-Performance Amperometric Detector for Microfluidic (Bio)Analytical Chips. *Anal. Chem.* 2008, *80* (13), 4976–4985.

[15] McNaught, A. D.; Wilkinson, A. *Compendium of Chemical Terminology-IUPAC*, 2nd ed., McNaught, A. D., Wilkinson, A., Eds., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 2019.

[16] Şengül, Ü. Comparing Determination Methods of Detection and Quantification Limits for Aflatoxin Analysis in Hazelnut. *J. Food Drug Anal.* **2016**, *24* (1), 56–62.

# *Chapitre III*

---

*Synthèse et caractérisation  
de composites polymère/ $V_2O_5$  à  
base de poly(N-phényl-o-  
phénylènediamine)*

---



### III. 1. Introduction :

Les matériaux hybrides font l'objet d'un intérêt croissant dans le développement de nouveaux matériaux fonctionnels pour des domaines d'application potentiels tels que les systèmes de stockage d'énergie comme les supercondensateurs, la détection et la catalyse [1-4]. La combinaison entre un composant organique, notamment des polymères, et un composant inorganique, à savoir des nanoparticules métalliques ou des oxydes métalliques, a donné naissance à de nouveaux nanocomposites dotés de propriétés intéressantes dans lesquelles un effet synergique entre les composants organiques – inorganiques offre des performances exceptionnelles [5].

Les oxydes métalliques de transition (OMT) sont des matériaux précurseurs très intéressants pour la synthèse de matériaux nanocomposites, compte tenu de leur coût relativement faible, leurs différents états d'oxydation, leur grande stabilité, leur abondance naturelle et de leur respect de l'environnement ; notamment le  $TiO_2$ , le  $ZnO$  et le  $V_2O_5$ , ce dernier étant apparu comme un matériau prometteur pour plusieurs applications [6-8].

Parmi les composants organiques possibles dans la synthèse de nanocomposites, les polymères conducteurs conjugués (PCCs) avec différents états d'oxydation ont fourni une structure dans laquelle une bonne interaction peut avoir lieu entre l'OMT et le polymère. La polyaniline (PANI) est l'un des polymères conducteurs les plus attrayants et les plus utilisés dans les supercondensateurs [9], les batteries rechargeables [10], les dispositifs électrochromiques et les microélectrodes flexibles [11], en raison de sa simple dopabilité à l'acide protonique, de son excellente recyclabilité redox, sa stabilité chimique et environnementale, sa conductivité électrique variable, son faible coût et sa facilité de synthèse [12,13]. D'autre part, il existe des problèmes inhérents à l'application pratique de la PANI en raison de son insolubilité et de sa faible capacité de traitement. Par conséquent, la copolymérisation ou l'homopolymérisation de dérivés de la polyaniline ont été étudiées pour améliorer les propriétés de la PANI [14,15]. La combinaison de la PANI et/ou des dérivés de la PANI avec des OMTs pourrait permettre aussi d'améliorer les propriétés du polymère et de l'OMT tout en améliorant la stabilité.

Dans ce chapitre, des matériaux hybrides polymère / $V_2O_5$  ont été synthétisés par homopolymérisation et copolymérisation chimique oxydative in situ de la N-phényl-o-

phénylènediamine (PPD) et de l'aniline (ANI) en présence de nanoparticules de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Une étude systématique de l'effet de l'interface des nanoparticules et de la nature du monomère a été évaluée par différentes techniques de caractérisation des matériaux hybrides. Les propriétés des échantillons ont été caractérisées par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS), infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), diffraction des rayons X (DRX) et analyse thermogravimétrique (ATG). En outre, les propriétés électrochimiques de ces nanocomposites ont été étudiées.

### III. 2. Caractérisation des nanocomposites (polymère /V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) :

Les échantillons de nanocomposites polymère/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ont été synthétisés par polymérisation oxydative in situ, en suivant la procédure conventionnelle de synthèse chimique de la polyaniline [16]. Le protocole de synthèse est détaillé dans le chapitre II (section II.3.1) et les conditions des réactions de polymérisation sont résumées dans le tableau III.1.

**Tableau III.1.** Conditions opératoires de la synthèse des nanocomposites polymère/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

	Température	Rapport molaire oxydant : monomère	Dopant	Masse de renfort (g)	Temps de réaction (h)
<b>PANI</b>	Ambiante	1 :1	HClO <sub>4</sub>	1	24
<b>Poly(PPD)</b>	Ambiante	1 :1	HClO <sub>4</sub>	1	24
<b>Poly(ANI-co-PPD)</b>	Ambiante	1 :1	HClO <sub>4</sub>	1	24

#### III. 2. 1. Caractérisation physico-chimique :

##### III. 2. 1. 1. Spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS) :

La composition chimique des différents matériaux composites polymère/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a été étudiée par XPS. Le tableau III.2 indique les quantités d'oxygène (O), d'azote (N) et de vanadium (V) dans les différents composites synthétisés.

La quantification XPS montre une faible teneur inattendue en vanadium dans les composites polymère/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ceci peut être expliqué par le fait que la structure laminaire de l'oxyde est détruite dans la solution acide HClO<sub>4</sub> [17] et/ou que les nanoparticules de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pourraient être recouvertes par une épaisse couche de polymère diffusant les électrons.

Cette dernière affirmation peut être soutenue par l'analyse ATG dans l'air (voir Annexes Fig. A2) dans laquelle la quantité de résidus inorganiques est supérieure aux valeurs obtenues par XPS. Il est intéressant de noter que l'incorporation de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pendant la synthèse tend à produire une augmentation de la teneur en oxygène, ce qui peut être lié à l'OMT incorporé.

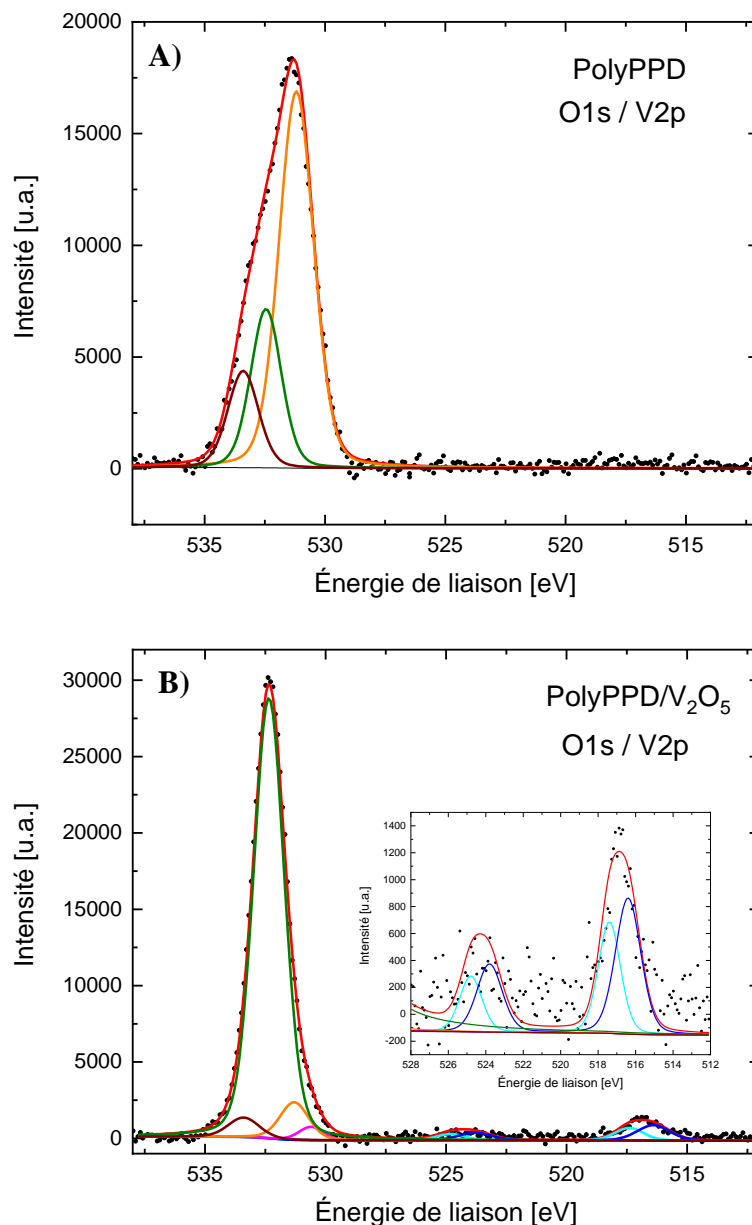
**Tableau III.2.** Composition chimique obtenue par XPS des composites Polymère/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Échantillon	O (at%)*	O 530.6 eV	O 531.3 eV	O 532.4 eV	O 533.4 eV	N (at%)	N 398.5 eV	N 399.7 eV	N 401.5 eV	V (at%)	V <sup>+4</sup>	V <sup>+5</sup>
Poly(ANI-co-PPD)	10.46	--	53	33	15	10.49	18	63	19	--	--	--
Poly(ANI-co-PPD)/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	11.87	3	20	63	12	10.96	23	62	15	0.13	48	52
PolyPPD	10.72	--	63	23	14	9.83	29	55	16	--	--	--
PolyPPD/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	12.1	18	6	73	3	10.31	18	59	22	0.23	58	48
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	54.21	86	14	--	--	0.54	--	37	63	20.81	10	90

\*L'oxygène résiduel correspond à l'eau (Contribution à 534.6 eV).

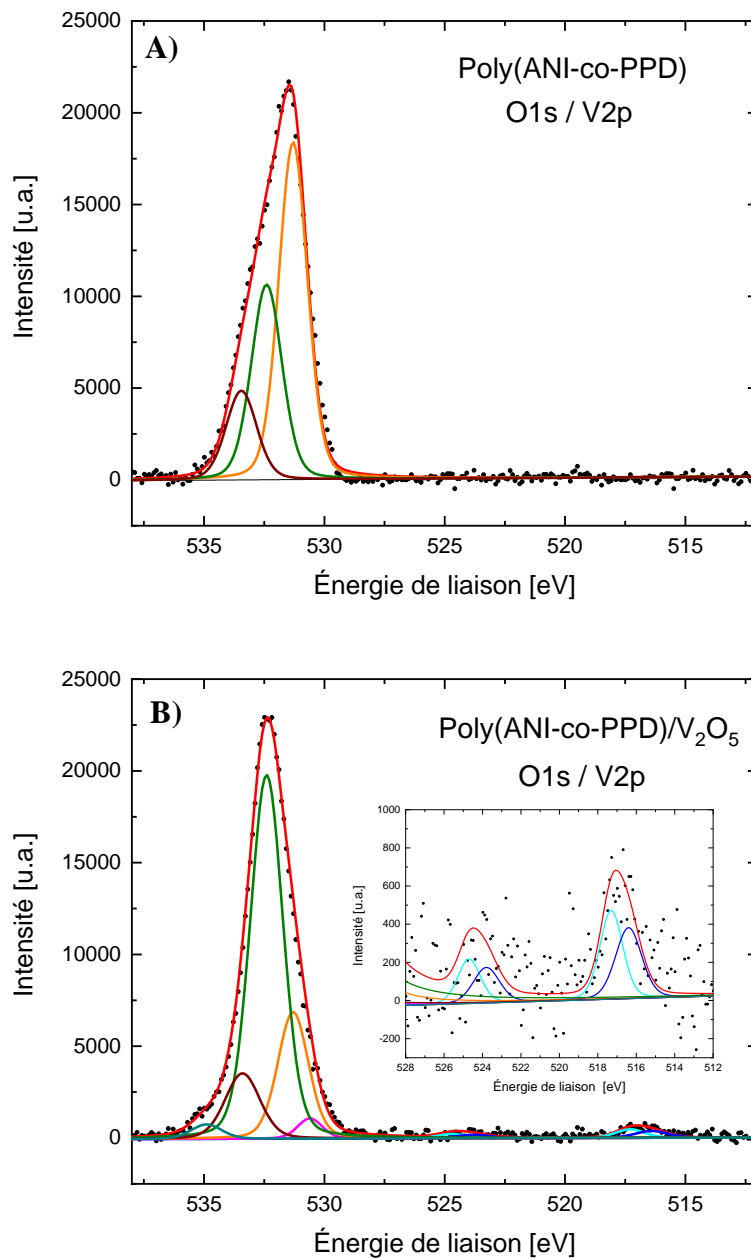
Les figures III.1 et III.2 présentent les spectres XPS de O1s et V2p pour les polymères PolyPPD et Poly(ANI-co-PPD) synthétisés en l'absence et en présence des nanoparticules de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Les spectres O1s obtenus avec le polymère et le copolymère (Fig. III.1-A et III.2-A) révèlent trois contributions principales à des énergies de liaison de 531,2 ± 0,1 eV, 532,5 ± 0,2 eV et 533,4 eV qui ont été attribuées dans la littérature à : O–C–O<sup>-</sup>/C=O, C–OH et C=O–OH/C=O–O–C, respectivement. Ces contributions sont plus importantes dans la PolyPPD et le Poly(ANI-co-PPD) en comparaison avec les composites PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (voir Annexes Fig. A1), en raison d'une suroxydation dans les chaînes polymères pendant la synthèse [18,19]. Cependant, lorsque le vanadium est incorporé (voir Fig. III.1-B et III.2-B), on observe des contributions à des énergies de liaison plus faibles aux alentours de 516,4 eV et 517,1 eV, liées aux espèces de vanadium avec des états d'oxydation de V<sup>+4</sup> et V<sup>+5</sup>, respectivement [20,21].

Enfin, les nanoparticules vierges de vanadium employées présentent un rapport O/V = 2,5, en accord avec le rapport trouvé dans le  $V_2O_5$ , ainsi seul le  $V^{+5}$  est présent dans l'échantillon (voir Annexes Fig. A3). L'existence de l'espèce  $V^{+4}$  dans les composites suggère qu'au cours de la synthèse chimique, les interactions possibles entre la matrice polymère et les nanoparticules de  $V_2O_5$  produisent un déplacement partiel vers une énergie de liaison plus faible en accord avec l'espèce  $V^{+4}$ .



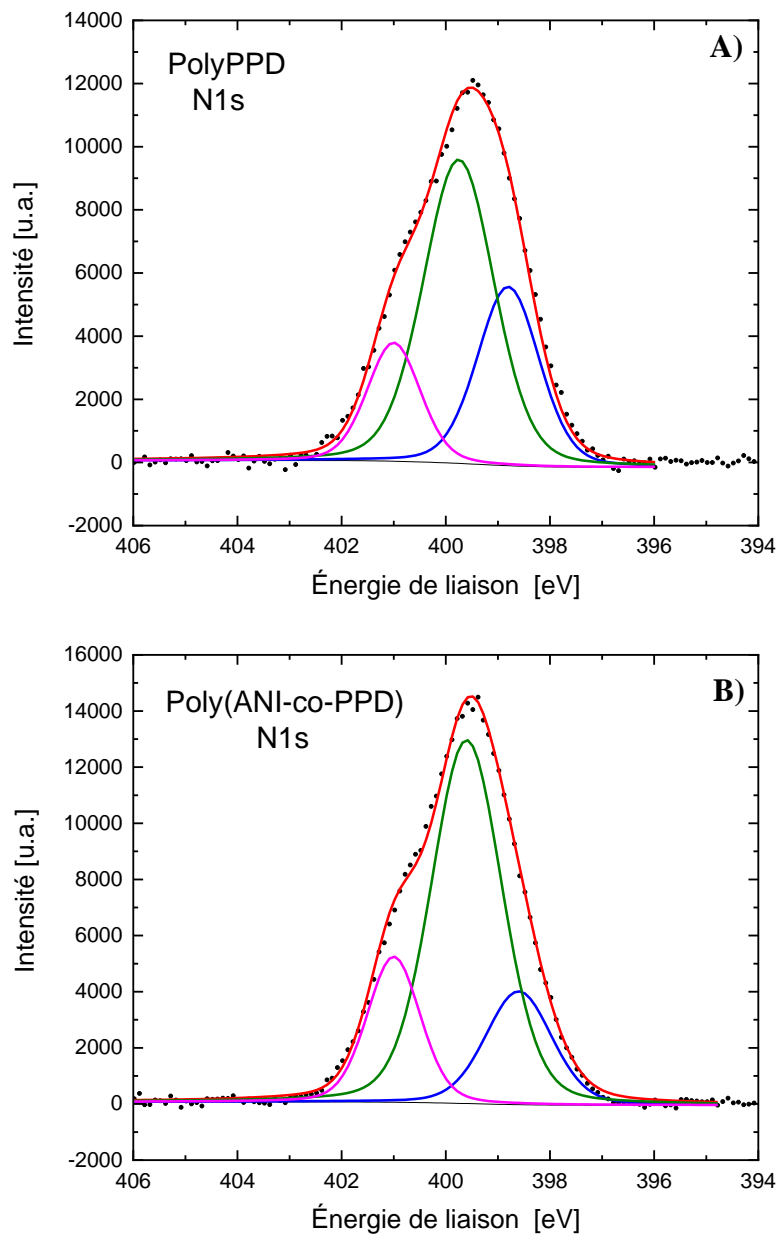
**Figure III.1 :** Spectres XPS correspondant aux signaux O1s et V2p pour : **A)** PolyPPD et **B)** PolyPPD/ $V_2O_5$ . Encart : Agrandissement de la région V2p.

L'analyse des spectres O1s montre que la présence de vanadium produit une contribution supplémentaire à environ 530,6 eV, correspondant à la présence d'ions oxygène provenant de la structure de l'oxyde de vanadium (V=O) [20], dont la concentration est plus importante dans les échantillons où une plus grande quantité de vanadium est observée (PolyPPD/ $V_2O_5$ ).

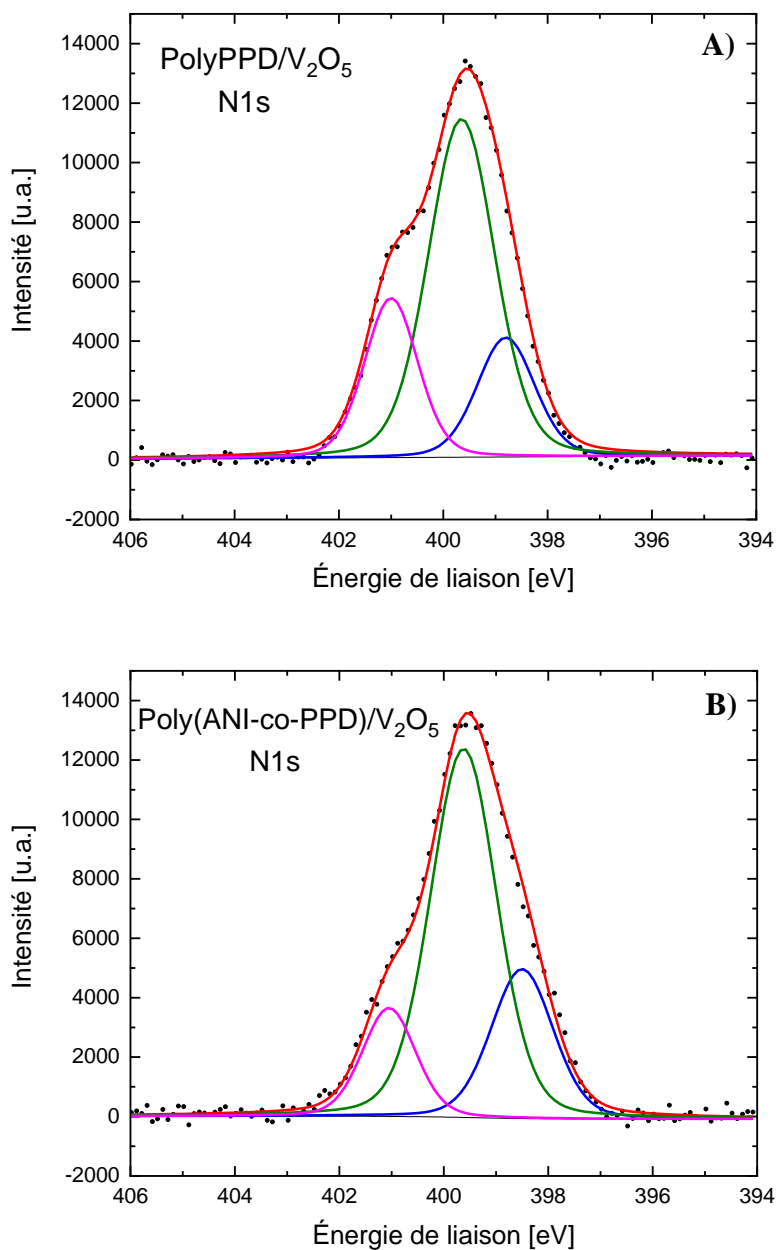


**Figure III.2 :** Spectres XPS correspondant aux signaux O1s et V2p pour : **A)** Poly(ANI-co-PPD) et **B)** Poly(ANI-co-PPD)/ $V_2O_5$ . Encart : Agrandissement de la région V2p.

Un changement important est observé dans la distribution des espèces d'oxygène, en comparaison avec les échantillons synthétisés en l'absence de  $V_2O_5$ . En présence de vanadium, les espèces O-C-O $\bar{C}$ =O montrent une diminution importante de leur concentration, tandis que celle des espèces C-OH, aux énergies de liaison plus élevées, augmente. De plus, les interactions peuvent être stabilisées par les espèces C-NH-C dans le squelette du polymère, offrant une sorte de complexation, comme cela a été observé dans la littérature [22].



**Figure III.3 :** Spectres XPS correspondant aux signaux N1s pour les polymères : **A)** PolyPPD et **B)** Poly(ANI-co-PPD).



**Figure III.4 :** Spectres XPS correspondant aux signaux N1s pour les composites polymères/ $V_2O_5$  : **A)** PolyPPD/ $V_2O_5$  et **B)** Poly(ANI-co-PPD) / $V_2O_5$ .

Les figures **III.3** et **III.4** illustrent les spectres XPS N1s des polymères et des échantillons nanocomposites, respectivement. Dans tous les cas les spectres présentent trois différentes contributions. Le pic à 398,5 eV peut être associé aux imines ( $-N=$ ), celui à 400 eV peut être attribué aux amines neutres ( $-NH-$  /  $-CN-$ ) caractéristiques de la structure de la polyaniline [19,23], quant au troisième pic à environ  $401.2 \pm 0.2$  eV, il est associé à l'azote chargé positivement ( $-NH^+/- =N^{+-}$ ) [19,24]. Cependant, des changements non

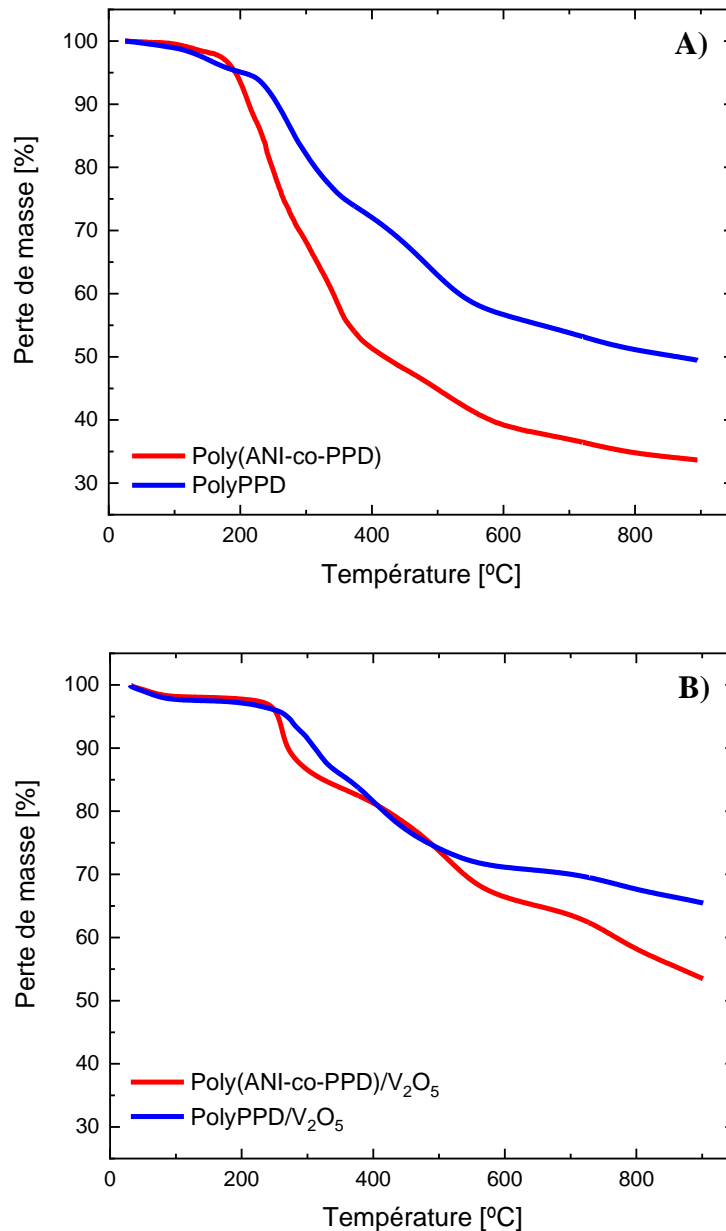
significatifs dans les spectres XPS N1s sont observés dans les échantillons composites, malgré la présence de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Tableau III.2). Ainsi, on peut conclure que la présence des nanoparticules de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ne modifie pas la structure des polymères et que les polymères obtenus sont de type polyaniline [18].

### **III. 2. 1. 2. Analyse thermogravimétrique :**

La figure III.5 illustre les résultats d'analyses thermogravimétriques (ATG) obtenus avec les polymères synthétisés en l'absence et en présence de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Une perte de masse initiale est observée dans les deux composites polymère/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, en dessous de 100°C comme produit de la perte d'humidité. La perte de masse qui suit à environ 240°C est produite par la décomposition thermique et la dégradation des oligomères et des chaînes courtes de polymère dans le squelette du copolymère et de la PolyPPD [25,26]. La dernière perte de masse à environ 67% pour le poly(ANI-co-PPD) et 51% pour la PolyPPD dans la gamme de température 410°C- 900°C, peut être associée à une dégradation supplémentaire de la structure du squelette de polymère par des réactions de polycondensation et de carbonisation (voir Fig. III.5-A) [25].

D'autre part, les matériaux composites polymère/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Fig. III.5-B) présentent une stabilité thermique considérablement plus élevée par rapport aux polymères vierges, atteignant une perte de masse d'environ 45%-55%, soit 20% et 10% de moins pour le poly(ANI-co-PPD) et la PolyPPD, respectivement. De plus, le poly(ANI-co-PPD) révèle l'apparition de deux plateaux entre 300°C- 400°C et 550°C-700°C qui peuvent être attribués à l'existence possible d'un matériau biphasé dû à l'influence de l'acide sur la structure inorganique qui conduit à la formation d'une chaîne de polymère entre les feuillets de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [17]. En revanche, la décomposition de la PolyPPD entre 400 °C et 550 °C n'apparaît pas dans le profil TG, ce qui suggère que l'incorporation possible d'espèces spécifiques de polymère est plus stabilisée dans les feuillets de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



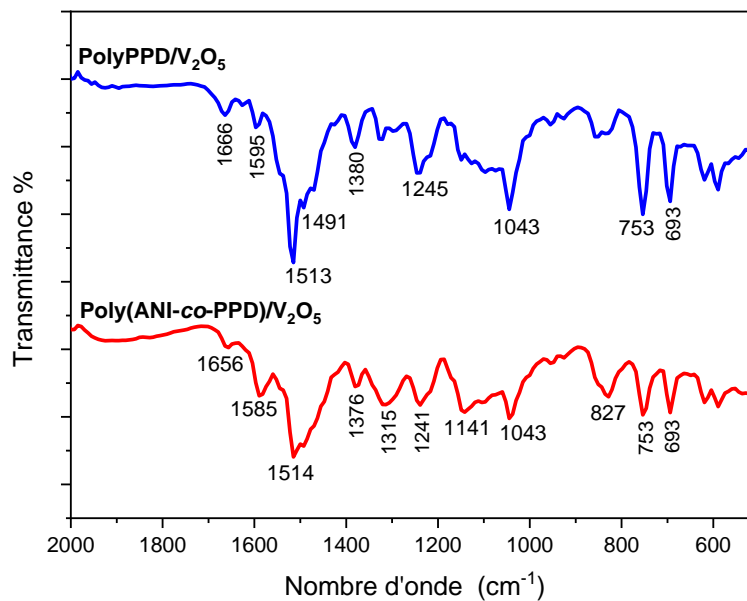


**Figure III.5 :** Courbes ATG des : **A)** copolymères et homopolymères ; et **B)** composites polymère/ $V_2O_5$ .

### III. 2. 1. 3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

La figure III.6 montre les spectres IRTF obtenus dans la gamme de fréquences 500-2000  $cm^{-1}$  pour le poly(ANI-co-PPD)/ $V_2O_5$  et le PolyPPD/ $V_2O_5$ . L'analyse des spectres IR révèle la présence des pics caractéristiques de l'oxyde de vanadium ( $V_2O_5$ ), à 1010  $cm^{-1}$  correspondant aux vibrations d'élongation V=O, et à 758  $cm^{-1}$  et 531  $cm^{-1}$  relatifs aux modes de déformation V-O-V asymétrique et symétrique, respectivement [27,28].

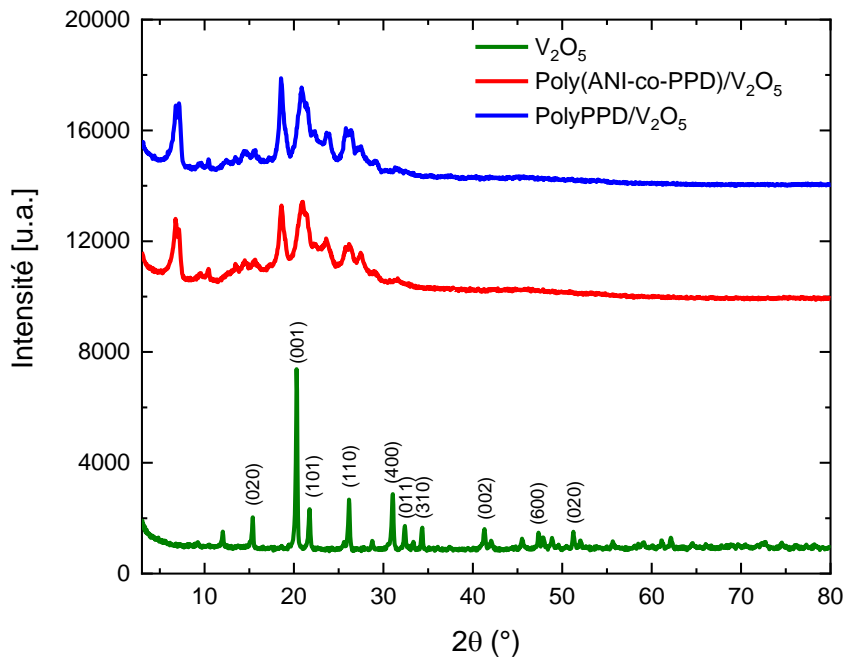
Les bandes d'absorption caractéristiques des polymères dérivés de la PANI qui apparaissent à  $1585\text{ cm}^{-1}$  et  $1494\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons C=C des anneaux quinoïdes et benzénoïdes, respectivement. La bande située à  $1316\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'élongation C-N<sup>+</sup> et celle à  $1218\text{ cm}^{-1}$  est associée aux modes de vibration d'élongation C-C (ou C-N). La bande autour de  $1161\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la structure B-(NH<sup>+</sup>)Q qui est formée pendant le processus de protonation. Enfin, la bande à  $1107\text{ cm}^{-1}$  est liée à la déformation C-H dans le plan [29], ce qui correspond à la formation de chaînes polymères.



**Figure III.6 :** Spectres d'absorption IRTF des composites polymère/ $V_2O_5$ .

#### III. 2. 1. 4. Diffraction des rayons X :

La figure III.7 présente les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) pour les différents composites synthétisés. Le diagramme de diffraction normal des nanoparticules de  $V_2O_5$  révèle un signal prédominant à  $20,30^\circ$  lié à l'orientation préférentielle le long du plan (001). En outre, d'autres petites contributions observées à différents angles  $2\theta$  sont en accord avec les différentes réflexions de la structure orthorhombique du  $V_2O_5$  (JCPDS No. 00-041-1426).



**Figure III.7 :** Diffractogrammes de rayons X des composites polymère/ $V_2O_5$ .

A la différence de la faible cristallinité observée dans la PANI et ses composites rapportée dans la littérature [30], la copolymérisation avec la PPD tend à produire une augmentation de la cristallinité du polymère résultant, ce qui peut être expliqué par la présence de deux composés d'aniline en position para dans la structure du monomère PPD, conduisant à des chaînes polymères bien structurées, avec une facilité à s'ordonner en arrangements périodiques de type cristallin [31]. Malgré l'absence de différence entre les bandes du copolymère et des nanocomposites PolyPPD, la présence d'un pic aigu légèrement décalé vers le bas à  $20,8^\circ$  peut être associée aux plans (100) du  $V_2O_5$ . De plus, les pics à  $22,3^\circ$  et  $26,3^\circ$  dans la structure des composites, liés aux plans (101) et (110), respectivement, suggèrent la présence de  $V_2O_5$  avec la chaîne polymère. En fait, l'intensité plus élevée de ces signaux dans la PolyPPD/ $V_2O_5$  est en accord avec la présence d'une quantité plus faible de polymère intercalé entre la structure des laminés inorganiques observée dans le XPS.

### III. 2. 2. Spectroscopie UV-visible :

Les spectres d'absorption UV-Vis pour les différents composites synthétisés sont illustrés dans la figure III.8. Dans tous les cas, deux bandes sont clairement observées. La première bande à environ 311 nm est attribuée à la transition  $\pi-\pi^*$  de l'aromatique dans la

chaîne polymère [32]. Dans le cas du composite PolyPPD/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, un déplacement vers la région bleue à 307 nm est clairement observé. Cependant, la deuxième bande d'absorption à une longueur d'onde voisine de 600 nm, liée à l'anneau quinone imine [33] et cette bande est décalée vers 503 nm pour le PolyPPD/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Des travaux antérieurs ont montré que la structure polymère de la PolyPPD présente deux contributions dans cette gamme spectrale à environ 520 nm et 550 nm [34,35]. Ainsi, la valeur inférieure de la longueur d'onde peut suggérer que les interactions avec le V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et les chaînes polymères modifient la charge conjuguée dans ce polymère par rapport au poly(ANI-co-PPD)/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Les valeurs de la bande interdite optique pour les différents composites ont été déterminées à partir des spectres UV-vis, en traçant  $(\alpha hv)^2$  en fonction de  $(hv)$  (Figure III.8-B) de la formule de Tauc [36] :

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^n \quad (\text{Eq. III.1})$$

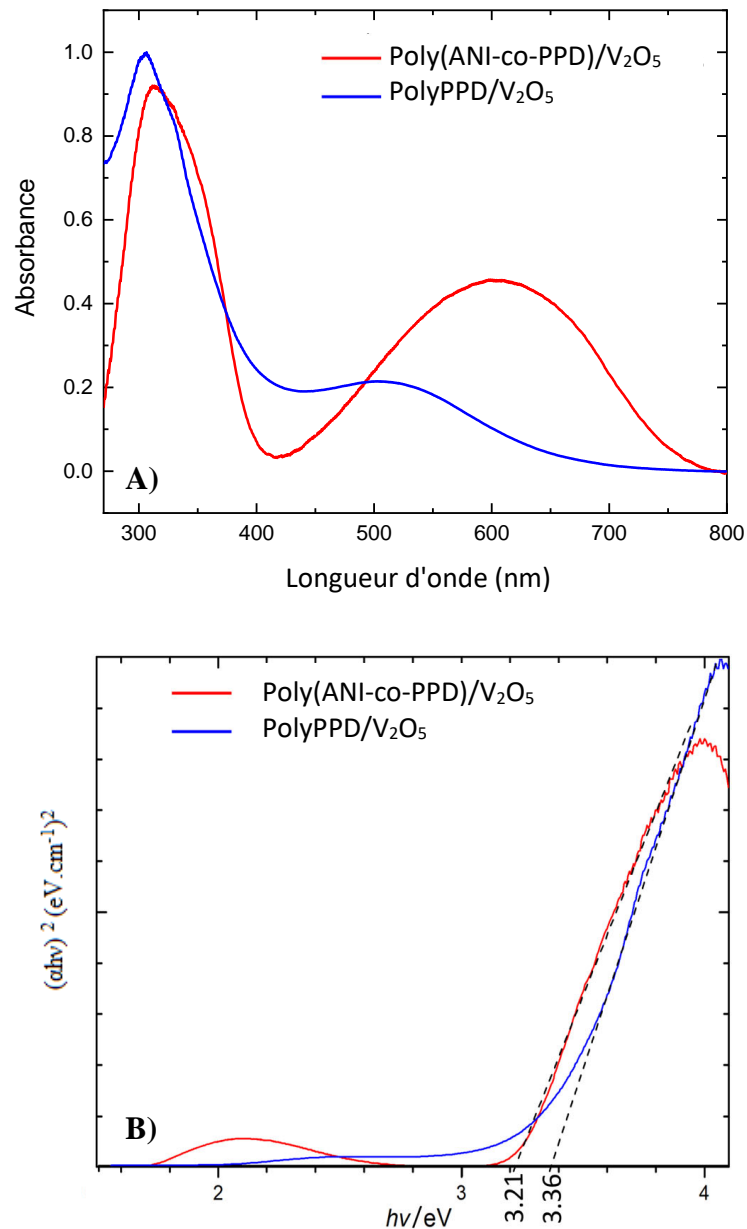
Où,  $hv$  représente l'énergie du photon,  $h$  est la constante de Planck,  $\alpha$  est le coefficient d'absorption,  $A$  est une constante et  $E_g$  représente la bande interdite optique, pour les transitions directes  $n = 1/2$ .

L'extrapolation de la droite à l'axe  $(\alpha hv)^2 = 0$  donne  $E_g$  (où l'absorption est réduite au voisinage de zéro).

Les valeurs obtenues sont indiquées dans le tableau III.3. La bande interdite optique varie de 3,21 à 3,36 eV. En effet, la présence de l'aniline dans la structure du polymère indique la structure planaire du polymère en raison de la présence d'une chaîne régulière et arrangée, ce qui augmente la conjugaison réduisant la bande interdite.

**Tableau III.3.** Propriétés des spectres d'absorption UV-vis ( $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ ) et l'énergie de la bande interdite optique ( $E_g$ ) des nanocomposites polymère/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

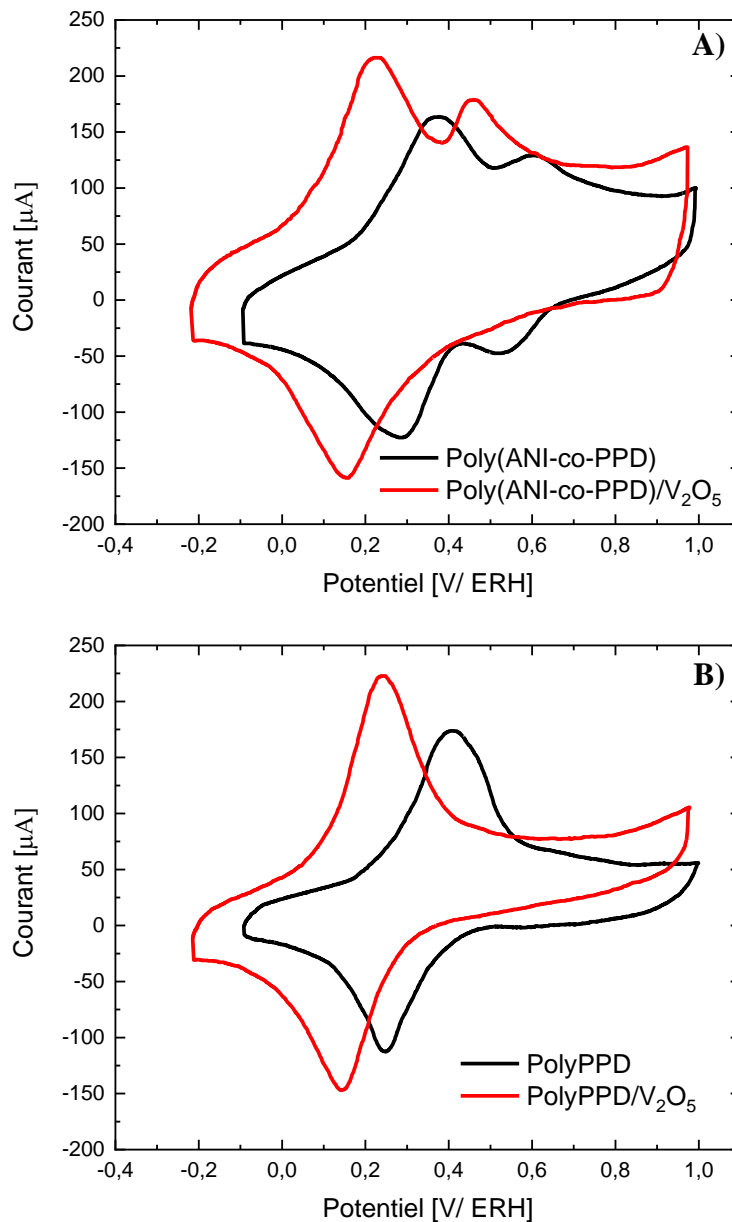
Échantillon	Paramètres optiques		
	$\lambda_1$ [nm]	$\lambda_2$ [nm]	$E_g$ [eV]
Poly(ANI-co-PPD)/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	312	599	3,21
PolyPPD/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	307	503	3,36



**Figure III.8 :** A) Spectres UV-vis, et B) Tracé de Tauc des nanocomposites poly (ANI-co-PPD)/ $V_2O_5$  et PolyPPD/ $V_2O_5$  dispersés dans du DMSO.

### III. 2. 3. Caractérisation électrochimique des composites polymères/ $V_2O_5$

Le comportement électrochimique des polymères et des composites polymère/ $V_2O_5$  synthétisés a été étudié par voltammétrie cyclique dans une solution aqueuse de  $HClO_4$  (1 M). Les réponses voltammétriques obtenues sont présentées dans la figure III.9.



**Figure III.9 :** Voltammogrammes cycliques de : **A)** poly (ANI-co-PPD) et poly (ANI-co-PPD)/ $V_2O_5$  et **B)** PolyPPD et PolyPPD/ $V_2O_5$ . Toutes les mesures ont été effectuées dans du  $HClO_4$  1 M sous atmosphère  $N_2$  à  $u_{scan}$  50 mV/s.

Le comportement électrochimique des copolymères poly(ANI-co-PPD) montre que les processus redox associés à la transition émeraude vers leucoémeraude présentent un décalage important de 0,85 V dans la PANI (voir Annexe Fig. A4) à 0,56 V dans le copolymère, ce qui suggère que la copolymérisation réduit le domaine de stabilité de l'état émeraude de la PANI (état conducteur), par rapport à la réponse de la PANI. Ce

phénomène peut être la conséquence de la structure pendante du dimère (PPD) qui pourrait produire une structure ramifiée dans le copolymère, comme cela a été observé avec d'autres copolymères d'aniline [34, 37,38]. En outre, la réversibilité du processus d'oxydoréduction, en comparaison avec la PANI, a augmenté avec l'incorporation de la PPD.

Un processus d'oxydoréduction supplémentaire est observé à environ 0,4 V dans les voltammogrammes cycliques du poly(ANI-co-PPD) et de la PolyPPD. Cotarelo et al ont suggéré qu'un processus de transfert de deux électrons en une seule étape est généré dans la PolyPPD dans ces gammes de potentiel [31], ce qui est en accord avec les voltammogrammes de la Figure III.9. De plus, une contribution possible de ce processus redox est également présente dans la structure du copolymère au moment où se produit la transition de la leucoéméraldine à l'émeraldine.

Une fois que les nanoparticules de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sont incorporées dans la structure du polymère, le comportement électrochimique des composites poly(ANI-co-PPD)/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et PolyPPD/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> montre que les processus d'oxydoréduction caractéristiques du polymère présentent une plus grande réversibilité que la PANI et les polymères correspondants sans V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Tableau III.4), ce qui peut être associé à la présence des nanoparticules d'oxyde de vanadium. Ce phénomène est plus important pour le processus redox à des potentiels plus bas, lié au transfert de deux électrons de l'espèce PolyPPD [39]. Par ailleurs, les différences significatives observées entre les VCs dans les matériaux composites pourraient être dues aux différentes interactions entre le polymère et les feuillets de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, qui peuvent promouvoir et faciliter le transfert d'électrons dans le polymère.

**Tableau III.4.** Paramètres électrochimiques obtenus à partir des VCs des polymères et des nanocomposites polymère/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur une électrode de CV dans une solution de HClO<sub>4</sub> 1 M à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

Échantillon	Paramètres électrochimiques					
	Processus 1 [V]	E <sub>1/2</sub> * [V]	ΔE <sub>p</sub> ** [mV]	Processus 2 [V]	E <sub>1/2</sub> * [V]	ΔE <sub>p</sub> ** [mV]
<b>Poly(ANI-co-PPD)</b>	0.36/0.28	0.32	80	0.60/0.53	0.56	70
<b>PolyPPD</b>	0.40/0.24	0.32	80	--	--	--
<b>Poly(ANI-co-PPD)/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.22/0.18	0.20	20	--/0.45	--	--
<b>PolyPPD/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.23/0.14	0.18	9	--	--	--

\* E<sub>1/2</sub>: potentiel de demi-vague.

\*\*ΔE<sub>p</sub> : différence entre les potentiels de pic.

### III. 3. Conclusion :

La synthèse de nanocomposites polymère/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a été réalisée en une seule étape, par des réactions de polymérisation chimique oxydative de l'ANI et de la PPD en présence de nanoparticules de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Les analyses XPS et ATG ont révélé une faible quantité inattendue de vanadium dans les composites polymère/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Cependant, l'incorporation des nanoparticules de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> améliore la stabilité thermique des composites par rapport aux polymères. Ainsi, l'intercalation directe entre la structure du squelette de polymère et les feuillets d'oxyde de vanadium peut provoquer un possible réarrangement cristallographique du polymère, en accord avec les modèles DRX. Les composites ont montré une activité électrochimique en milieu acide avec un meilleur transfert d'électrons des espèces redox dans le polymère. Le procédé de synthèse offre donc une alternative facile et directe pour développer des matériaux composites avec des propriétés et une stabilité intéressantes pour de nombreuses applications.



**Références bibliographiques:**

- [1] S. Thanjam, M.F. Philips, S. Komathi, P. Manisankar, C. Sivakumar, A. Gopalan, K.-P. Lee, Course of poly(4-aminodiphenylamine)/Ag nanocomposite formation through UV-vis spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 79 (2011) 1256–1266.
- [2] M. El Rhazi, S. Majid, M. Elbasri, F.E. Salih, L. Oularbi, K. Lafdi, Recent progress in nanocomposites based on conducting polymer: application as electrochemical sensors, *Int. Nano Lett.* 8 (2018) 79–99.
- [3] Reza Ojani, Jahan-Bakhsh Raouf, Yusef Ahmady-Khanghah, Saeid Safshekan, Copper-poly (2-aminodiphenylamine) composite as catalyst for electrocatalytic oxidation of formaldehyde in alkaline media, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 38, Issue 13, 2013, 5457.
- [4] Reza Ojani, Jahan-Bakhsh Raouf, Yusef Ahmady-Khanghah, Copper-poly(2-aminodiphenylamine) as a novel and low cost electrocatalyst for electrocatalytic oxidation of methanol in alkaline solution, *Electrochimica Acta*, Volume 56, Issue 9, 2011, 3380.
- [5] S. Sarkar, E. Guibal, F. Quignard, A.K. SenGupta, Polymer-supported metals and metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and applications, *J. Nanoparticle Res.* 14 (2012) 715.
- [6] W. Avansi, C.L.P. Oliveira, C. Ribeiro, E.R. Leite, V.R. Mastelaro, Study of the morphological evolution of vanadium pentoxide nanostructures under hydrothermal conditions, *CrystEngComm.* 18 (2016) 7636–7641.
- [7] L. Cui, J. Li, X. Zhang, Synthesis and characterization of core-shell nanostructured PPy/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> composite, *Mater. Lett.* 63 (2009) 683–686.
- [8] M. Ferreira, F. Huguenin, V. Zucolotto, J.E. Pereira da Silva, S.I. Córdoba de Torresi, M.L.A. Temperini, R.M. Torresi, O.N. Oliveira, Electroactive Multilayer Films of Polyaniline and Vanadium Pentoxide, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 8351–8354.
- [9] H. Zhu, S. Peng, W. Jiang. Electrochemical properties of PANI as single electrode of electrochemical capacitors in acid electrolytes, *Sci. World J.* 2013 (2013) 940153.

- [10] A.M. Bryan, L.M. Santino, Y. Lu, S. Acharya, J.M. D'Arcy, Conducting Polymers for Pseudocapacitive Energy Storage, *Chem. Mater.* 28 (2016) 5989–5998.
- [11] D. Kim, J. Kim, Y. Ko, K. Shim, J.H. Kim, J. You, A Facile Approach for Constructing Conductive Polymer Patterns for Application in Electrochromic Devices and Flexible Microelectrodes, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 33175–33182.
- [12] V. Modafferi, G. Panzera, A. Donato, P.L. Antonucci, C. Cannilla, N. Donato, D. Spadaro, G. Neri, Highly sensitive ammonia resistive sensor based on electrospun V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fibers, *Sensors Actuators B Chem.* 163 (2012) 61–68.
- [13] E.M. Guerra, M.C. Santos, R.F. Bianchi, Chemical Treatment Influence on the Glass Substrate to the Growth of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/PANI Thin Film, *MRS Proc.* 1230 (2009) 1230–MM06-07.
- [14] G. Ćirić-Marjanović, M. Trchová, E.N. Konyushenko, P. Holler, J. Stejskal, Chemical Oxidative Polymerization of Aminodiphenylamines, *J. Phys. Chem. B.* 112 (2008) 6976–6987.
- [15] W.-C. Chen, T.-C. Wen, A. Gopalan, Electrochemical and Spectroelectrochemical Evidences for Copolymer Formation Between 2-Aminodiphenylamine and Aniline, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) E427.
- [16] Bekhti, MA, Belardja, MSe, Lafjah, M, Chouli, F, Benyoucef, A. Enhanced tailored of thermal stability, optical and electrochemical properties of PANI matrix containing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid materials synthesized through in situ polymerization. *Polymer Composites.* 2021; 42: 6– 14.
- [17] I. Boyano, M. Bengoechea, I. de Meatza, O. Miguel, I. Cantero, E. Ochoteco, J. Rodríguez, M. Lira-Cantú, P. Gómez-Romero, Improvement in the Ppy/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hybrid as a cathode material for Li-ion batteries using PSA as an organic additive, *Journal of Power Sources*, Volume 166, Issue 2, 2007, 471-477.
- [18] M. Abidi, S. López-Bernabeu, F. Huerta, F. Montilla, S. Besbes-Hentati, E. Morallón, The chemical and electrochemical oxidative polymerization of 2-amino-4-tert-butylphenol, *Electrochim. Acta.* 212 (2016) 958–965.

- [19] M. Abidi, S. López-Bernabeu, F. Huerta, F. Montilla, S. Besbes-Hentati, E. Morallón, Spectroelectrochemical study on the copolymerization of o-aminophenol and aminoterephthalic acid, *Eur. Polym. J.* 91 (2017) 386–395.
- [20] H.-Y. Lee, S.-P. Rwei, L. Wang, P.-H. Chen, Preparation and characterization of core-shell polyaniline-polystyrene sulfonate@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.* 112 (2008) 805–809.
- [21] J. Światowska-Mrowiecka, V. Maurice, S. Zanna, L. Klein, P. Marcus, XPS study of Li ion intercalation in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films prepared by thermal oxidation of vanadium metal, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 5644–5653.
- [22] S. Rajasekhara Reddy, S. Das, T. Punniyamurthy, Polyaniline supported vanadium catalyzed aerobic oxidation of alcohols to aldehydes and ketones, *Tetrahedron Lett.* 45 (2004) 3561–3564.
- [23] Y. Chen, X.-J. Yang, L.-R. Guo, B. Jin, X.-H. Xia, L.-M. Zheng, Direct electrochemistry of cytochrome c on a phosphonic acid terminated self-assembled monolayers, *Talanta.* 78 (2009) 248–252.
- [24] T. Cordero-Lanzac, J.M. Rosas, F.J. García-Mateos, J.J. Ternero-Hidalgo, J. Palomo, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, Role of different nitrogen functionalities on the electrochemical performance of activated carbons, *Carbon* 126 (2018) 65–76.
- [25] K.R. Reddy, B.C. Sin, K.S. Ryu, J. Noh, Y. Lee, In situ self-organization of carbon black-polyaniline composites from nanospheres to nanorods: Synthesis, morphology, structure and electrical conductivity, *Synth. Met.* 159 (2009) 1934–1939.
- [26] A.A. Qaiser, M.M. Hyland, D.A. Patterson, Effects of various polymerization techniques on PANI deposition at the surface of cellulose ester microporous membranes: XPS and electrical conductivity studies, *Synth. Met.* 162 (2012) 958–967.
- [27] J. Li, L. Zhu, Y. Wu, Y. Harima, A. Zhang, H. Tang, Hybrid composites of conductive polyaniline and nanocrystalline titanium oxide prepared via self-assembling and graft polymerization, *Polymer*, 47 (2006) 7361–7367.

- [28] A.K. Cuentas-Gallegos, P. Gómez-Romero, Triple hybrid materials: A novel concept within the field of organic–inorganic hybrids, *J. Power Sources*. 161 (2006) 580–586.
- [29] G. Sócrates. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts*, (third ed.), Jhon Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK (2004).
- [30] A. Mostafaei, A. Zolriasatein, Synthesis and characterization of conducting polyaniline nanocomposites containing ZnO nanorods, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 22 (2012) 273–280.
- [31] M.A. Cotarelo, F. Huerta, C. Quijada, F. Cases, J.L. Vázquez, The electrochemical co-polymerization of p-aminodiphenylamine and aniline: effect of pH, *Synth. Met.* 148 (2005) 81–85.
- [32] I. Khelifa, A. Belmokhtar, R. Berenguer, A. Benyoucef, E. Morallon, New poly(o-phenylenediamine)/modified-clay nanocomposites: A study on spectral, thermal, morphological and electrochemical characteristics, *J. Mol. Struct.* 1178 (2019) 327–332.
- [33] K. Tzou, R. V Gregory, A method to prepare soluble polyaniline salt solutions — in situ doping of PANI base with organic dopants in polar solvents, *Synth. Met.* 53 (1993) 365–377.
- [34] M.A. Cotarelo, F. Huerta, C. Quijada, R. Mallavia, J.L. Vázquez, Synthesis and Characterization of Electroactive Films Deposited from Aniline Dimers, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) D114.
- [35] S. Nagarajan, P. Santhosh, M. Sankarasubramanian, T. Vasudevan, A. Gopalan, K.-P. Lee, UV–vis spectroscopy for following the kinetics of homogeneous polymerization of diphenylamine in p-toluene sulphonic acid, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 62 (2005) 420–430.
- [36] Mir, F.A., Shakeel u Rehman, Asokan, K. *et al.* Optical, DC and AC electrical investigations of 4-hydroxy coumarin molecule as an organic Schottky diode. *J Mater Sci: Mater Electron* **25**, 1258–1263 (2014).
- [37] M. Jaymand, Recent progress in chemical modification of polyaniline, *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 1287–1306.

[38] B. Martínez-Sánchez.; A. F. Quintero-Jaime; F. Huerta; D. Cazorla-Amorós; E. Morallón. Synthesis of Phosphorus-Containing Polyanilines by Electrochemical Copolymerization. *Polymers* 12 (2020), 1029.

[39] C.Y. Wang, V. Mottaghitalab, C.O. Too, G.M. Spinks, G.G. Wallace, Polyaniline and polyaniline–carbon nanotube composite fibres as battery materials in ionic liquid electrolyte, *J. Power Sources*. 163 (2007) 1105–1109.

# *Chapitre IV*

---

*Synthèse électrochimique de matériaux nanocomposites à base de carbure de titane et de dioxyde de titane avec de la poly(N-phényl-o-phénylènediamine)*

---

## IV. 1. Introduction :

Les matériaux d'électrode fonctionnels jouent un rôle de plus en plus important dans l'avancement des technologies en raison de leur application potentielle dans la catalyse [1], la détection [2], le stockage d'énergie (cellules solaires, batteries lithium-ion et supercondensateurs) [3,4] et les dispositifs électroniques. Les nanocomposites à base de polymères conducteurs et de composés inorganiques de métaux de transition CIMTs (c.-à-d. les nitrites, les carbures et les oxydes) forment une classe prometteuse de matériaux d'électrodes fonctionnels qui combinent les propriétés électrocatalytiques des CIMTs et des polymères conducteurs.

Les propriétés des films composites électropolymérisés dépendent fortement des matériaux d'électrode, des dopants, de l'électrolyte, des monomères et des méthodes de dépôt électrochimique [5]. La synthèse électrochimique de films nanocomposites polymères/NPs inorganiques sur des électrodes à partir de solutions contenant les nanoparticules et le monomère peut être réalisée en une seule étape en faisant varier le potentiel de l'électrode dans une large gamme. Ces méthodes de synthèse ont été discutées dans plusieurs études traitant des composites contenant des nanoparticules basés sur des polymères conducteurs [6].

Ce chapitre est consacré à la synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux composites électroactifs à base de carbure de titane et de dioxyde de titane avec un film de poly(N-phényl-o-phénylènediamine). Les nanoparticules de TiC et TiO<sub>2</sub> ont été piégées électrochimiquement en une seule étape dans la matrice polymère de PolyPPD. Les films nanocomposites obtenus ont été caractérisés par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS), microscopie (FESEM) et spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX). Les performances électrochimiques de ces matériaux ont été soigneusement étudiées par des techniques de voltammétrie cyclique (VC) et de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

## IV. 2. Optimisation des conditions de polymérisation de la PolyPPD :

L'optimisation de la synthèse électrochimique de la PolyPPD a été étudiée en modifiant : l'électrolyte support ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 M) ;  $\text{HClO}_4$  (1 M) ; et  $\text{HCl}$  (1 M)) et la concentration du monomère (1 mmol/L ; 5 mmol/L ; et 10 mmol/L). L'oxydation électrochimique de la PPD a été effectuée sur une électrode en Pt polycristallin ( $A = 0,172 \text{ cm}^2$ ), le protocole expérimental est décrit en détail dans le chapitre II (section II.3.2.1).

Les voltammogrammes cycliques enregistrés lors des tests d'évaluation de l'effet de l'électrolyte et celui de la concentration du monomère sont présentés en annexes sur les figures A6 et A7, respectivement. Les conditions optimales obtenues sont regroupées dans le tableau IV.1.

**Tableau IV.1.** Conditions optimales de l'électropolymérisation de la PPD sur une électrode de Pt.

Électrolyte support	Concentration du monomère [PPD]	* Potentiel appliqué
$\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 M)	10 mmol/L	1,1 V

\* La fenêtre de potentiel a été fixée avec une limite de potentiel supérieure de 1,1 V sur la base des résultats précédents obtenus par Cotarelo et al [7,8].

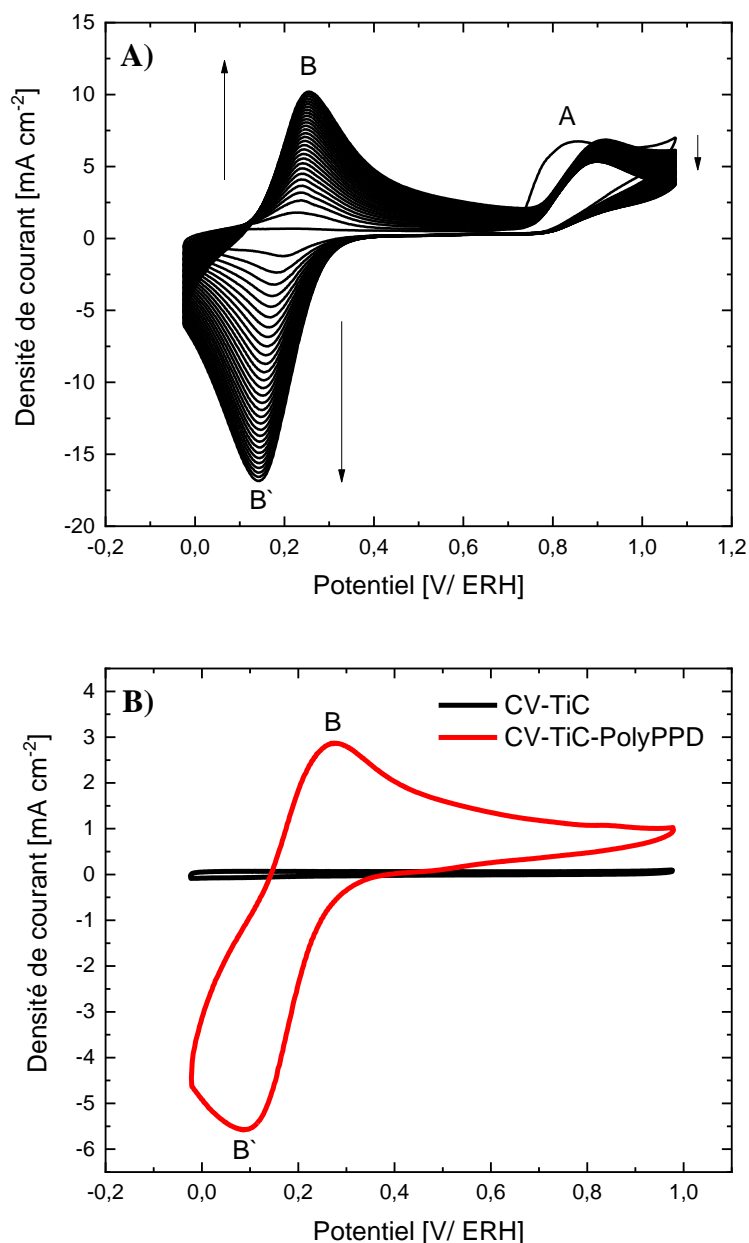
Après la polymérisation électrochimique sur l'électrode de Pt, un blocage de la région d'adsorption/désorption d'hydrogène est observé sur l'électrode en milieu acide (voir annexes Fig. A5) en conséquence des produits PolyPPD adsorbés sur la surface de Pt. Cependant, les couches de la PolyPPD présentent une faible stabilité et une forte tendance à se dissoudre en milieu acide (voir annexes Fig. A6 et A7). Par conséquent, d'autres matériaux d'électrode ( $\text{TiC}$  et  $\text{TiO}_2$ ) ont été employés pour générer une couche de polymère stable et une application ultérieure dans la synthèse de matériaux composites.

## IV. 3. Polymérisation électrochimique de la PPD sur des électrodes de carbone modifiées par des nanoparticules de $\text{TiC}$ et $\text{TiO}_2$ :

L'électropolymérisation de la PPD sur des électrodes de carbone vitreux (CV) modifiées par des nanoparticules de  $\text{TiC}$  et  $\text{TiO}_2$ , a été réalisée selon le protocole expérimental décrit dans le chapitre II (section II.3.2). La figure IV.1 montre les



voltammogrammes cycliques enregistrés au cours de la polymérisation électrochimique de la PPD sur une électrode en carbone vitreux modifiée avec des nanoparticules de TiC et sa caractérisation en milieu acide en l'absence du monomère.



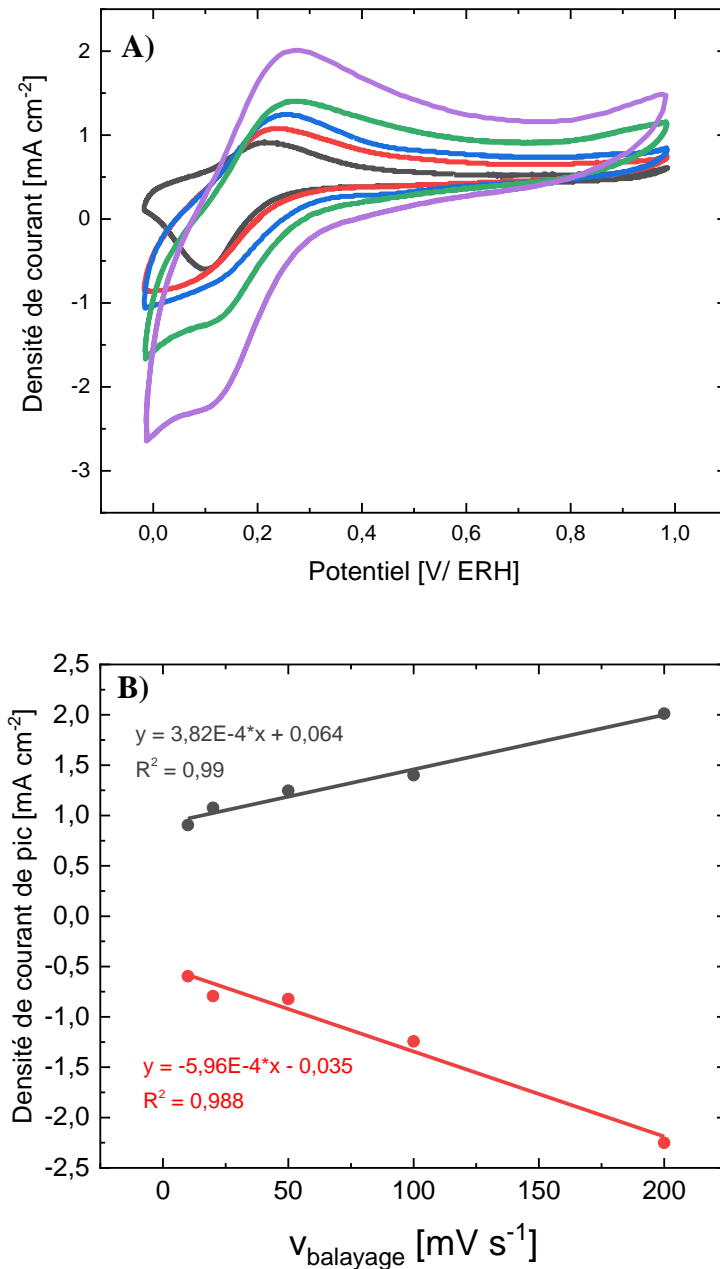
**Figure IV. 1 :** **A)** Voltammogrammes cycliques de la polymérisation électrochimique de la PPD sur l'électrode CV/TiC dans ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  ; 1M + PPD ; 10 mmol.L<sup>-1</sup>) à 50 mV s<sup>-1</sup> sous atmosphère de N<sub>2</sub> pendant 30 cycles. **B)** Caractérisation électrochimique des électrodes CV/TiC et CV/TiC/PolyPPD dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1M) à 50 mV s<sup>-1</sup> sous atmosphère de N<sub>2</sub>.

Dans l'électrode CV/TiC, un processus d'oxydation irréversible (A) peut être observé pendant le premier balayage vers l'avant à un potentiel qui débute vers 0,7 V suivi d'un pic à 0,83 V, associé à l'oxydation de la PPD.

Ensuite, la formation d'espèces radicalaires de PPD a lieu, produisant un couplage consécutif de plus de dimères et d'unités de produits d'oxydation, ainsi qu'une éventuelle fixation covalente à l'électrode de TiC (voir Fig. IV.1-A), comme cela a été observé dans des travaux antérieurs lors de l'oxydation électrochimique de dérivés de la PANI sur TiN, TiC et nanotubes de carbone [9-11]. Lors du balayage inverse, un couple redox (B/B<sup>-</sup>) centré autour de 0,19 V est généré sur la surface de l'électrode, qui a été associé au processus de transfert de deux électrons des espèces redox de la couche polymère [8]. La charge voltammétrique de ce processus redox augmente avec le cycle, ce qui suggère la croissance de la couche électroactive de la PolyPPD sur l'électrode CV/TiC. En outre, le processus d'oxydation (A) se déplace vers des potentiels plus positifs, ce qui indique que l'oxydation de la PPD est entravée sur la couche de polymère, comme cela a été observé avec d'autres dérivés de la polyaniline [12].

La caractérisation par voltammétrie cyclique des électrodes synthétisées (CV/TiC/PolyPPD) en solution acide et en l'absence de monomère (voir Fig.4.1-B) montre que le profil voltammétrique du couple redox (B/B<sup>-</sup>), lié à la couche de polymère, présente une grande stabilité, contrairement à ceux obtenus sur l'électrode CV nue (Voir annexes Fig. A8). Ce comportement pourrait être associé à un effet synergique entre l'importante conductivité fournie par les nanoparticules de TiC, et les possibles interactions non covalentes et covalentes du polymère et du TiC qui stabilisent la couche de polymère, améliorant son adhérence, et permettant une distribution homogène du polymère sur la surface de l'électrode.

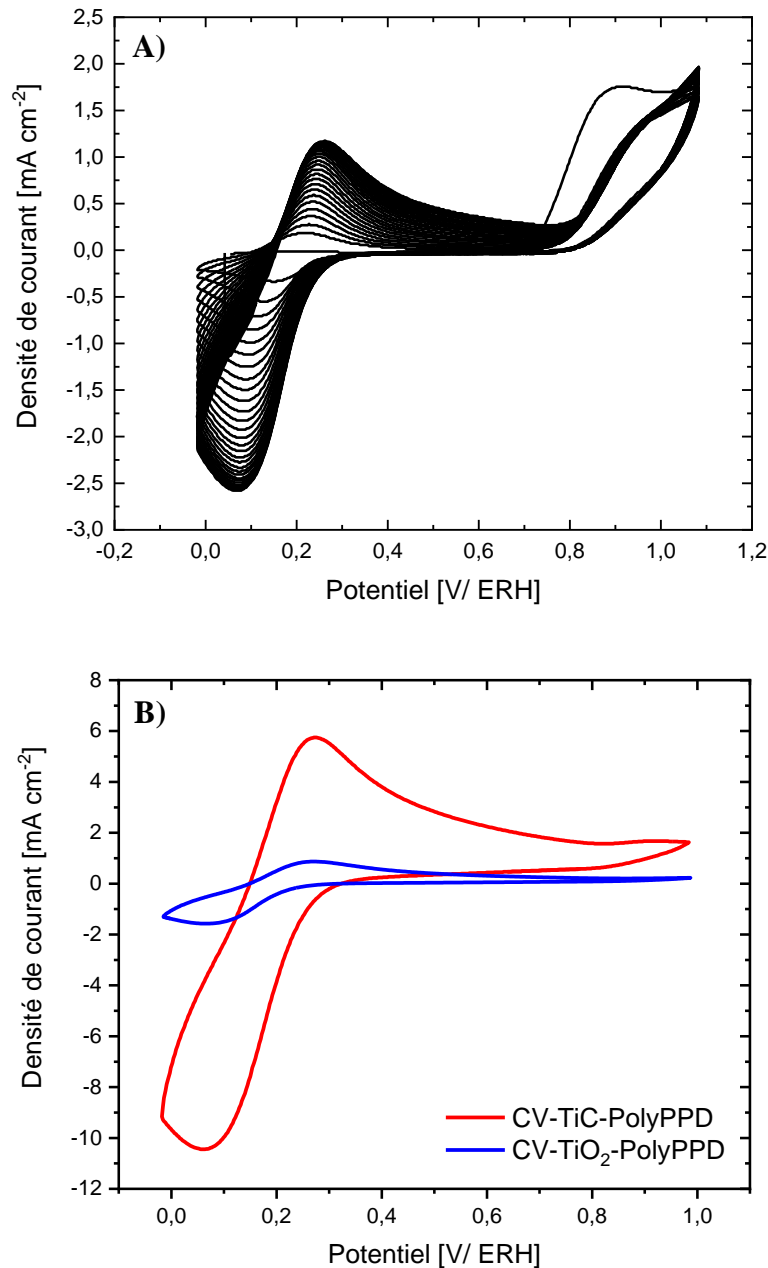
La figure IV.2 présente les voltamogrammes cycliques obtenus avec les électrodes (CV/TiC/PolyPPD) à différentes vitesses de balayage dans un milieu acide (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 1M) en l'absence de monomère. L'analyse de ces voltamogrammes montre une dépendance linéaire de la densité de courant de pic du couple redox B/B<sup>-</sup> avec la vitesse de balayage, démontrant que les espèces redox correspondent aux espèces présentes sur la surface [13]. Par conséquent, les couches de polymère déposées sont bien fixées sur la surface de l'électrode TiC, confirmant la bonne interaction de ce substrat avec le polymère.



**Figure IV. 2 :** A) Voltammogrammes cycliques des électrodes CV/TiC/PolyPPD dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1M) sous atmosphère de N<sub>2</sub> à différentes vitesses de balayage. B) Intensité des pics cathodiques et anodiques en fonction de la vitesse de balayage.

L'électropolymérisation de la PPD sur une électrode en carbone vitreux modifiée avec des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> et sa caractérisation (figure IV.3), ont démontré que la croissance du polymère est considérablement moindre que dans le TiC, malgré la surface plus élevée du TiO<sub>2</sub>. Ainsi, le TiC favorise la formation et la stabilité du film de PolyPPD.

En effet, le comportement électrochimique de la couche de polymère déposée diffère sensiblement avec d'autres supports d'électrodes, tels que la tige de CV modifiée avec des nanotubes de carbone multifeuillet (données non montrées).

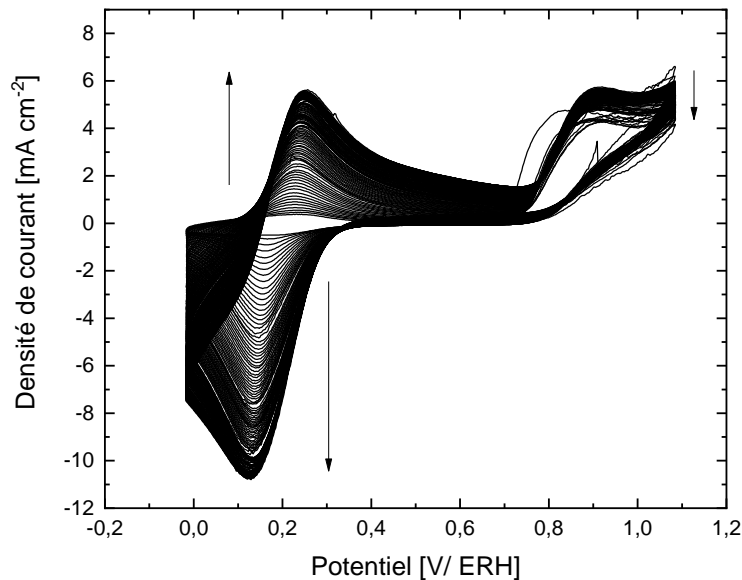


**Figure IV. 3 :** **A)** Voltammogrammes cycliques de la polymérisation électrochimique de la PPD sur l'électrode CV/TiO<sub>2</sub> dans (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; 1M + PPD ; 10 mmol.L<sup>-1</sup>) à 50 mV s<sup>-1</sup> sous atmosphère de N<sub>2</sub> pendant 30 cycles. **B)** Comparaison de la réponse électrochimique des électrodes CV/TiC/PolyPPD et CV/TiO<sub>2</sub>/PolyPPD dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1M) à 50 mV s<sup>-1</sup> sous atmosphère de N<sub>2</sub>.

Étant donné que la PolyPPD présente une grande stabilité dans les électrodes CV/TiC, l'électropolymérisation a été réalisée en utilisant ce matériau d'électrode dans les sections suivantes.

#### IV. 4. Préparation des électrodes composites à base de PolyPPD et de nanoparticules de TiC et TiO<sub>2</sub> :

Les matériaux composites ont été synthétisés par voie électrochimique selon le protocole décrit dans le chapitre II (II.3.2). Pour cela, les nanoparticules de TiC et TiO<sub>2</sub> ont été incorporées dans la cellule électrochimique en maintenant l'agitation pendant l'oxydation électrochimique, afin de maintenir les deux nanoparticules en suspension, pour garantir la diffusion des nanoparticules vers la surface de l'électrode. Dans ces cas, l'électrode a été soumise à 140 cycles, compte tenu que 30 cycles n'étaient pas suffisants pour incorporer les nanoparticules de TiC et TiO<sub>2</sub> dans la matrice polymère sur le matériau d'électrode CV/TiC. Les voltammogrammes cycliques enregistrés au cours de l'électrosynthèse du matériau composite CV/TiC/TiC+TiO<sub>2</sub>@PolyPPD sont présentés sur la figure IV.4.



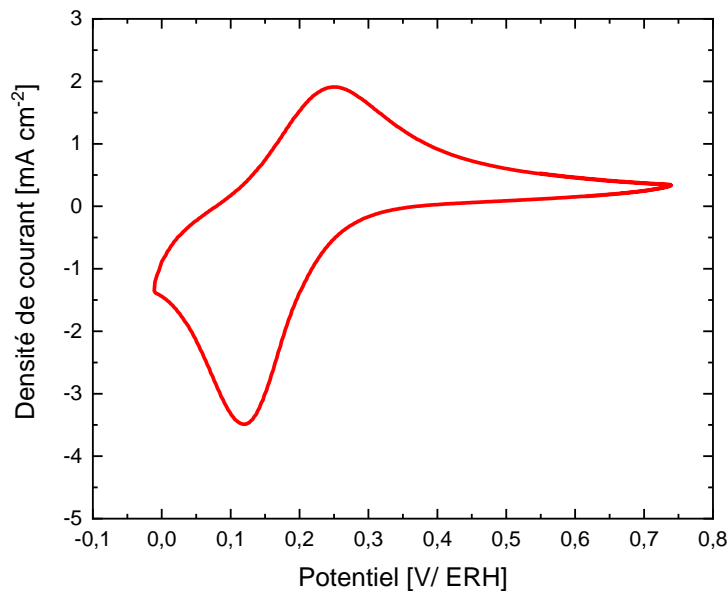
**Figure IV.4 :** Voltammogrammes cycliques de la synthèse électrochimique des électrodes composites CV/TiC/TiC+TiO<sub>2</sub>@PolyPPD dans (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; 1M + PPD ; 10 mmol.L<sup>-1</sup>) à 50 mV s<sup>-1</sup>, sous agitation et sous atmosphère de N<sub>2</sub> pendant 140 cycles.

La synthèse du film composite CV/TiC/TiC+TiO<sub>2</sub>@PolyPPD montre que la polymérisation électrochimique de la PolyPPD n'est pas affectée par la présence de nanoparticules de TiC et TiO<sub>2</sub> dans la solution, ni par les conditions hydrodynamiques de la synthèse.

#### IV. 4. 1. Caractérisation électrochimique des électrodes CV/TiC/TiC+TiO<sub>2</sub>@PolyPPD synthétisées :

##### IV. 4. 1. 1. Caractérisation par voltammétrie cyclique :

La figure IV.5 présente la caractérisation électrochimique de l'électrode composite CV/TiC/TiC+TiO<sub>2</sub>@PolyPPD en milieu acide. La contribution du courant à des potentiels plus positifs associée à l'oxydation irréversible de la PolyPPD et à la charge stockée du processus B/B' est plus faible que celle observée pour les électrodes synthétisées dans des conditions statiques dans la section IV.3. Ce dernier comportement peut être une conséquence de l'hydrodynamique du système qui élimine les produits d'oxydation non attachés ou adsorbés (c.-à-d. les oligomères ou le polymère).

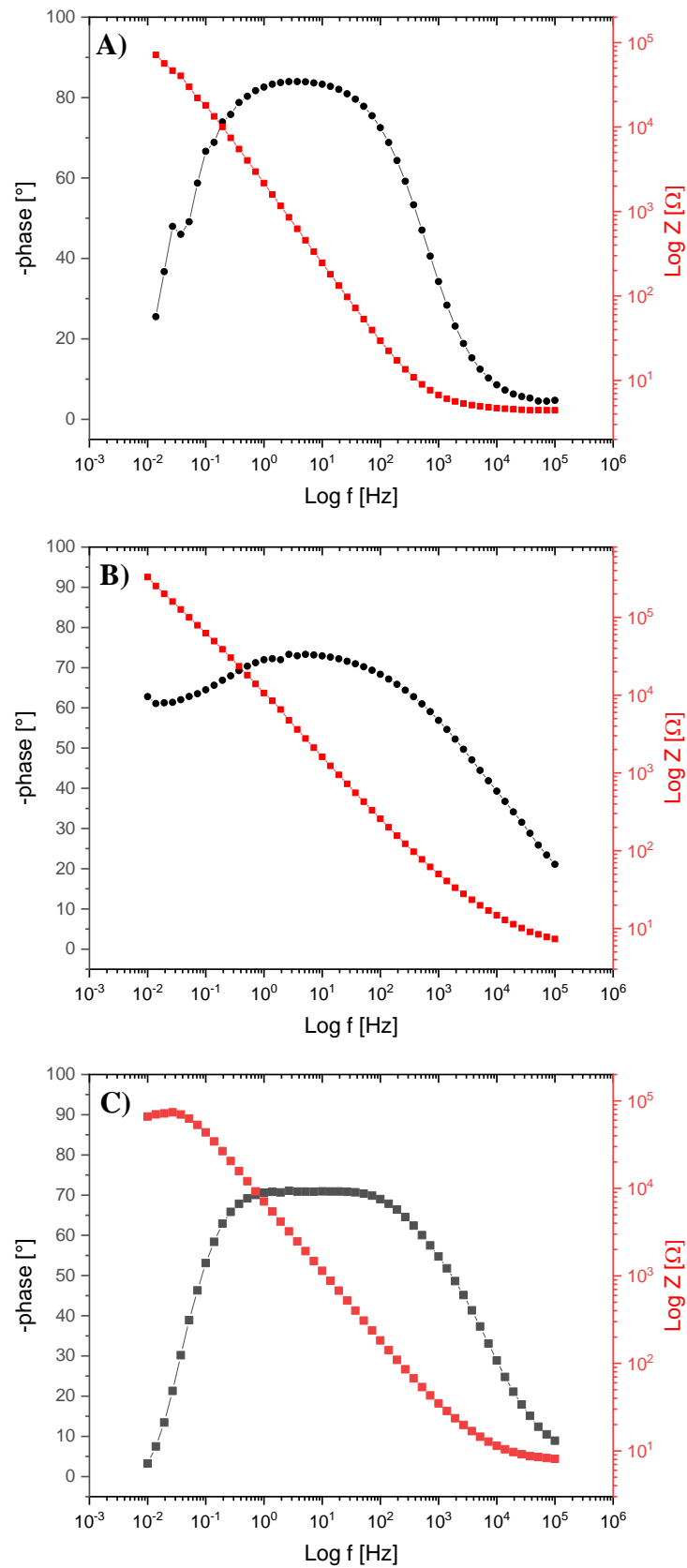


**Figure IV.5 :** Caractérisation électrochimique de CV/TiC/TiC+TiO<sub>2</sub>@PolyPPD dans (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; 1M) à 50 mV s<sup>-1</sup>, sous atmosphère de N<sub>2</sub>.

De façon intéressante, l'incorporation des nanoparticules de TiC et TiO<sub>2</sub> pendant la synthèse tend à réduire la séparation de pics du couple redox B/B` de 215 mV dans les électrodes CV/TiC/PolyPPD à 133 mV dans les matériaux composites. Par conséquent, le transfert d'électrons des espèces redox pourrait être amélioré par les nanoparticules de TiC et TiO<sub>2</sub> incorporées dans la matrice, comme cela a été le cas avec d'autres composés inorganiques de métaux de transition [14]. En outre, l'incorporation des deux composés inorganiques tend à produire une stabilisation de la couche déposée de PolyPPD (voir Annexe Fig. A9), en comparaison avec celle obtenue sur CV. Ainsi, la croissance de la couche de polymère et sa stabilisation, simultanément avec la fixation des nanoparticules de TiC et TiO<sub>2</sub> sur le film de polymère, fournit une matrice appropriée pour améliorer le comportement électrochimique du film de polymère sur l'électrode.

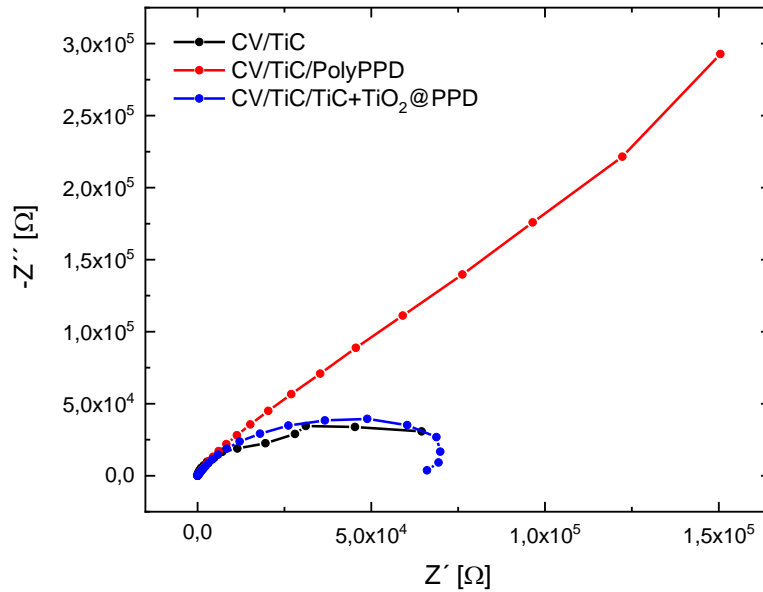
#### ***IV. 4. 1. 2. Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :***

La figure IV.7 montre les tracés de Nyquist obtenus à partir des expériences de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) pour tous les matériaux d'électrode synthétisés. Le rayon du demi-cercle à basse impédance, correspondant à la somme de la résistance de l'électrolyte ( $R_{sol}$ ) et de la résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ), montre que le film de la PolyPPD déposé sur la surface de TiC tend à produire une augmentation importante de la contribution de la  $R_{tc}$ . Dans ce sens, les valeurs de l'angle de phase (Tracés de Bode ; figure IV.6) plus proches de -90° ont démontré que la contribution de la capacité de la double couche ( $C_{dc}$ ) de la région de haute à basse fréquence augmente dans le CV/TiC/PolyPPD, ce qui peut être lié à une plus grande surface de l'électrode [15]. Une diminution importante des valeurs d'impédance de l'électrode CV/TiC/TiC+TiO<sub>2</sub>@PolyPPD dans la région des basses fréquences, suite à l'incorporation des nanoparticules de TiC et TiO<sub>2</sub>, indique une amélioration de la conductivité dans l'électrode.



**Figure IV.6 :** Diagrammes de Bode pour **A)** CV/TiC, **B)** CV/TiC/PolyPPD et **C)** CV/TiC/TiC+TiO<sub>2</sub>@PolyPPD pour les électrodes.



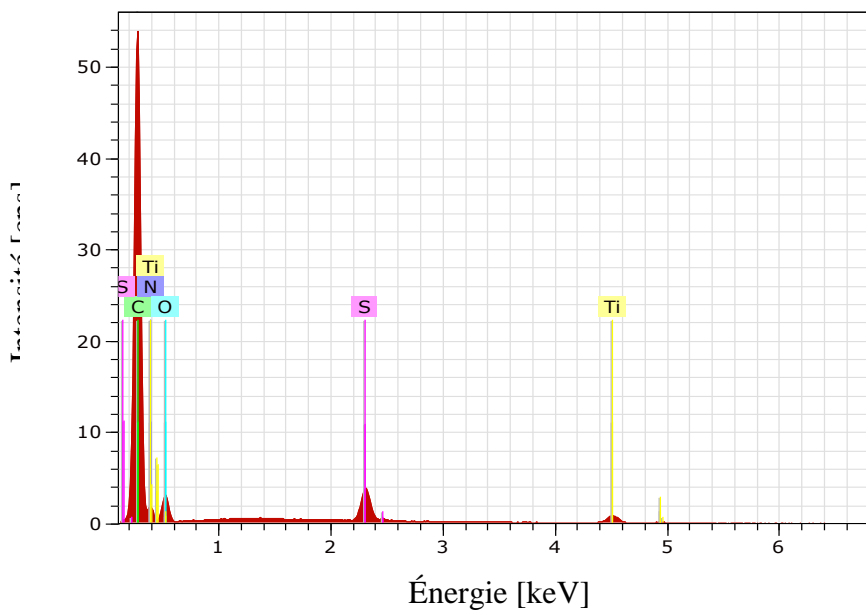
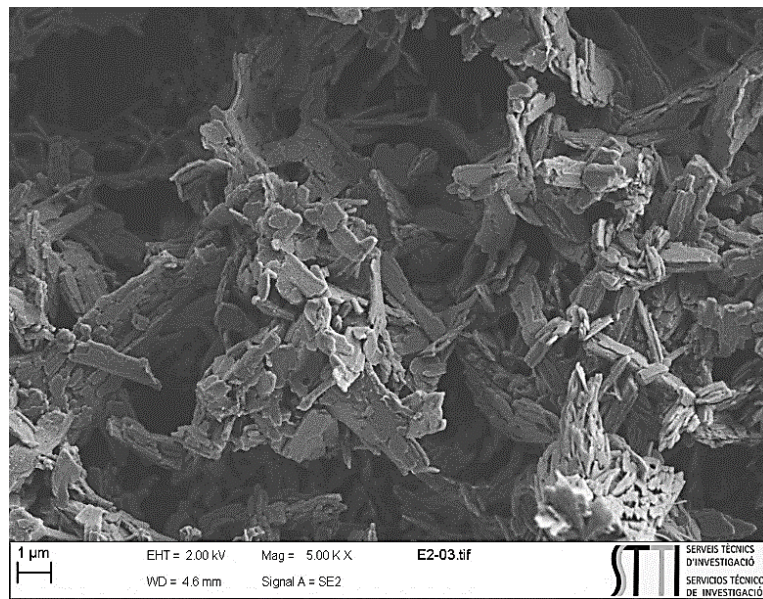


**Figure IV.7 :** Diagrammes de Nyquist des matériaux d'électrode : CV/TiC, CV/TiC/PolyPPD et CV/TiC/TiC+TiO<sub>2</sub>@PolyPPD. Conditions : (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; 1 M) à 0.72 V sous atmosphère de N<sub>2</sub>.

#### IV. 4. 2. Analyse morphologique :

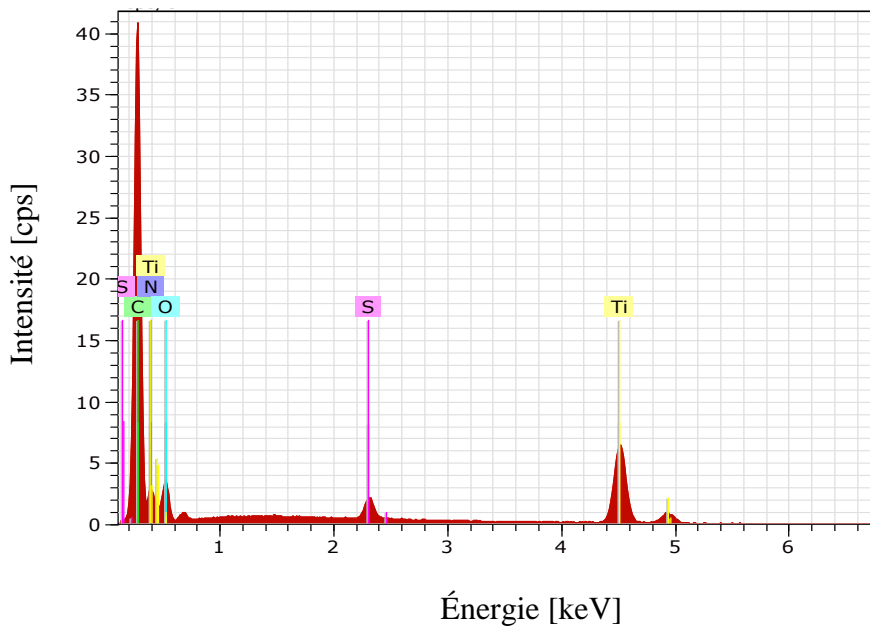
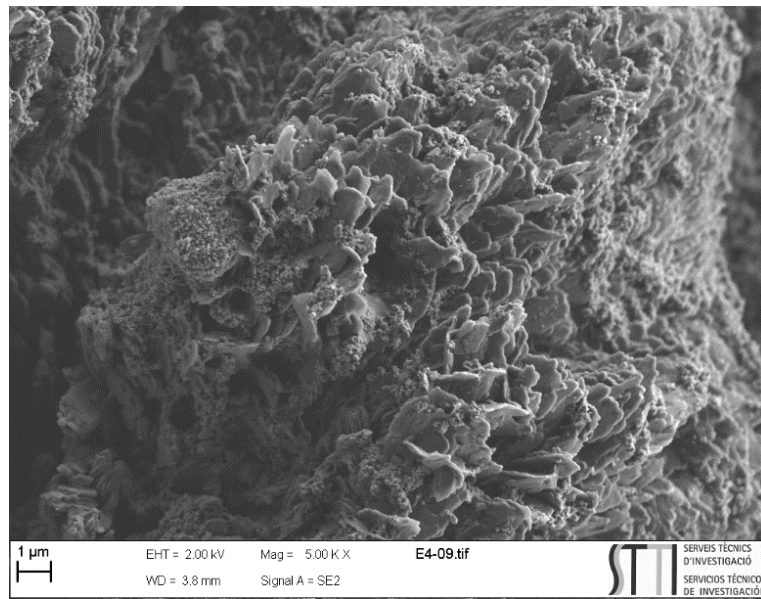
L'analyse morphologique par microscopie FESEM et l'analyse chimique par EDX des matériaux composites CV/TiC/PolyPPD et CV/TiC/TiC+TiO<sub>2</sub>@PolyPPD synthétisés sont illustrées sur les figures IV.8 et IV.9, respectivement. Dans les deux cas, les électrodes sont synthétisées dans les mêmes conditions pendant 140 cycles de polymérisation électrochimique de la PolyPPD à titre de comparaison.

D'un côté, un film polymère normal de PolyPPD sur l'électrode CV/TiC présente une structure tridimensionnelle en forme de flocons sans orientation préférentielle, recouvrant complètement les nanoparticules de TiC sur le support. Ces caractéristiques morphologiques ont été observées dans des travaux antérieurs portant sur l'électropolymérisation de la PolyPPD sur électrode de Pt [7,8].



**Figure IV.8 :** Micrographies FESEM et analyse de la composition chimique par EDX des matériaux CV/TiC/PolyPPD.

L'analyse chimique par EDX de ce matériau montre une forte teneur en N, ce qui est directement lié à la formation de chaînes de polymère sur la surface. De plus, les faibles concentrations de Ti, environ 1,43 % .at suggèrent que la couche de polymère déposée est considérablement plus épaisse pour masquer le signal des nanoparticules de TiC sur l'électrode CV.



**Figure IV.9 :** Micrographies FESEM et analyse de la composition chimique par EDX des matériaux composites CV/TiC/TiC+TiO<sub>2</sub>@PolyPPD.

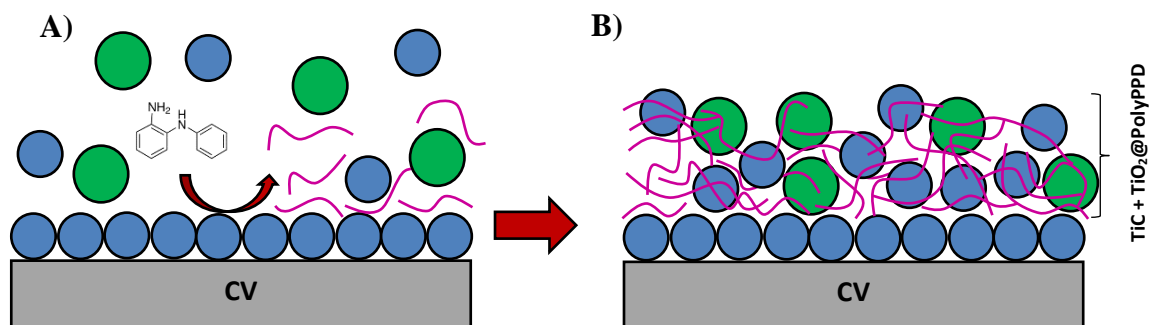
Une fois que la PolyPPD est synthétisée en présence de nanoparticules de TiC et TiO<sub>2</sub>, la morphologie de la PolyPPD dans les matériaux composites montre que des structures en forme de flocons sont disposées perpendiculairement à la surface de l'électrode, générant une croissance tridimensionnelle ordonnée du polymère en accord avec la polymérisation d'autres polymères redox sur des nanoparticules de TiC [11,16]. En outre, des structures sphériques sur le dessus de la couche de polymère et entre la structure en flocons de la

PolyPPD sont distinguées dans le matériau composite (Fig. IV.9). En utilisant les électrons rétrodiffusés (BSE) (voir annexes Fig. A10-A), les structures sphériques présentent une densité atomique plus élevée que la structure du polymère, étant associées aux nanoparticules de TiC et TiO<sub>2</sub> incorporées dans la matrice polymère. L'analyse EDX des composites CV/TiC/TiC+TiO<sub>2</sub>@PolyPPD a démontré que ces électrodes présentent une augmentation importante de la concentration en Ti, ce qui suggère l'incorporation de nanoparticules de TiC et TiO<sub>2</sub> pendant la polymérisation. De plus, les micrographies de la section transversale des électrodes synthétisées montrent que l'épaisseur des composites CV/TiC/TiC+TiO<sub>2</sub>@PolyPPD atteint 9 µm de plus que le CV/TiC/PolyPPD, ainsi qu'une structure plus dense.



**Figure IV.10** : Micrographies FESEM de la section transversale des matériaux composites CV/TiC/PolyPPD et CV/TiC/TiC+TiO<sub>2</sub>@PolyPPD.

Les résultats obtenus peuvent être expliqués par la réaction de polymérisation des composés dérivés de l'aniline, qui commence par la formation d'espèces radicalaires par électrooxydation pour donner lieu à la formation d'oligomères et de chaînes polymériques [17-19]. En effet, au cours de la première étape du processus, la formation de radicaux et de chaînes de polymères est générée à proximité de la surface de l'électrode, produisant le dépôt de la couche de polymère une fois que le potentiel supérieur atteint 0,9 V. Cependant, la haute réactivité des espèces radicalaires générées pourrait produire un couplage avec les nanoparticules de TiC, qui peuvent fonctionner comme des sites de nucléation pour une polymérisation ultérieure et la croissance des chaînes de PolyPPD. Par ailleurs, la PolyPPD générée pendant l'électrooxydation piège les nanoparticules de TiC et de TiO<sub>2</sub> en suspension dans les couches de polymère générées électrochimiquement. Le cyclage continu et les conditions hydrodynamiques rafraîchissent les nanoparticules et le monomère dans l'interface électrode-solution, provoquant une polymérisation et un piégeage continus. Le processus possible est présenté dans le schéma 1.



**Schéma IV.1.** Schéma de la croissance de la PolyPPD et de l'incorporation des nanoparticules dans la matrice polymère. **A)** électrooxydation de la PPD en présence de nanoparticules de TiC et TiO<sub>2</sub> et **B)** formation de chaînes de polymère et d'une électrode composite.

#### IV. 4. 3. Analyse physicochimique par XPS :

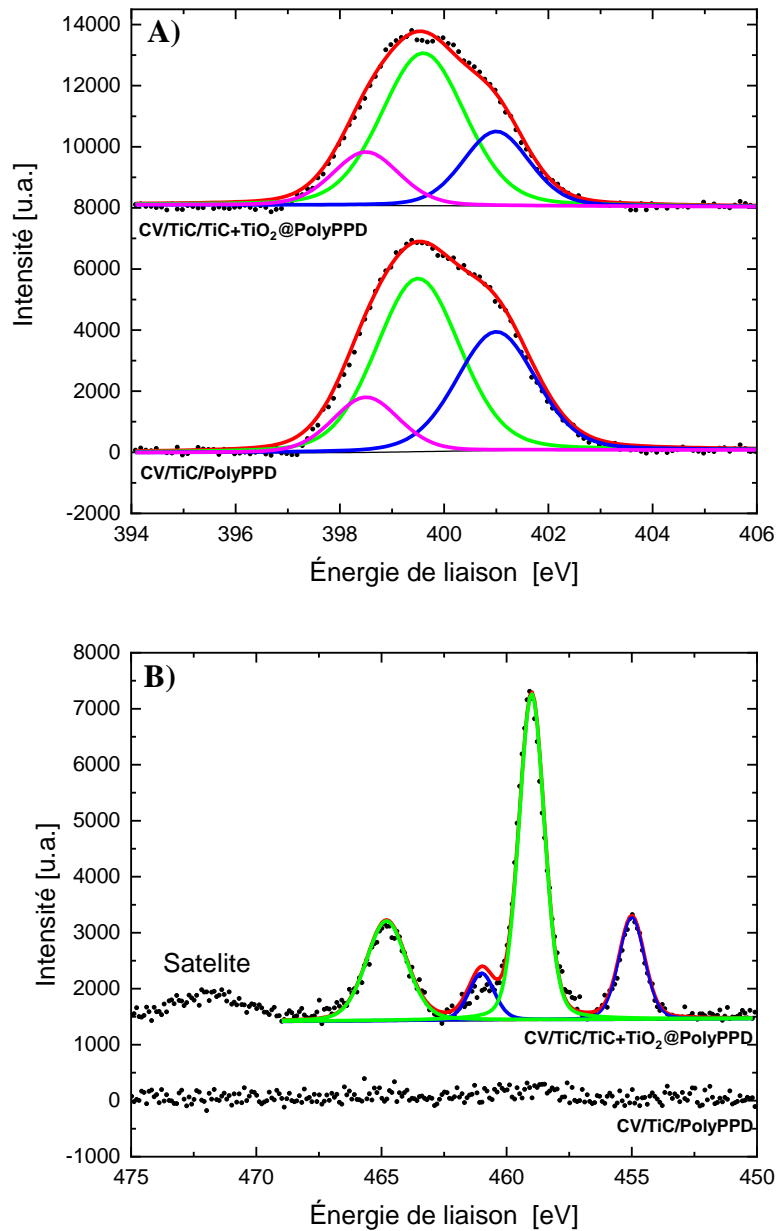
La composition chimique des électrodes composites CV/TiC/PolyPPD et CV/TiC/TiC+TiO<sub>2</sub>@PolyPPD a été étudiée par XPS. Le tableau IV.2 regroupe la concentration et la distribution des différentes contributions des éléments Ti et N pour les deux composites obtenus après la synthèse électrochimique et l'électrode de contrôle CV/TiC.

La quantification XPS montre que la concentration de N ne subit pas de changements importants liés à la présence de nanoparticules de TiC et TiO<sub>2</sub> en suspension et aux conditions hydrodynamiques pendant la synthèse électrochimique. Ainsi, la structure de la PolyPPD tend à maintenir la même structure de squelette, C/N ca 7,1 pour les deux matériaux d'électrode CV/TiC/PolyPPD et CV/TiC/TiC+TiO<sub>2</sub>@PolyPPD. En revanche, la concentration de Ti diminue après la polymérisation électrochimique, en accord avec la formation d'une couche plus épaisse de polymère. Cependant, dans les matériaux composites, où TiC et TiO<sub>2</sub> sont en suspension, la concentration de Ti augmente considérablement jusqu'à 7,12 % en masse après la synthèse électrochimique, ce qui suggère que les nanoparticules de Ti sont incorporées dans le film polymère.

**Tableau IV.2.** Composition chimique et distribution des espèces Ti2p et N1s obtenues par XPS sur les différents matériaux d'électrode synthétisés.

Électrode	Ti2p		N1s						O1s		C1	
	at. %	m. %	at. %	m. %	%			at. %	m. %	at. %	m. %	
					398.5 eV	399.5 eV	401 eV					
CV/TiC	7,27	22,27	0,54	0,48	--	--	100	25	22,14	67,06	51,54	
CV/TiC/PolyPPD	--	--	10,51	11,67	13	53	34	9,12	11,57	80,3	76,46	
CV/TiC/TiC+TiO <sub>2</sub> @Poly-PPD	1,99	7,12	9,78	10,25	17	60	23	11,31	13..53	76,91	69,09	

La figure IV.11 présente les spectres XPS N1s et et Ti2p des électrodes CV/TiC/PolyPPD et CV/TiC/TiC+TiO<sub>2</sub>@PolyPPD. Le spectre N1s présente pour les deux matériaux un pic principal à environ 399,5 eV qui peut être décomposé en trois contributions différentes. Les contributions apparaissent à 398,5 eV, 399,5 eV et 401 eV et peuvent être attribuées aux espèces d'imine neutre, d'amine et d'azote chargé positivement, respectivement, que l'on trouve couramment dans les oligomères et les chaînes polymères des dérivés de la polyaniline synthétisés par voie électrochimique [19,20].



**Figure IV.11** : Spectres XPS des électrodes CV/TiC/PolyPPD et CV/TiC/TiC+TiO<sub>2</sub>@PolyPPD synthétisées : **A)** N1s et **B)** Ti2p.

Les spectres XPS de Ti2p montrent que seul le matériau composite TiC/TiC+TiO<sub>2</sub>@PolyPPD présente des signaux relatifs à l'existence d'espèces de titane, ce qui démontre que les nanoparticules sont incorporées pendant la polymérisation, étant plus exposées, en comparaison avec les matériaux TiC/PolyPPD dans lesquels la couche de polymère est plus épaisse et recouvre les particules de TiC. Deux doublets, séparés de

5,9 eV, sont liés aux espèces de Ti(IV) sous les formes  $\text{TiO}_2$  et  $\text{TiC}$  à environ 458,3 eV et 454,9 eV, respectivement pour le composite CV/TiC/TiC+ $\text{TiO}_2$ @PolyPPD [21]. Par ailleurs, la liaison énergétique  $\text{Ti}2p_{3/2}$  de la contribution du  $\text{TiC}$  est légèrement décalée de 0,4 eV par rapport aux valeurs rapportées pour le  $\text{TiC}$  dans la littérature [22] par les conditions oxydatives de la synthèse électrochimique. Il est intéressant de noter que la contribution du  $\text{Ti}2p_{3/2}$  associée au  $\text{TiO}_2$  est nettement supérieure à celle du  $\text{TiC}$  dans le matériau composite, bien que la concentration de  $\text{TiC}$  et de  $\text{TiO}_2$  en suspension soit maintenue dans un rapport de 1:1. Cette dernière constatation peut être une conséquence de la passivation partielle que subit le  $\text{TiC}$  par les conditions oxydatives électrochimiques, produisant une couche de  $\text{TiO}_2$  entourant les nanoparticules de  $\text{TiC}$  [23].

#### IV. 5. Conclusion :

Une méthodologie de synthèse de matériaux composites a été développée pour obtenir des matériaux électroactifs, en utilisant des méthodes électrochimiques en une seule étape à base de nanoparticules de carbure de titane et de dioxyde de titane piégés dans une matrice polymère de polyPPD. La stabilité, la croissance et l'électroactivité de la PolyPPD sont affectées en fonction du matériau d'électrode utilisé pour la synthèse du film nanocomposite ; l'électrode CV/TiC se révèle être le matériau le plus approprié. En effet, l'électrooxydation de la PPD génère la formation de produits d'oxydation qui donnent lieu à la croissance d'une couche de polymère sur l'électrode CV/TiC ; ce qui piège les nanoparticules de  $\text{TiC}$  et de  $\text{TiO}_2$  dans le polymère pendant l'électropolymérisation. L'incorporation des nanoparticules de  $\text{TiC}$  et  $\text{TiO}_2$  dans la matrice polymère a permis d'améliorer la conductivité et la cinétique de transfert d'électrons de la couche polymère.



### Références bibliographiques:

- [1] Ourari A, Zerdoumi R, Ruiz-Rosas R, Morallon E. Synthesis and Catalytic Properties of Modified Electrodes by Pulsed Electrodeposition of Pt/PANI Nanocomposite. *Materials* (Basel). 2019 Mar 1;12(5):723.
- [2] Nguyen Q-T, Le T-G, Bergonzo P, Tran Q-T. One-Step Fabrication of Nickel-Electrochemically Reduced Graphene Oxide Nanocomposites Modified Electrodes and Application to the Detection of Sunset Yellow in Drinks. *Applied Sciences*. 2022; 12(5):2614.
- [3] Butt, F.K., Bandarenka, A.S. Microwave-assisted synthesis of functional electrode materials for energy applications. *J Solid State Electrochem* **20**, 2915–2928 (2016).
- [4] Wu Jiayi and Nanjing, Synthesis and application of electrode materials for lithiumion batteries, 2019, IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 267 062020.
- [5] Luong JHT, Narayan T, Solanki S, Malhotra BD. Recent Advances of Conducting Polymers and Their Composites for Electrochemical Biosensing Applications. *Journal of Functional Biomaterials*. 2020; 11(4):71.
- [6] V V Kondratiev, V V Malev , S N Eliseeva, Composite electrode materials based on conducting polymers loaded with metal nanostructures, 2016 *Russ. Chem. Rev.* 85 14.
- [7] M.A. Cotarelo, F. Huerta, R. Mallavia, E. Morallón, J.L. Vázquez, On the polymerization of 2-aminodiphenylamine: An electrochemical and spectroscopic study, *Synth. Met.* 156 (2006) 51–57.
- [8] M.A. Cotarelo, F. Huerta, C. Quijada, R. Mallavia, J.L. Vázquez, Synthesis and Characterization of Electroactive Films Deposited from Aniline Dimers, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) D114.
- [9] G. Zeb, P. Viel, S. Palacin, X.T. Le, On the chemical grafting of titanium nitride by diazonium chemistry, *RSC Adv.* 5 (2015) 50298–50305.
- [10] A.F. Quintero-Jaime, D. Cazorla-Amorós, E. Morallón, Electrochemical functionalization of single wall carbon nanotubes with phosphorus and nitrogen species, *Electrochim. Acta.* 340 (2020) 135935.

- [11] I. Radja, H. Djelad, E. Morallon, A. Benyoucef, Characterization and electrochemical properties of conducting nanocomposites synthesized from p-anisidine and aniline with titanium carbide by chemical oxidative method, *Synth.*
- [12] B. Martínez-Sánchez, A.F. Quintero-Jaime, F. Huerta, D. Cazorla-Amorós, E. Morallón, Synthesis of Phosphorus-Containing Polyanilines by Electrochemical Copolymerization, *Polym.* 12 (2020) 1029.
- [13] A. Bard, L. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamental and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Ltd, Austin, 2000.
- [14] M. Zenasni, A. Quintero-Jaime, A. Benyoucef, A. Benghalem, Synthesis and characterization of polymer/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> composites based on poly(2-aminodiphenylamine), *Polym. Compos.* 42 (2020) 1064-1074.
- [15] M. Khoshroo, A.A. Rostami, Characterization of the organic molecules deposited at gold surface by the electrochemical reaction of diazonium salts, *J. Electroanal. Chem.* 647 (2010) 117–122.
- [16] J. He, N.W. Duffy, J.M. Pringle, Y.-B. Cheng, Conducting polymer and titanium carbide-based nanocomposites as efficient counter electrodes for dye-sensitized solar cells, *Electrochim. Acta.* 105 (2013) 275–281.
- [17] M. Probst, R. Holze, A systematic spectroelectrochemical investigation of alkyl-substituted anilines and their polymers, *Macromol. Chem. Phys.* 198 (1997) 1499–1509.
- [18] M.R. Nateghi, M. Zahedi, M.H. Mosslemin, S. Hashemian, S. Behzad, A. Minnai, Autoacceleration/degradation of electrochemical polymerization of substituted anilines, *Polymer* 46 (2005) 11476–11483.
- [19] A. Benyoucef, F. Huerta, M.I. Ferrahi, E. Morallon, Voltammetric and in situ FT-IRS study of the electropolymerization of o-aminobenzoic acid at gold and graphite carbon electrodes: Influence of pH on the electrochemical behaviour of polymer films, *J. Electroanal. Chem.* 624 (2008) 245–250.
- [20] J. Quílez-Bermejo, A. Ghisolfi, D. Grau-Marín, E. San-Fabián, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, Post-synthetic efficient functionalization of polyaniline with phosphorus-

containing groups. Effect of phosphorus on electrochemical properties, *Eur. Polym. J.* 119 (2019) 272–280.

[21] J. Yu, H. Yu, J. Gao, L. Zhou, A. Ding, X. Gao, H. Huang, S. Gao, A. Shah, X. Dong, X. Quan, Synthesis and electrochemical activities of TiC/C core-shell nanocrystals, *J. Alloys Compd.* 693 (2017) 500–509.

[22] J. Halim, K.M. Cook, M. Naguib, P. Eklund, Y. Gogotsi, J. Rosen, M.W. Barsoum, X-ray photoelectron spectroscopy of select multi-layered transition metal carbides (MXenes), *Appl. Surf. Sci.* 362 (2016) 406–417.

[23] S.J. Stott, R.J. Mortimer, S.E. Dann, M. Oyama, F. Marken, Electrochemical properties of core-shell TiC–TiO<sub>2</sub> nanoparticle films immobilized at ITO electrode surfaces, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 5437–5443.

# *Chapitre V*

---

*Étude électrochimique des  
matériaux composites dans la  
détection des acides ascorbique et  
urique*

---

## V. 1. Introduction :

L'acide urique est le produit final du métabolisme des purines, il s'agit d'un biomarqueur important chez l'être humain, en effet des taux anormaux d'AU dus à une perturbation de sa synthèse ou de son élimination, sont directement liés au développement de plusieurs maladies comme la goutte, l'hypertension, les maladies cardiovasculaires ainsi que des maladies neurodégénératives [1,2]. Pour cette raison le dosage de l'acide urique constitue un outil précis et important, pour le diagnostic précoce et la surveillance de ces pathologies, d'où le développement de nombreuses méthodes et techniques de détection de cet analyte dans les fluides physiologiques.

Actuellement, les techniques de détections de l'AU couramment utilisées sont principalement basées sur des mesures colorimétriques et spectroscopiques utilisant le changement de l'état d'oxydation d'un chromogène de tungstène [3,4], ou la réaction d'oxydation enzymatique de l'acide urique par l'urée oxydase [5], respectivement. Dans les deux cas le décalage de la longueur d'onde qui en résulte peut être directement associé à la concentration d'acide urique. Cependant, une surestimation importante pendant la mesure [4] et la faible spécificité affectent la fiabilité du diagnostic clinique d'une part, et d'autre part les multiples étapes de détection, principalement dans la préparation de l'échantillon (sang/urine), et l'utilisation de réactifs rendent le processus lent, et les résultats sont par conséquent différés dans le temps. Ainsi, les méthodes électrochimiques se sont avérées être une alternative prometteuse pour la détection d'une large gamme d'analytes (par exemple le glucose, le lactate) [6-7] en étant plus rapide, plus sensible, plus sélective, facilement miniaturisable, et dans certains cas non invasive [8]. Toutefois, différentes molécules communément trouvées avec l'AU dans les fluides biologiques, peuvent interférer avec sa détection, en particulier l'acide ascorbique, qui a un potentiel d'oxydation proche de celui de l'AU entraînant un chevauchement de leurs vagues d'oxydation et rendant leur quantification très difficile. Pour remédier à ce problème, différents matériaux d'électrode ont été développés pour détecter et quantifier les deux analytes séparément et simultanément dans les milieux biologiques réels [9,10].

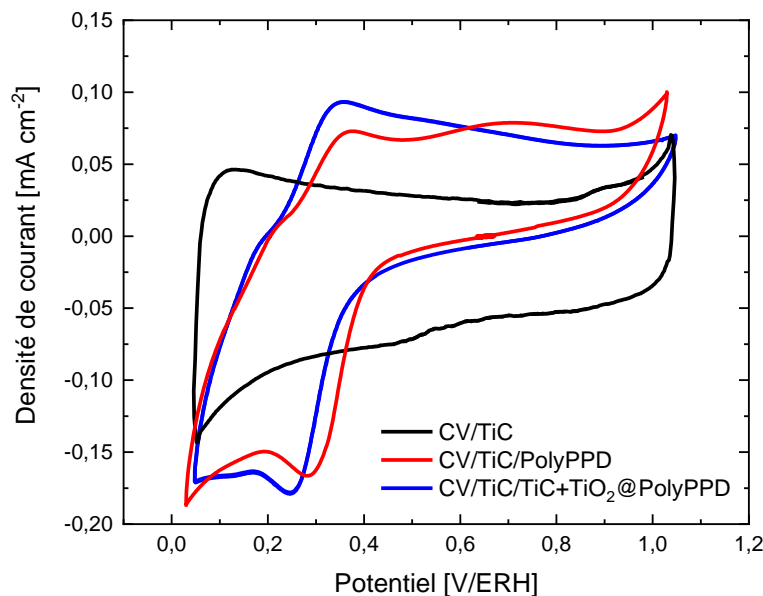
Les matériaux hybrides ont été une approche explorée pour obtenir des matériaux d'électrode fonctionnels avec une sensibilité et une sélectivité élevée pour l'électrooxydation des acides urique et ascorbique. La combinaison de nanoparticules métalliques

(platine, or) [11,12], d'oxydes métalliques [13,14], et de polymères [15] avec des matériaux à base de carbone a permis d'obtenir une activité catalytique élevée pour la détection simultanée de l'AU et de l'AA, sans interférence de certains neurotransmetteurs tels que la dopamine et l'épinéphrine [11].

Ce chapitre est consacré à l'étude d'un matériau composite électroactif à base de carbure de titane et de dioxyde de titane, piégés électrochimiquement dans une matrice polymère de poly(N-phényl-o-phénylènediamine), pour la détection sélective de l'acide urique sans interférence de l'acide ascorbique.

## V. 2. Caractérisation électrochimique des matériaux d'électrodes synthétisés :

Le comportement électrochimique des matériaux composites synthétisés a été étudié par voltammétrie cyclique dans des conditions de pH neutre en l'absence des acides ascorbique (AA) et urique (AU). La figure V.1 présente les voltammogrammes cycliques obtenus avec les électrodes CV/TiC, CV/TiC/PolyPPD et CV/TiC/TiC+TiO<sub>2</sub>@PolyPPD dans une solution 0,1 M de tampon phosphate à pH=7,2. Les voltammogrammes sont enregistrés entre 0 et 1 V à une vitesse de balayage de 50 mV.s<sup>-1</sup>.



**Figure V.1 :** Voltammogrammes cycliques des électrodes CV/TiC, CV/TiC/PolyPPD et CV/TiC/TiC+TiO<sub>2</sub>@PolyPPD dans une solution tampon phosphate 0,1 M (pH=7,2) à 50 mV.s<sup>-1</sup> sous atmosphère d'azote (N<sub>2</sub>).

Dans le domaine de potentiel étudié, l'électrode CV/TiC présente un voltammogramme typique avec un comportement capacitif, similaire à celui observé en milieu acide. En revanche, les films polymère dans les électrodes CV/TiC/PolyPPD et CV/TiC/TiC+TiO<sub>2</sub>@PolyPPD révèlent le comportement électroactif de la PolyPPD avec la présence des processus redox à environ 0,4 V. Par ailleurs, le voltammogramme cyclique de l'électrode CV/TiC/PolyPPD tend à montrer un comportement plus résistif, observé avec un voltammogramme légèrement incliné, en comparaison avec le composite CV/TiC/TiC+TiO<sub>2</sub>@PolyPPD, dans lequel les nanoparticules de TiC et TiO<sub>2</sub> améliorent la conductivité du matériau d'électrode.

### V. 3. Détection électrochimique des acides ascorbique et urique :

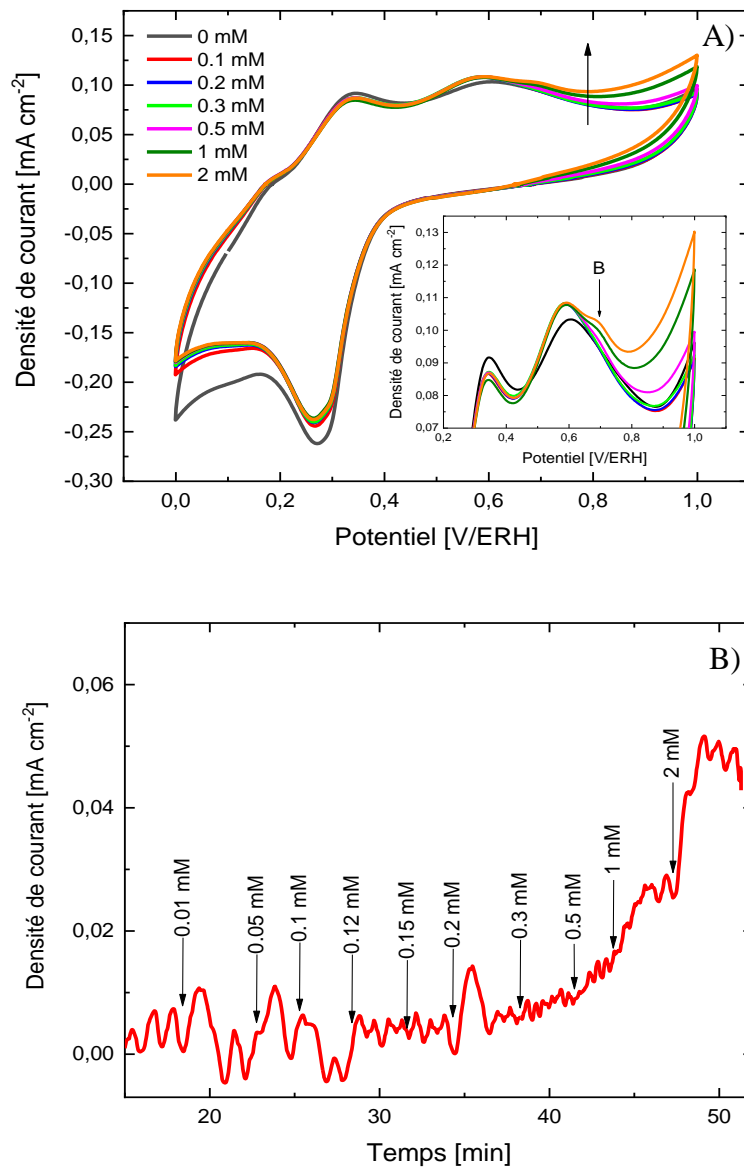
Dans le but de tester les différents matériaux d'électrodes synthétisés vis-à-vis de l'électrooxydation des acides ascorbique et urique, des mesures électrochimiques par voltammétrie cyclique et chronoampérométrie ont été réalisées dans des solutions modèles. Dans un premier temps, le dosage des deux acides est effectué individuellement dans des gammes de concentration allant de 10<sup>-3</sup> mmol.L<sup>-1</sup> à 2 mmol.L<sup>-1</sup> pour l'AA et de 10<sup>-3</sup> mmol.L<sup>-1</sup> à 5 mmol.L<sup>-1</sup> pour l'AU. Ces intervalles de concentration ont été choisis pour inclure les concentrations physiologiques des deux espèces.

Toutes les expériences ont été réalisées dans des solutions désaérées de tampon phosphate (PBS : 0,1 M, pH= 7,2) dans lesquelles des additions successives d'AA ou d'AU ont été effectuées pour atteindre les concentrations souhaitées. Les voltammogrammes cycliques sont enregistrés entre 0 et 1 V à une vitesse de balayage de potentiel de 50 mV/s et les réponses chronoampérométrie à un potentiel fixe de 1 V.

Il est important de rappeler que dans ces conditions de pH, les acides ascorbique et urique sont sous leur forme anionique ascorbate (AH<sup>-</sup>) et urate (UH<sup>-</sup>). Cependant, ces analytes sont désignés respectivement par AA et AU tout au long du chapitre.

### V. 3. 1. Oxydation électrochimique de l'acide ascorbique :

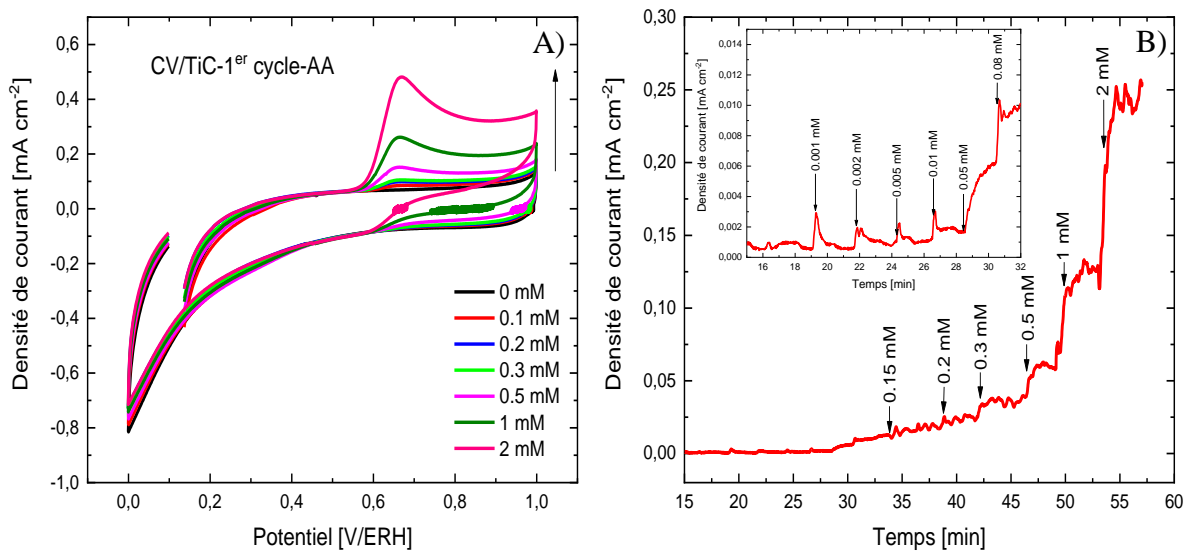
L'électrooxydation de l'acide ascorbique a été étudiée sur les différents matériaux d'électrode utilisant différentes concentrations d'AA. Les voltammogrammes cycliques et les réponses chronoampérométriques obtenus avec les électrodes CV/TiC/PolyPPD, CV/TiC et CV/TiC/TiC+TiO<sub>2</sub>@PolyPPD sont présentés respectivement sur les figures V.2, V.3 et V.4.



**Figure V.2 :** A) Voltammogrammes cycliques pendant le 1<sup>er</sup> balayage d'oxydation à 50 mV s<sup>-1</sup> et B) chronoampérogrammes à 1,0 V pour différentes concentrations d'AA sur l'électrode CV/TiC/PolyPPD dans du PBS 0,1 M (pH = 7,2).

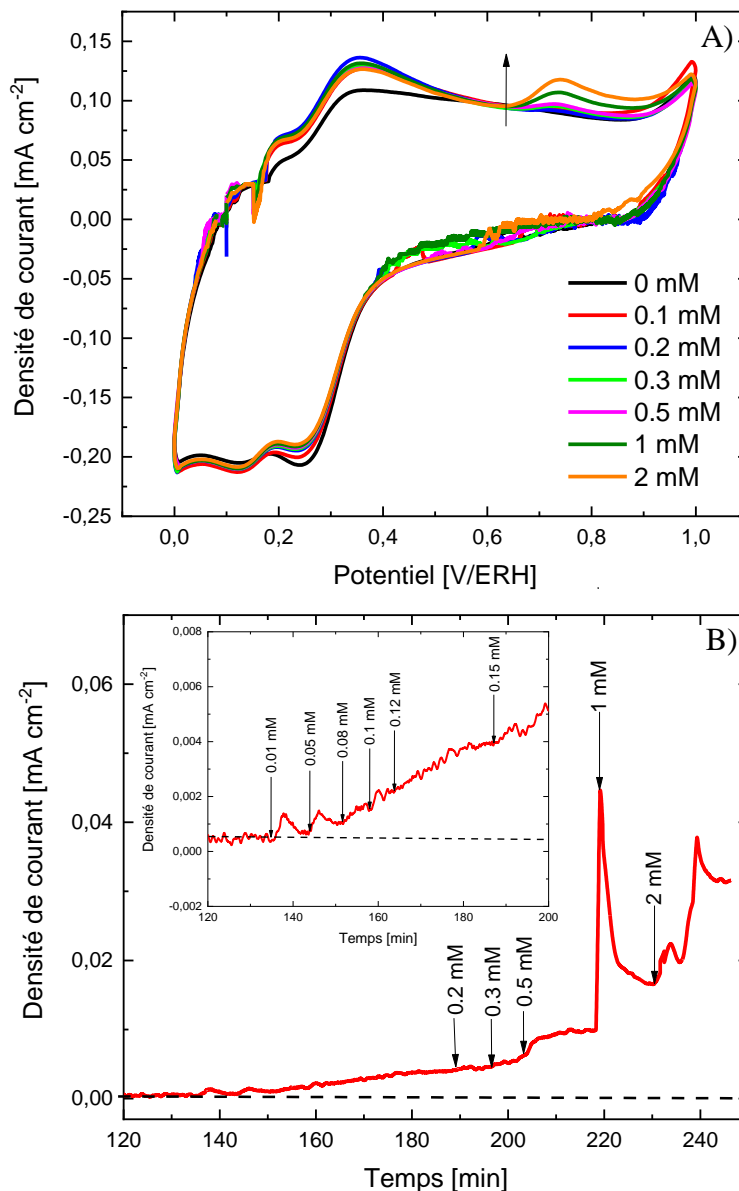


Les électrodes modifiées avec le film PolyPPD présentent une augmentation de la densité de courant anodique aux alentours de 0,78 V, qui correspond à l'oxydation de l'AA lorsque la concentration de ce dernier est supérieure à 0,3 mmol.L<sup>-1</sup> (Fig. V.2-A et V.2-B). En revanche, l'oxydation de l'AA sur l'électrode CV/TiC montre une vague d'oxydation suivie d'un pic à environ 0.55 V et 0.66 V, respectivement (Fig. V.3-A et V.3-B), qui sont similaires aux valeurs rapportées avec les nanoparticules de métaux nobles et les matériaux à base de carbone [16,11] ; démontrant que la présence du film PolyPPD produit une activité électrochimique plus faible envers l'oxydation de l'AA. En effet, l'électrode CV/TiC révèle un courant d'oxydation lorsque la concentration d'acide ascorbique est de seulement 1 µmol.L<sup>-1</sup>, ce qui suggère une grande sensibilité vis-à-vis de l'AA. Cependant, lorsque la PolyPPD est présente dans l'électrode, ce pic d'oxydation est recouvert par les processus redox associés à la PolyPPD, rendant l'observation de l'oxydation de l'AA plus difficile (voir encart Fig. V.2-A).



**Figure V.3 :** A) Voltammogrammes cycliques pendant le 1<sup>er</sup> balayage d'oxydation à 50 mV s<sup>-1</sup> et B) chronoampérogrammes à 1,0 V pour différentes concentrations d'AA sur l'électrode CV/TiC dans du PBS 0,1 M (pH = 7,2).

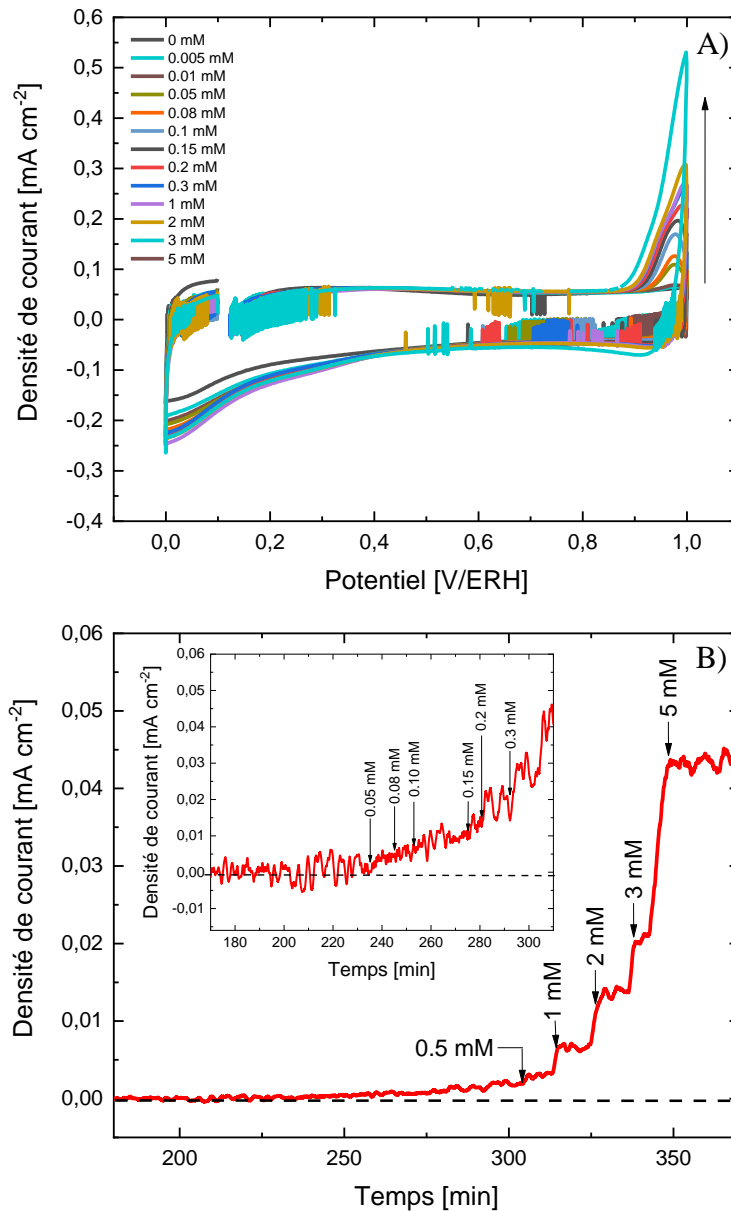
Une fois que les nanoparticules de TiC et TiO<sub>2</sub> sont incorporées dans le polymère, une oxydation électrochimique bien définie de l'AA apparaît à 0,63 V (Fig. V.4-A), suite à la présence de nanoparticules non revêtues et plus exposées dans la matrice polymère. Cependant, le profil chronoampérométrique démontre que la contribution du courant d'oxydation de l'AA n'est importante qu'à une concentration atteignant 50 µmol.L<sup>-1</sup> (Limite de Détection-LOD) sur l'électrode composite CV/TiC/TiC+TiO<sub>2</sub>@PolyPPD ; ce qui est considérablement inférieur à ce qui est observé avec l'électrode CV/TiC/PolyPPD.



**Figure V.4 :** A) Voltammogrammes cycliques pendant le 1<sup>er</sup> balayage d'oxydation à 50 mV s<sup>-1</sup> et B) chronoampérométrie à 1,0 V pour différentes concentrations d'AA sur l'électrode CV/TiC /TiC+TiO<sub>2</sub>@PolyPPD dans du PBS 0,1 M (pH = 7,2).

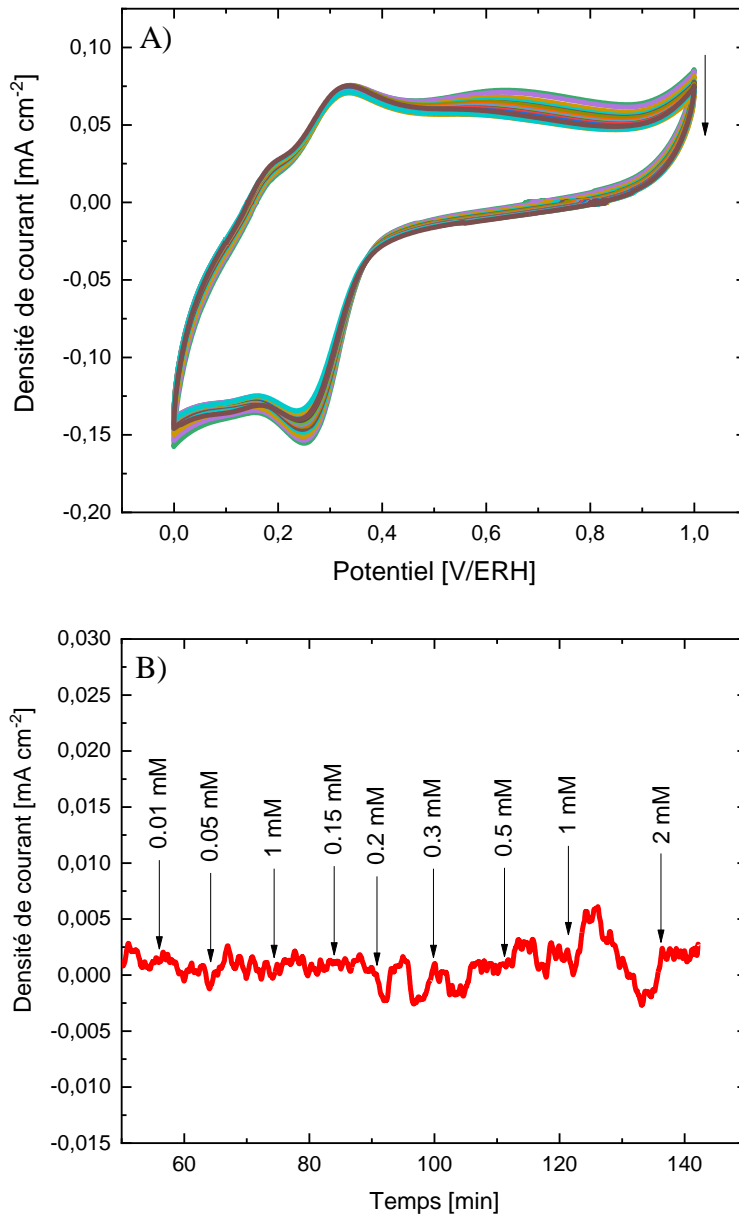
**V. 3. 2. Oxydation électrochimique de l'acide urique :**

Les comportements voltampérométrique et chronoampérométrique des électrodes CV/TiC, CV/TiC/PolyPPD et CV/TiC/TiC+TiO<sub>2</sub>@PolyPPD pour différentes concentrations d'AU sont présentés sur les figures V.5, V.6 et V.7 respectivement.



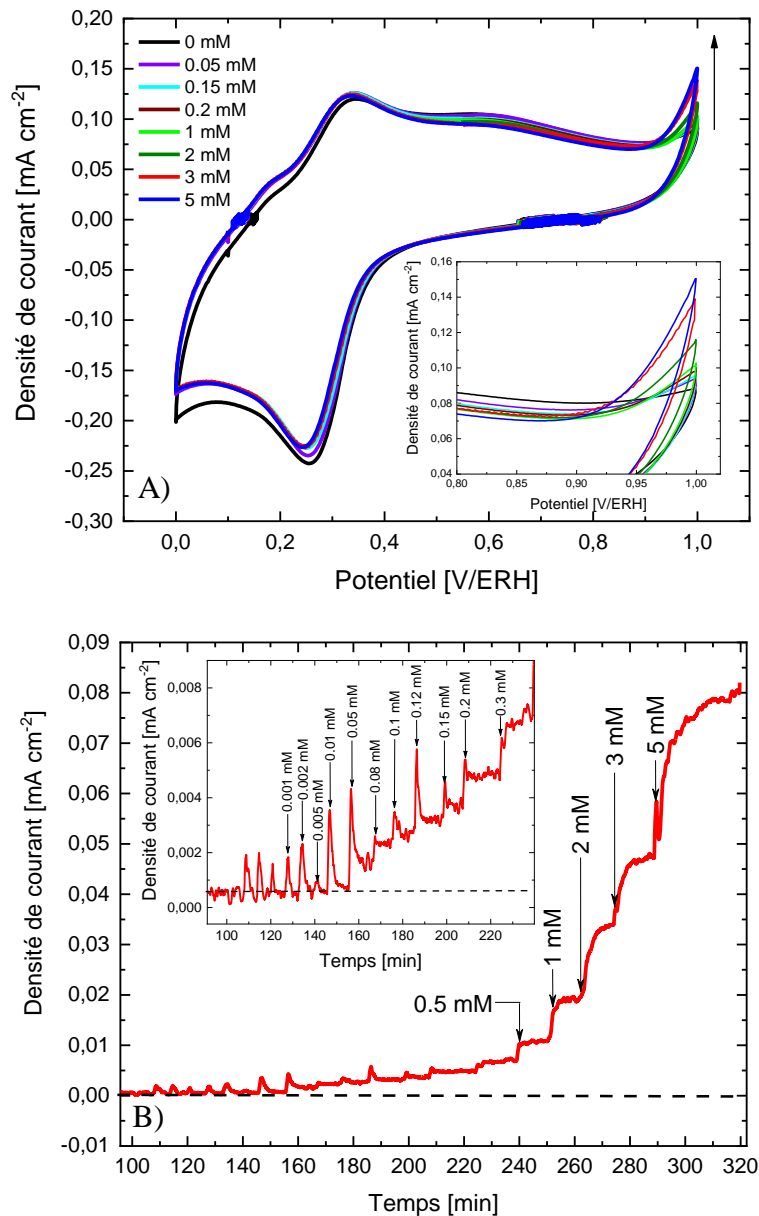
**Figure V.5 :** A) Voltammogrammes cycliques pendant le 1<sup>er</sup> balayage d'oxydation à 50 mV s<sup>-1</sup> et B) chronoampérogrammes à 1,0 V pour différentes concentrations d'AU sur l'électrode CV/TiC dans du PBS 0,1 M (pH = 7,2).

Sur l'électrode CV/TiC, les courbes densité de courant-potentiel montre une vague d'oxydation irréversible de l'urate en solution lorsque la concentration atteint  $5 \mu\text{mol.L}^{-1}$  à partir d'un potentiel de 0,86 V, ce qui est en accord avec la contribution supplémentaire dans les courants d'oxydation sur les profils de chronoampérométrie après l'ajout continu d'AU (encart Fig. V.5-B).



**Figure V.6 :** A) Voltammogrammes cycliques pendant le 1<sup>er</sup> balayage d'oxydation à  $50 \text{ mV s}^{-1}$  et B) chronoampérogrammes à 1,0 V pour différentes concentrations d'AU sur l'électrode CV/TiC/PolyPPD dans du PBS 0,1 M (pH = 7,2)

Les résultats obtenus avec les électrodes CV/TiC/PolyPPD ne présentent aucune activité électrocatalytique envers l'oxydation de l'AU, ni en voltampérométrie cyclique ni en chronoampérométrie, même à des niveaux de concentration élevés, ce qui démontre que la PolyPPD seule ne catalyse pas l'oxydation de l'urate. De plus, une légère diminution de la charge voltampérométrique du processus de réduction à 0,25 V, ainsi qu'une diminution de la contribution de la double couche sont observées dans les voltammogrammes cycliques (Fig. V.6-A).

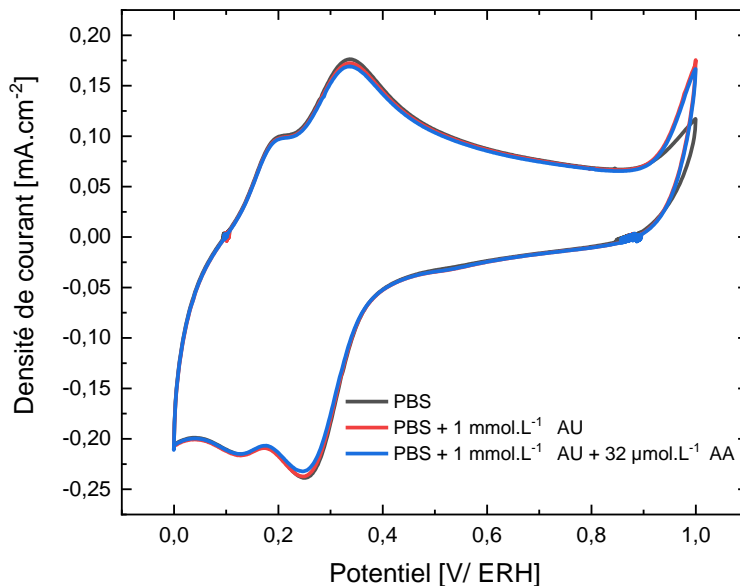


**Figure V.7 :** A) Voltammogrammes cycliques pendant le 1<sup>er</sup> balayage d'oxydation à 50 mV s<sup>-1</sup> et B) chronoampérométrie à 1,0 V pour différentes concentrations d'AU sur l'électrode CV/TiC /TiC+TiO<sub>2</sub>@PolyPPD dans du PBS 0,1 M (pH = 7,2).

La présence des nanoparticules de TiC et TiO<sub>2</sub> dans la matrice polymère de l'électrode composite fournit une activité catalytique pour l'oxydation de l'acide urique à un potentiel de 0,88 V ; proche de la valeur obtenue avec les électrodes CV/TiC non modifiées. Cependant, une contribution de courant à des potentiels positifs plus élevés est observée dans les électrodes composites lorsque la concentration d'AU en solution est de 10  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  (Voir la figure V.7-B). Même si la formation de la PolyPPD entraîne un recouvrement partiel de la phase catalytique active pour l'AU (TiC) ; l'activité électrocatalytique peut être modulée dans le matériau composite pour obtenir une plus grande activité pour l'AU que pour l'AA. Par conséquent, la détection et la quantification de l'AU peuvent être effectuées de manière sélective sans interférence ni chevauchement de l'oxydation de l'AA.

### V. 3. 3. Dosage électrochimique de l'acide urique en présence d'acide ascorbique :

Pour étudier l'éventuelle interférence de l'acide ascorbique, le dosage de l'acide urique a été effectué en présence d'AA. La figure V.8 présente les voltammogrammes cycliques enregistrés avec l'électrode composite CV/TiC/TiC+TiO<sub>2</sub>@PolyPPD dans une solution de tampon phosphate (PBS : 0,1 M, pH= 7,2) contenant 1  $\text{mmol.L}^{-1}$  d'AU et 32  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  d'AA.



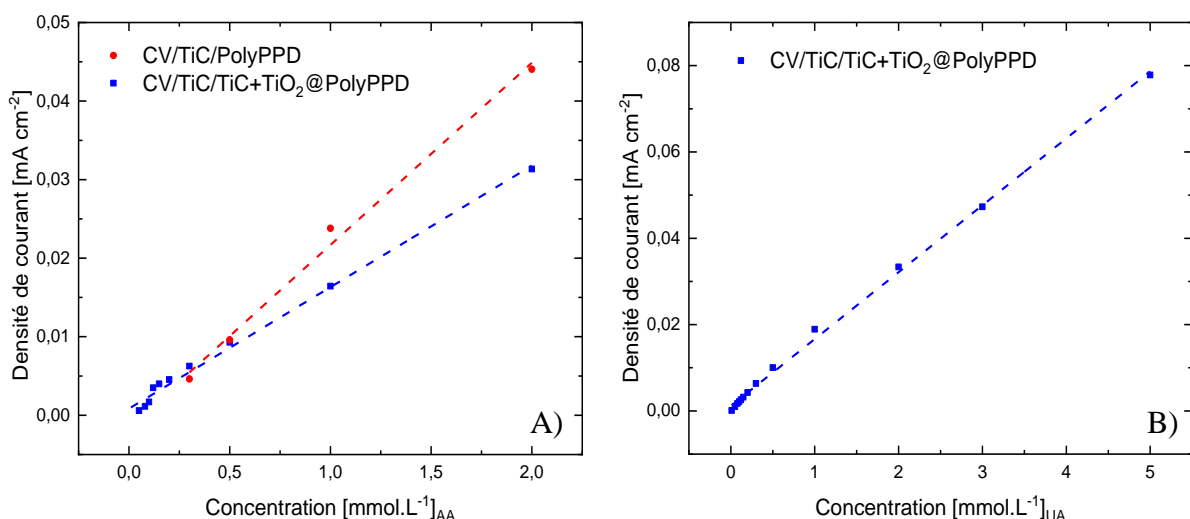
**Figure V.8 :** Voltammogrammes obtenus pour l'électrode CV/TiC/TiC +TiO<sub>2</sub>@PolyPPD dans une solution de PBS 0.1 M (pH=7,2) à 50  $\text{mV.s}^{-1}$  sous atmosphère d'azote (N<sub>2</sub>) en présence de 1  $\text{mmol.L}^{-1}$  UA et 32  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  AA.

Les Voltammogrammes cycliques obtenus indiquent que la contribution du courant d'oxydation de l'AU à 1,0 V n'a pas été affectée par la présence de l'acide ascorbique dans l'électrolyte. Ce qui confirme que la faible activité électrochimique de l'électrode CV/TiC/TiC+TiO<sub>2</sub>@PolyPPD envers l'acide ascorbique à des concentrations inférieures aux valeurs normales dans les fluides physiologiques (sang : 30-90  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  [17], transpiration : 0,11-36  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  [18] et urine : 132  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  [19]) peut être avantageuse pour la détermination sélective de l'AU sans interférence de cette espèce avec ce type d'électrodes.

#### V. 4. Performances analytiques des électrodes composites :

Afin d'évaluer les performances analytiques (sélectivité, sensibilité, domaine de linéarité et limite de détection) des matériaux d'électrode composites pour la détection des acides ascorbique et urique, des courbes d'étalonnage ont été réalisées à partir des résultats de la chronoampérométrie. La figure V.9 présente les courbes d'étalonnage obtenues.

Tous les chiffres de mérite analytique des électrodes composites, calculés pour la quantification des acides ascorbique et urique sont résumés dans le tableau V.1 La limite de détection (LOD) a été déterminée de manière empirique à partir de l'addition continue d'AA et d'AU, comme étant la plus faible concentration dont le signal pouvait être clairement distingué du blanc.



**Figure V.9 :** Courbes d'étalonnage obtenues dans des conditions de chronoampérométrie à 1,0 V : A) acide ascorbique et B) acide urique. Évolution des densités de courant d'oxydation des acides ascorbique et urique en fonction de leurs concentrations.

Pour l'oxydation de l'AA, l'électrode CV/TiC/TiC +TiO<sub>2</sub>@PolyPPD montre une LOD plus faible que l'électrode CV/TiC/PolyPPD, mais une amélioration non importante de la sensibilité est observée (voir Fig. V.9-A et Tableau V.1). Dans le cas de l'AU, la quantification n'est possible que dans l'électrode CV/TiC/TiC + TiO<sub>2</sub>@PolyPPD, montrant une LOD de 10 µM et une sensibilité similaire à l'AA.

**Tableau V.1.** Chiffres de mérite analytiques des électrodes composites, déterminés à partir des résultats de la chronoampérométrie.

Matériaux d'électrode	Acide ascorbique			Acide urique		
	Sensibilité	R <sup>2</sup>	LOD	Sensibilité	R <sup>2</sup>	LOD
	[µA.cm <sup>-2</sup> .mmol <sup>-1</sup> .L]		[µmol.L <sup>-1</sup> ]	[µA.cm <sup>-2</sup> .mmol <sup>-1</sup> .L]		[µmol.L <sup>-1</sup> ]
CV/TiC/PolyPPD	1.6	0.998	300	--	--	--
CV/TiC/TiC+TiO <sub>2</sub> @PolyPPD	1.1 (0.07)	0.993	50	1.1	0.998	10

La comparaison des paramètres analytiques les plus significatifs pour la détection des acides ascorbique et urique obtenus dans ces travaux avec d'autres électrodes modifiées rapportées dans la littérature est résumée dans le tableau V.2 Le matériau d'électrode composite proposé CV/TiC/TiC+ TiO<sub>2</sub>@PolyPPD, préparé en une seule étape de synthèse, montre des performances comparables avec une large gamme de détection pour l'acide urique par rapport aux autres plateformes d'électrodes.



**Tableau V.2.** Performance comparative des électrodes pour la détection électrochimique de l'acide urique rapportée dans la littérature.

Matériaux d'électrode	Acide ascorbique		Acide urique		Référence
	Domaine de linéarité [ $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ]	LOD [ $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ]	Domaine de linéarité [ $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ]	LOD [ $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ]	
AuNPs@MoS <sub>2</sub>	50-100000	100	50-40000	10	[20]
UO <sub>x</sub> /4-ASA/PB/CGE	--	--	10-200	3.0	[21]
Nafion/Uricase-ZNRs/Ag	--	--	10-456	10	[22]
NG600/SPCE	600-1200	--	100-250	--	[23]
PAN-ABSA/GCE	35-175	7.5	50-250	12	[24]
Chitosan-GR/GCE	50-1200	50	2-45	2	[25]
CPE	--	--	60-654	35.88	[26]
TiC/CNFs/GCE	500-6000	0.3	10-2000	0.3	[9]
Ni-Hydroxide/GR/GCE	150-300	30	2-15	0.46	[27]
GRF/CNF	73.52-230557	75.52	3.98-371.49	3.98	[28]
Poly(AAQ)-Pt	112-1210	25	35-420	15	[29]
CV/TiC/TiC+TiO <sub>2</sub> @PolyPPD	50-2000	50	10-5000	10	Ce travail

## V. 5. Conclusion :

Le comportement électrochimique des matériaux composites vis-à-vis de l'oxydation des acides ascorbique et urique a démontré que l'oxydation électrochimique de l'acide urique n'a pas été affectée par la présence d'acide ascorbique en solution. De manière intéressante, l'électrode composite CV/TiC/TiC+TiO<sub>2</sub>@PolyPPD a montré une plus grande activité catalytique à l'oxydation de l'acide urique, même en présence d'acide ascorbique en solution, en raison de sa faible limite de détection. En ce sens, le matériau d'électrode proposé, basé sur un composite de TiC, TiO<sub>2</sub> et PolyPPD, offre une voie intéressante pour le développement d'un capteur électrochimique pour la détection de l'acide urique et sa quantification sans l'interférence de l'acide ascorbique.

**Références bibliographiques :**

- [1] R. El Ridi, H. Tallima, Physiological functions and pathogenic potential of uric acid: A review, *J. Adv. Res.* 8 (2017) 487–493.
- [2] B.S. Yildiz, A. Sahin, N.B. Aladag, M. Yildiz, Association of endogenous melatonin with uric acid and traditional cardiovascular risk factors in healthy young male, *Adv. Clin. Exp. Med.* 24 (2015) 233—237.
- [3] I. D. P. Wootton, H. Freeman, E. J. King, *Microanalysis in Medical Biochemistry*, 6th edition, Edinburg, New York, 1982.
- [4] W. G. Barr, Chapter 165: Uric Acid, In: *Clinical Methods: The History, Physical and Laboratory Examinations*, H. Kenneth Walker, W. Dallas Hall, J. Willis Hurts editors, 3rd edition, Boston, Butterwarths, 1990.
- [5] S.K. Cunningham, T. V Keaveny, A two-stage enzymatic method for determination of uric acid and hypoxanthine/xanthine, *Clin. Chim. Acta.* 86 (1978) 217–221.
- [6] A.F. Quintero-Jaime, J. Quílez-Bermejo, D. Cazorla-Amorós, E. Morallón, Metal free electrochemical glucose biosensor based on N-doped porous carbon material, *Electrochim. Acta.* (2020) 137434.
- [7] N. Hernández-Ibáñez, L. García-Cruz, V. Montiel, C.W. Foster, C.E. Banks, J. Iniesta, Electrochemical lactate biosensor based upon chitosan/carbon nanotubes modified screen printed graphite electrodes for the determination of lactate in embryonic cell cultures, *Biosens. Bioelectron.* 77 (2016) 1168–1174.
- [8] A.J. Bandodkar, J. Wang, Non-invasive wearable electrochemical sensors: a review, *Trends Biotechnol.* 32 (2014) 363–371.
- [9] Q. Guo, T. Wu, L. Liu, H. Hou, S. Chen, L. Wang, Flexible and conductive titanium carbide–carbon nanofibers for the simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid, *J. Mater. Chem. B.* 6 (2018) 4610–4617.
- [10] X. Huang, W. Shi, J. Li, N. Bao, C. Yu, H. Gu, Determination of salivary uric acid by using poly(3,4-ethylenedioxythipohene) and graphene oxide in a disposable paper-based analytical device, *Anal. Chim. Acta.* 1103 (2020) 75–83.

- [11] A. Abellán-Llobregat, L. Vidal, R. Rodríguez-Amaro, Á. Berenguer-Murcia, A. Canals, E. Morallón, Au-IDA microelectrodes modified with Au-doped grapheme oxide for the simultaneous determination of uric acid and ascorbic acid in urine samples, *Electrochim. Acta.* 227 (2017) 275–284.
- [12] A. Abellán-Llobregat, M. Ayán-Varela, L. Vidal, J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Canals, E. Morallón, Flavin mononucleotide-exfoliated graphene flakes as electrodes for the electrochemical determination of uric acid in the presence of ascorbic acid, *J. Electroanal. Chem.* 783 (2016) 41–48.
- [13] T. Iranmanesh, M.M. Foroughi, S. Jahani, M. Shahidi Zandi, H. Hassani Nadiki, Green and facile microwave solvent-free synthesis of CeO<sub>2</sub> nanoparticle-decorated CNTs as a quadruplet electrochemical platform for ultrasensitive and simultaneous detection of ascorbic acid, dopamine, uric acid and acetaminophen, *Talanta.* 207 (2020) 120318.
- [14] X. Zhang, Y.-C. Zhang, L.-X. Ma, One-pot facile fabrication of graphene-zinc oxide composite and its enhanced sensitivity for simultaneous electrochemical detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid, *Sens. Actuators B Chem.* 227 (2016) 488–496.
- [15] P.R. Roy, T. Okajima, T. Ohsaka, Simultaneous electrochemical detection of uric acid and ascorbic acid at a poly(N,N-dimethylaniline) film-coated GC electrode, *J. Electroanal. Chem.* 561 (2004) 75–82.
- [16] A. Abellán-Llobregat, L. Vidal, R. Rodríguez-Amaro, A. Canals, E. Morallón, Evaluation of herringbone carbon nanotubes-modified electrodes for the simultaneous determination of ascorbic acid and uric acid, *Electrochim. Acta.* 285 (2018) 284–291.
- [17] A. Aditi, D.Y. Graham, Vitamin C, gastritis, and gastric disease: a historical review and update., *Dig. Dis. Sci.* 57 (2012) 2504–2515.
- [18] K. Hashizume, A. Yamatodani, T. Ogihara, Free and Total Dopamine in Human Plasma: Effects of Posture, Age and Some Pathophysiological Conditions, *Hypertens. Res.* 18 (1995) S205–S207.
- [19] F.T. Thorpe, Ascorbic acid in urine, *Br. Med. J.*, 1 (1938) 542.

- [20] H. Sun, J. Chao, X. Zuo, S. Su, X. Liu, L. Yuwen, C. Fan, L. Wang, Gold nanoparticle decorated MoS<sub>2</sub> nanosheets for simultaneous detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid, *RSC Adv.* 4 (2014) 27625–27629.
- [21] F.S. da Cruz, F. de S. Paula, D.L. Franco, W.T.P. dos Santos, L.F. Ferreira, Electrochemical detection of uric acid using graphite screen-printed electrodes modified with Prussian blue/poly(4-aminosalicylic acid)/Uricase, *J. Electroanal. Chem.* 806 (2017) 172–179.
- [22] R. Ahmad, N. Tripathy, M.-S. Ahn, Y.-B. Hahn, Solution Process Synthesis of High Aspect Ratio ZnO Nanorods on Electrode Surface for Sensitive Electrochemical Detection of Uric Acid, *Sci. Rep.* 7 (2017) 46475.
- [23] S.-M. Li, S.-Y. Yang, Y.-S. Wang, C.-H. Lien, H.-W. Tien, S.-T. Hsiao, W.-H. Liao, H.-P. Tsai, C. L. Chang, C.-C.M. Ma, C.-C. Hu, Controllable synthesis of nitrogen-doped graphene and its effect on the simultaneous electrochemical determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid, *Carbon* 59 (2013) 418–429.
- [24] L. Zhang, C. Zhang, J. Lian, Electrochemical synthesis of polyaniline nano-networks on p aminobenzene sulfonic acid functionalized glassy carbon electrode: Its use for the simultaneous determination of ascorbic acid and uric acid, *Biosens. Bioelectron.* 24 (2008) 690–695.
- [25] D. Han, T. Han, C. Shan, A. Ivaska, L. Niu, Simultaneous Determination of Ascorbic Acid, Dopamine and Uric Acid with Chitosan-Graphene Modified Electrode, *Electroanalysis.* 22 (2010) 2001–2008.
- [26] E. Colín-Orozco, M.T. Ramírez-Silva, S. Corona-Avenidaño, M. Romero-Romo, M. Palomar Pardavé, Electrochemical quantification of dopamine in the presence of ascorbic acid and uric acid using a simple carbon paste electrode modified with SDS micelles at pH 7, *Electrochim. Acta.* 85 (2012) 307–313.
- [27] T.E.M. Nancy, V.A. Kumary, Synergistic electrocatalytic effect of graphene/nickel hydroxide composite for the simultaneous electrochemical determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid, *Electrochim. Acta.* 133 (2014) 233–240.

[28] J. Du, R. Yue, F. Ren, Z. Yao, F. Jiang, P. Yang, Y. Du, Novel graphene flowers modified carbon fibers for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid, *Biosens. Bioelectron.* 53 (2014) 220–224.

[29] E. de P. Troiani, R.C. Faria, Cathodically pretreated poly(1-aminoanthraquinone)-modified electrode for determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid, *J. Appl. Electrochem.* 43 (2013) 919–926.

---

# *Conclusion Générale*

---

## CONCLUSION GÉNÉRALE

Nous avons présenté dans ce manuscrit une synthèse des principaux travaux réalisés et résultats obtenus dans le cadre de notre thèse, et expliqué la méthodologie de travail et les techniques d'investigation pratiquées pour concrétiser nos objectifs qui se résument comme suit :

- La synthèse et la caractérisation de matériaux hybrides polymère/ $V_2O_5$  par polymérisation chimique oxydative in-situ de l'aniline (ANI) et/ou de la N-phényl-o-phénylènediamine (PPD) en présence de nanoparticules de pentoxyde de vanadium ( $V_2O_5$ ).
- La synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux composites électroactifs à base de carbure de titane (TiC) et de dioxyde de titane ( $TiO_2$ ) avec un film de poly(N-phényl-o-phénylènediamine) par voie électrochimique.
- L'étude des performances électrochimiques des différents matériaux synthétisés.
- L'étude du comportement électrochimique des matériaux nanocomposites, obtenus par synthèse électrochimique en une seule étape, pour la détection sélective de l'acide urique (AU) sans interférence de l'acide ascorbique (AA).

Les caractérisations physico-chimique et électrochimique des matériaux hybrides polymère/ $V_2O_5$ , obtenus par polymérisation chimique en une seule étape, ont confirmé la présence d'une intercalation entre les chaînes de polymère et les feuillets de  $V_2O_5$  dans la structure des composites. L'étude des propriétés optiques a révélé que la bande interdite optique du poly(ANI-co-PPD)/ $V_2O_5$  est inférieure à celle du PolyPPD/ $V_2O_5$ . Les composites ont montré une activité électrochimique en milieu acide avec un meilleur transfert d'électrons des espèces redox dans le polymère. Ces résultats soulignent la grande influence des feuillets de  $V_2O_5$  et de la composition du polymère sur la formation de matériaux hybrides avec des propriétés et une stabilité intéressantes pour diverses applications.

L'étude des conditions de la synthèse des matériaux composites obtenus par voie électrochimique indique que la stabilité, la croissance et l'électroactivité de la PolyPPD dépendent du matériau d'électrode utilisé pour la synthèse du film nanocomposite.

L'électrode CV/TiC se révèle être le matériau le plus approprié. En effet, l'électrooxydation de la PPD génère la formation de produits d'oxydation qui donnent lieu à la croissance d'une couche de polymère sur l'électrode CV/TiC ; ce qui piège les nanoparticules de TiC et de TiO<sub>2</sub> dans le polymère pendant l'électropolymérisation. L'analyse électrochimique par VC et SIE de ces matériaux a montré que la présence de nanoparticules de TiC et TiO<sub>2</sub> piégées dans la matrice polymère a permis d'améliorer la conductivité et la cinétique de transfert d'électrons de la couche polymère.

Les résultats de l'étude du comportement électrochimique des nanocomposites, obtenus par synthèse électrochimique, vis-à-vis de l'électrooxydation des acides ascorbique (AA) et urique (AU), ont démontré que l'oxydation électrochimique de l'acide urique n'a pas été affectée par la présence d'acide ascorbique en solution. L'électrode composite CV/TiC/TiC+TiO<sub>2</sub>@PolyPPD a présenté une plus grande activité catalytique à l'oxydation de l'acide urique, même en présence d'acide ascorbique en solution, en raison de sa faible limite de détection.

Les résultats obtenus dans cette étude nous ont aidés à comprendre l'effet des nanoparticules de CIMTs (carbures et oxydes de métaux de transitions) sur la stabilité et les propriétés électrochimiques des nanocomposites PolyPPD/CIMTs synthétisés soit par voie chimique soit par voie électrochimique. Nous avons aussi montré que les matériaux d'électrodes obtenus pourraient offrir une voie intéressante pour le développement d'un capteur électrochimique pour la détection de l'acide urique et sa quantification sans l'interférence de l'acide ascorbique.

En perspective nous pouvons compléter notre étude par :

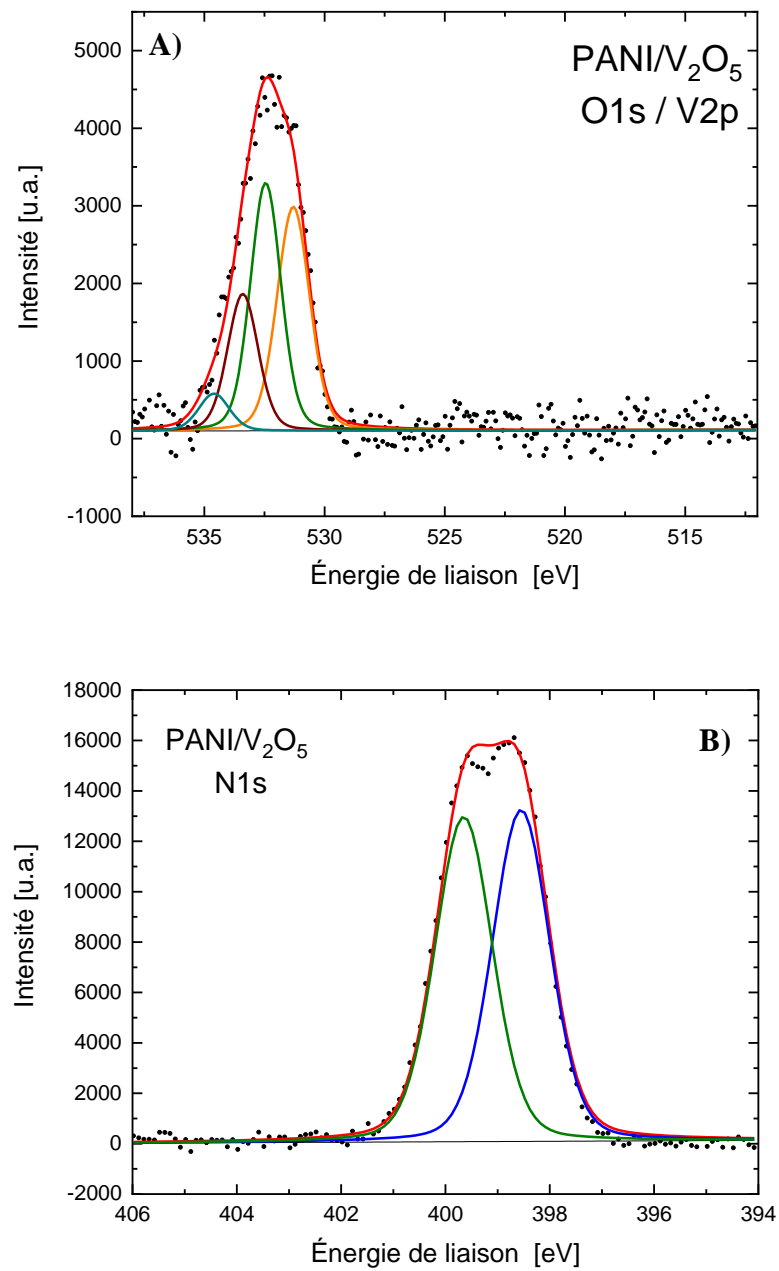
- L'étude de l'électropolymérisation de la PPD sur d'autres substrats afin de comparer et mieux comprendre l'effet de la nature des électrodes sur la croissance et la stabilité des couches polymériques de PolyPPD.
- L'étude du comportement électrochimique des matériaux développés pour la détection de l'acide urique en présence d'autres interférents tels que le glucose, la dopamine et l'épinéphrine.
- Le développement d'un capteur ampérométrique pour la détection simultanée des acides ascorbique et urique, en utilisant la technique de voltammétrie impulsionnelle différentielle (DPV).



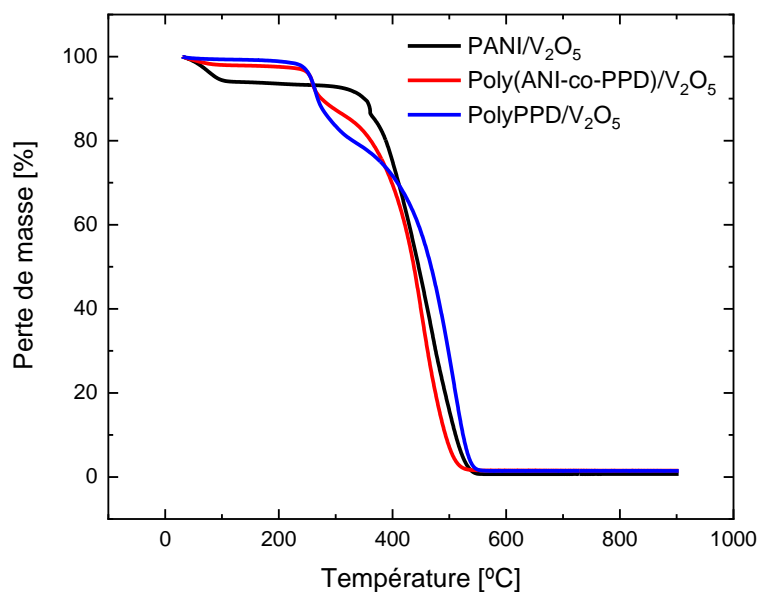
---

# *Annexes*

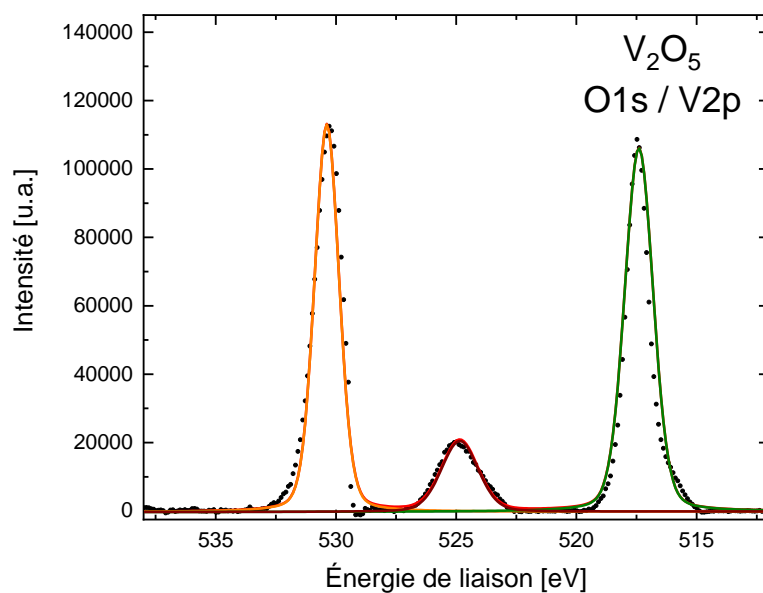
---



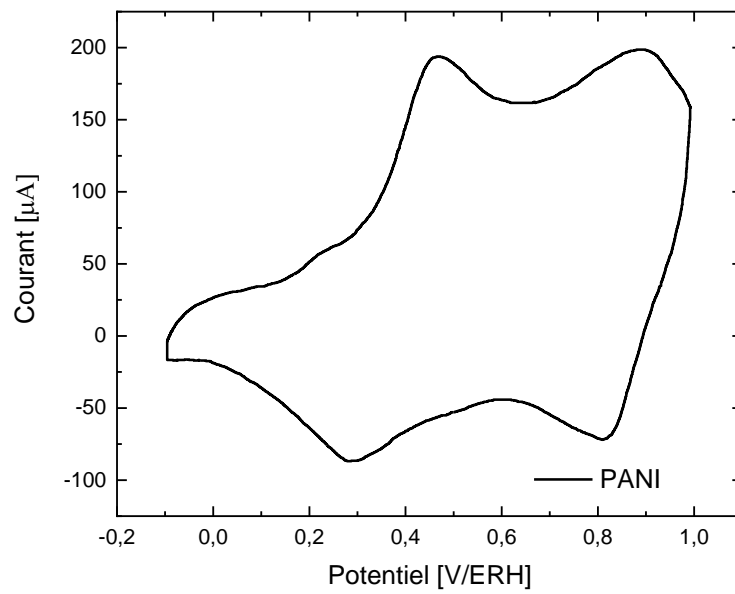
**Figure A1 :** Spectres XPS correspondant aux signaux **A)** O1s/ V2p et **B)** N1s pour les composites PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



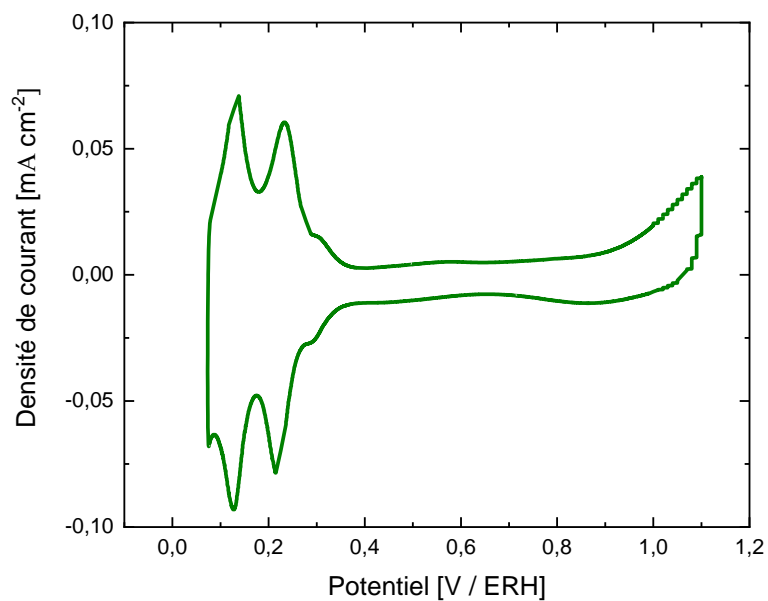
**Figure A2 :** Courbes ATG dans l'air des composites polymère/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



**Figure A3 :** Spectres XPS correspondant aux signaux O1s et V2p pour les nanoparticules V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

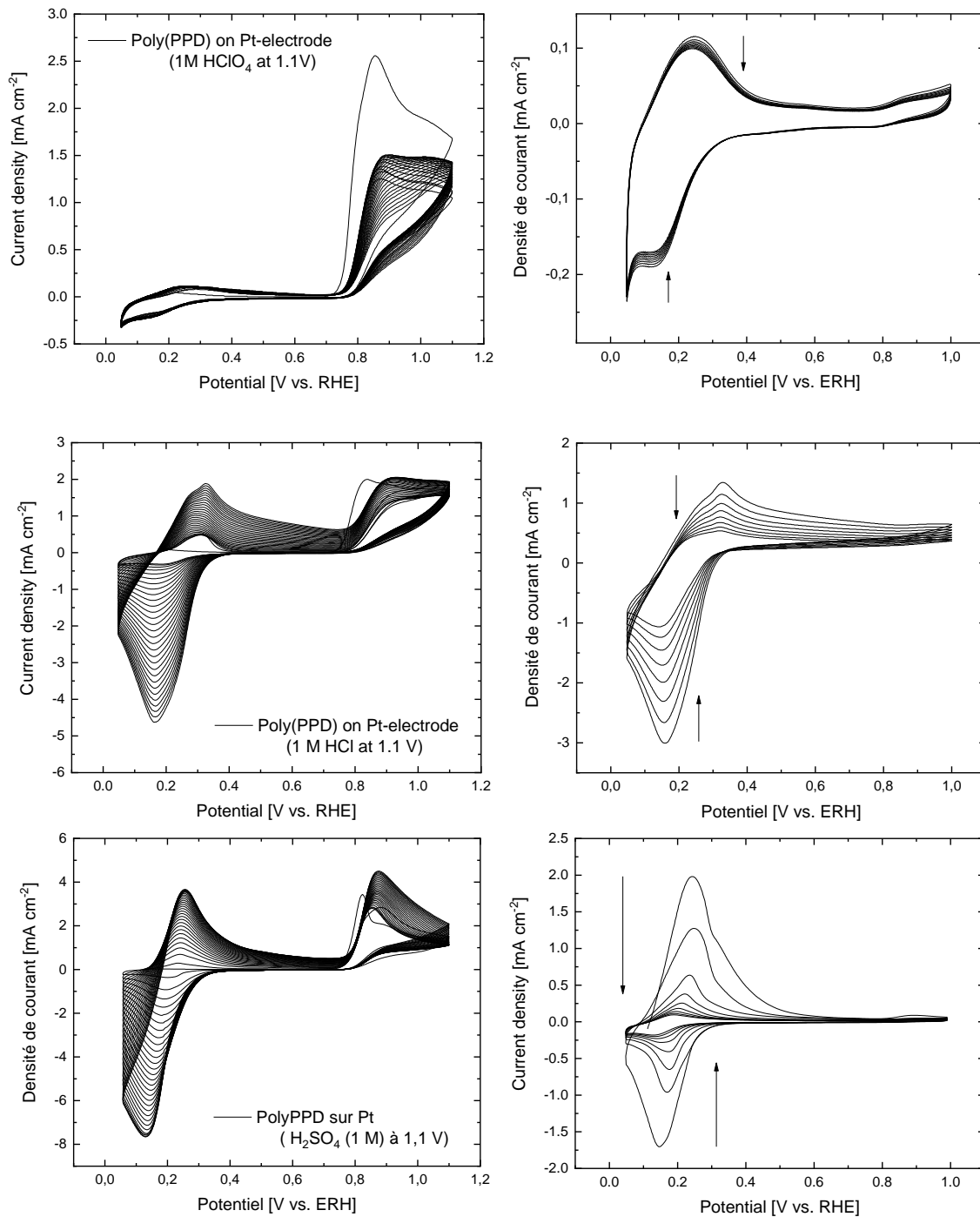


**Figure A4 :** Voltammogramme cyclique de la PANI dans  $\text{HClO}_4$  1 M sous atmosphère  $\text{N}_2$  à  $v_{\text{scan}}$  50 mV/s.



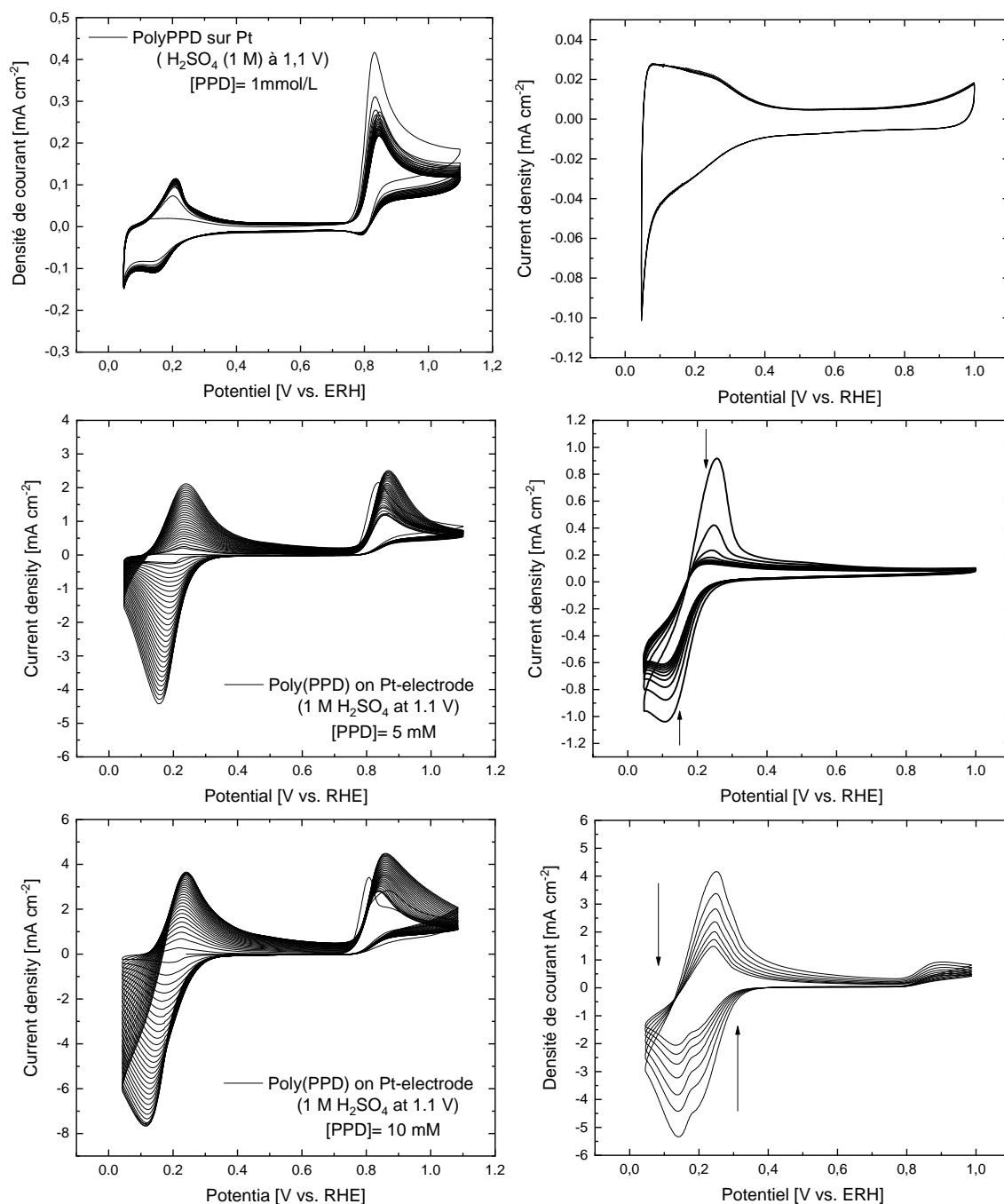
**Figure A5 :** Voltammogramme cyclique des électrodes de Pt polycristallin dans une solution 1 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . à  $50 \text{ mVs}^{-1}$  sous atmosphère  $\text{N}_2$ .

## I. Effet de l'électrolyte :

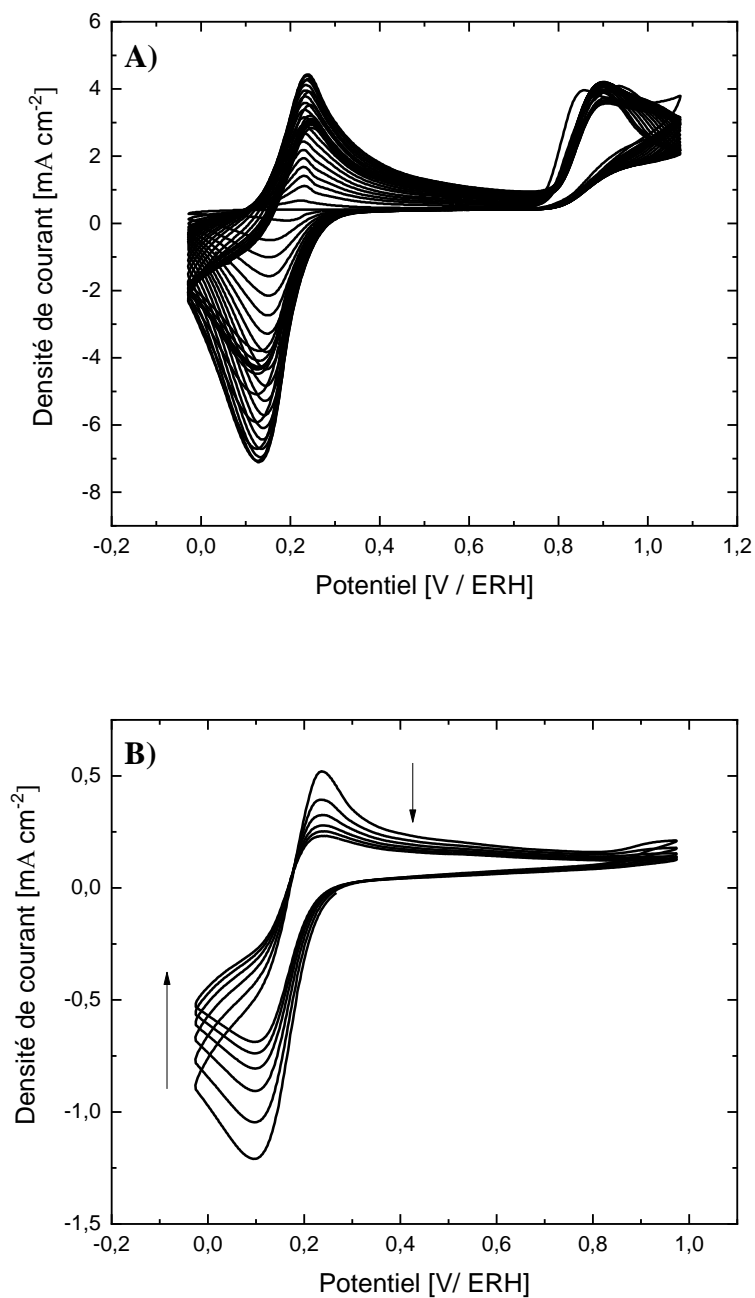


**Figure A6 :** Voltammogrammes cycliques de la polymérisation électrochimique de PDD sur une électrode de Pt polycristallin pendant 30 cycles à différents supports d'électrolyte : **A)** HClO<sub>4</sub> (1 M), **C)** HCl (1 M) et **E)** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 M). Caractérisation électrochimique en absence de monomère dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 M) à 50 mV s<sup>-1</sup> sous atmosphère N<sub>2</sub> pour les électrodes synthétisées dans : **B)** HClO<sub>4</sub> (1 M), **D)** HCl (1 M) et **F)** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 M).

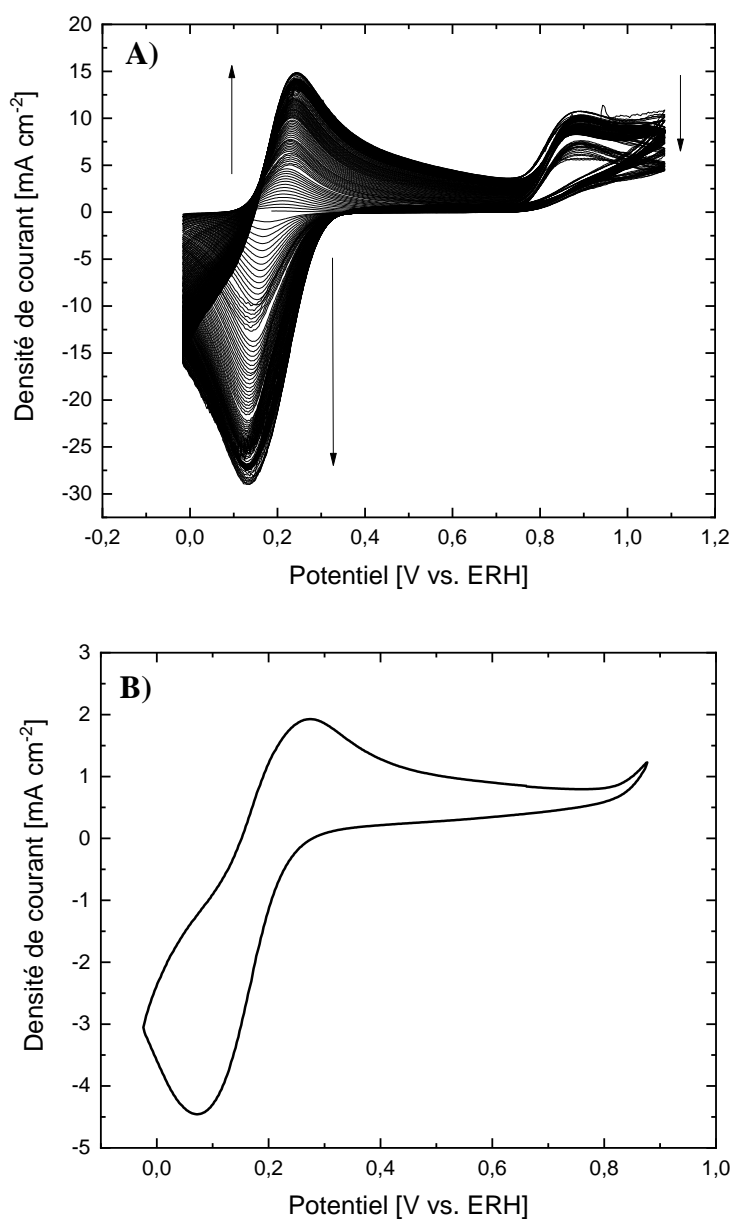
## II. Effet de la concentration de monomères:



**Figure A7 :** Voltammogrammes cycliques de la polymérisation électrochimique de la PDD sur une électrode en Pt polycristallin pendant 30 cycles à différentes concentrations de monomères : **A)** 1 mmol/L, **C)** 5 mmol/L et **E)** 10mmol/L PPD. Caractérisation électrochimique en absence de monomère dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 M) à 50 mV s<sup>-1</sup> sous atmosphère N<sub>2</sub> pour les électrodes synthétisées en : **B)** 1 mmol/L, **D)** 5 mmol/L et **F)** 10mmol/L PPD.

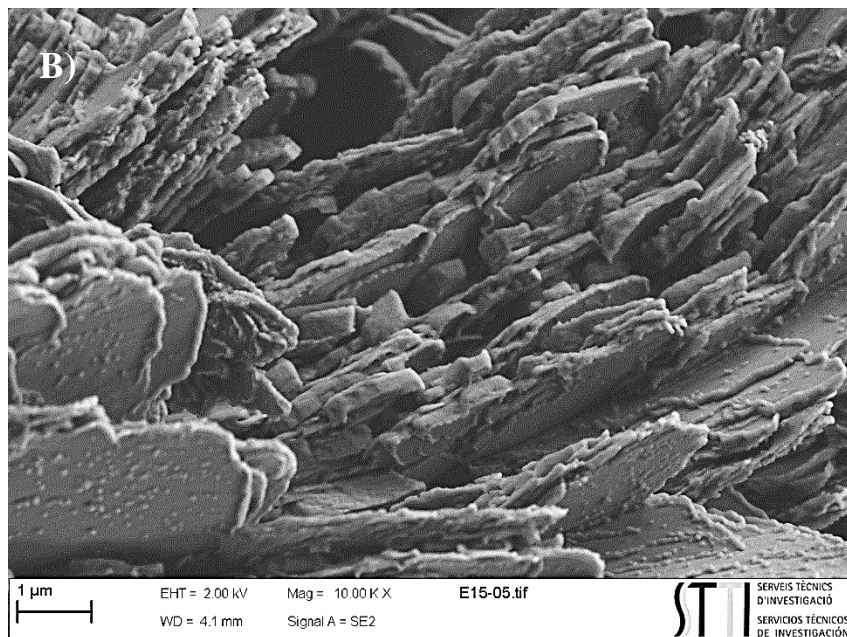
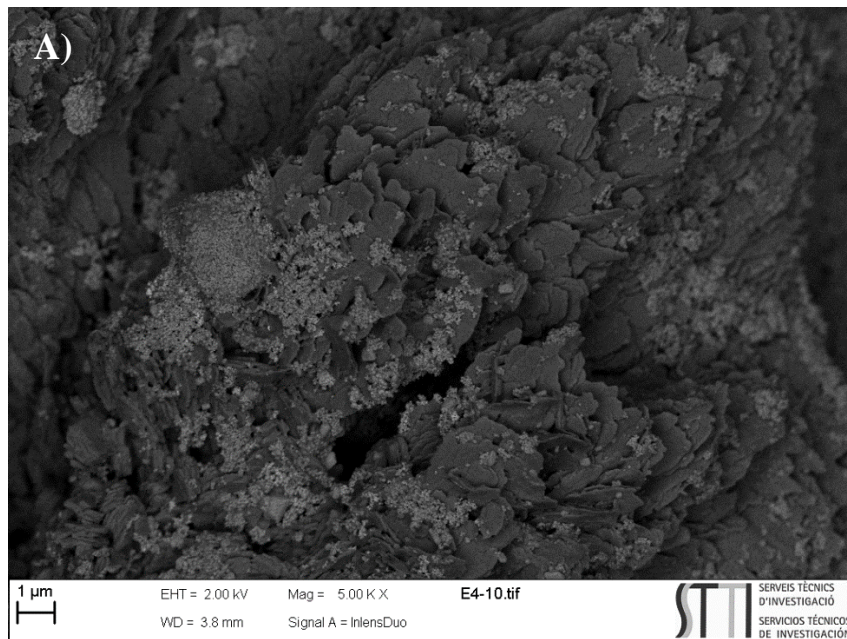


**Figure A8 :** **A)** Voltammogrammes cycliques de la polymérisation électrochimique du PolyPPD sur l'électrode CV dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1M) + 10 mmol/L PPD à 50 mV s<sup>-1</sup> sous atmosphère N<sub>2</sub> pendant 30 cycles. **B)** Caractérisation électrochimique du CV dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1M) à 50 mV s<sup>-1</sup> sous atmosphère N<sub>2</sub>.

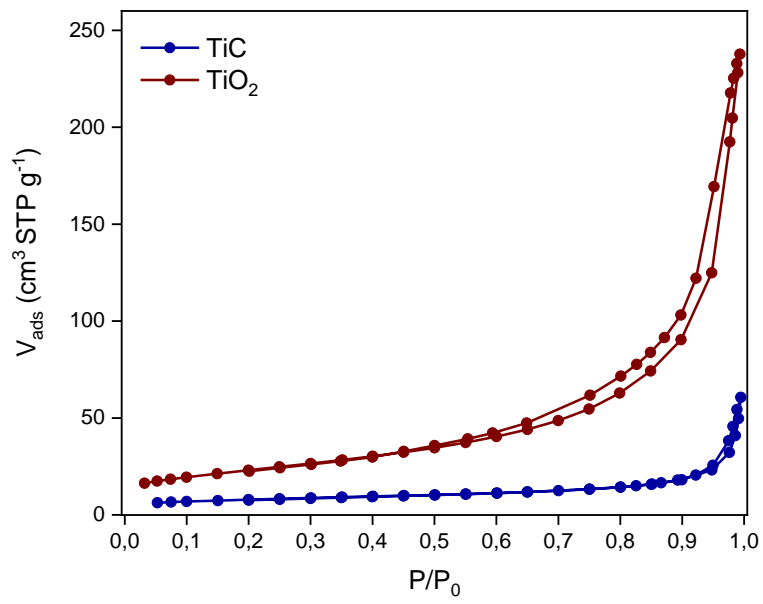


**Figure A9 :** A) Voltammogrammes cycliques de la synthèse électrochimique des électrodes composites CV/TiC+TiO<sub>2</sub>@PolyPPD dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1M) + 10 mmol.L<sup>-1</sup> PPD à 50 mv. s<sup>-1</sup>, dans des conditions d'agitation et sous atmosphère N<sub>2</sub> pendant 140 cycles. B) Caractérisation électrochimique du CV/TiC+TiO<sub>2</sub>@PolyPPD dans une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1M) à 50 mV.s<sup>-1</sup> sous atmosphère N<sub>2</sub>.





**Figure A10 :** A) Micrographies FESEM-BSE et B) Agrandissement des matériaux composites CV/TiC/TiC+TiO<sub>2</sub>@PolyPPD.



**Figure A11 :** Caractérisation par isotherme d'adsorption de N<sub>2</sub> à 77K des nanoparticules vierges de TiC et TiO<sub>2</sub>.

---

# ***Publications***

---

# Synthesis and characterization of polymer/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> composites based on poly(2-aminodiphenylamine)

Mouniya Zenasni<sup>1</sup> | Andres Quintero-Jaime<sup>2</sup> | Abdelghani Benyoucef<sup>1</sup>  | Abderezak Benghalem<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire des Sciences et Techniques de L'Eau, University of Mascara, Mascara, Algeria

<sup>2</sup>Departamento de Química Física e Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, Alicante, Spain

<sup>3</sup>Laboratoire de Matériaux Et Catalyse, Département De Chimie, Université Djillali Liabès Sidi-Bel-Abbès, Sidi Bel Abbès, Algeria

## Correspondence

Abdelghani Benyoucef, Laboratoire des Sciences et Techniques de L'Eau University of Mascara  
BP. 763, Mascara, 29000, Algeria.  
Email: ghani29000@yahoo.fr

## Funding information

Generalitat Valenciana, Grant/Award Number: GRISOLIA/2016/084; Ministerio de Ciencia e Innovación, Grant/Award Number: PID2019-105923RB-I00

## Abstract

Hybrid materials consisting of aniline (ANI) and/or 2-aminodiphenylamine (PD) in the presence of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles were synthesized by in-situ chemical oxidative polymerization in one-step. Physicochemical and electrochemical characterization confirmed that in the structure of the composites, intercalation between the polymer chains and the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> slabs occurs. Optical properties study shows that the optical band gap of poly(ANI-co-PD)/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> is lower than poly-PD/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Thermal stability of the composites by thermogravimetric analysis was evaluated. Composites showed electrochemical activity with improved electron-transfer of the redox species in the polymer observed by cyclic voltammetry. These results highlight the great influence of the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sheets and the polymer composition on the hybrid materials formation and properties.

## KEYWORDS

2-aminodiphenylamine, aniline, electrochemical properties, nanocomposites, vanadium oxide

## 1 | INTRODUCTION

Hybrid materials studies have attracted increasing attention in the development of new functional materials for potential application fields which involve energy storage systems as supercapacitors, sensing, catalysis, and drug delivery.<sup>[1-4]</sup> Based on this fact, composites with nanostructured materials provide intimate interactions between the different components, resulting in a material with combined properties which overcomes the disadvantages of the individual materials.<sup>[5,6]</sup> Nowadays, combination between an organic, namely polymers, with an inorganic component, that is, metal nanoparticles or metal oxides, has offered novel nanocomposites with interesting properties in which a synergistic effect between the organic-inorganic components offer outstanding properties and performance.<sup>[6]</sup> Examples of this has been observed in composite

materials based on MnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, and IrO<sub>2</sub> with polymers, demonstrating remarkable performance in supercapacitor applications, high sensitivity as gas-sensor, bioactive phases, and catalysis.<sup>[7-9]</sup>

Transition metal oxides (TMO) are definitively interesting precursor materials for the synthesis of nanocomposites, taking into account their relative low cost, different oxidation states, high stability, natural abundance, and environmental friendship; including TiO<sub>2</sub>, ZnO, and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, being this last one which has emerged as a promising material for several applications.<sup>[10-13]</sup> Unfortunately, poor electrical conductivity limits the applicability of TMO, specifically, for electrochemical applications. Therefore, current investigations extensively develop procedures of enhancement of this TMO to overcome the disadvantages of this material, being the synthesis into composites one of the most promising.

Among the possible organic component in the synthesis of nanocomposites, conjugated conducting polymers (CCP) with different oxidation states have provided a structure in which good interaction between the TMO and the polymer can take place, combined with the high electrical conductive and ion mobility of the polymer backbone<sup>[6,12,14]</sup>. Additionally, well-known controlled synthesis process and its scalability provide an interesting route for a facile manufacturing of composites materials. In this sense, polyaniline (PANI) is one of the most attractive and widely used conductive polymers in the last years in supercapacitors and rechargeable batteries<sup>[15]</sup> and electrochromic devices and flexible microelectrodes,<sup>[16]</sup> due to its simple protonic acid dopability, excellent redox recyclability, chemical and environmental stability, variable electrical conductivity, low cost, and easy synthesis.<sup>[17–19]</sup> However, there are inherent problems connected with practical application of PANI because of its insolubility and poor processability. Therefore, the copolymerization or homopolymerization of polyaniline derivate have been studied in order to improve the properties of PANI.<sup>[20,21]</sup> Mousa et al reports that poly(aniline-co-2-aminodiphenylamine) nanoflakes were found to produce a higher amperometric response to glucose than simply films of polyaniline nanofibers formed from the electropolymerization of aniline only.<sup>[22]</sup>

Recently, the TMO and CCP are extensively investigated in different applications.<sup>[5]</sup> Generally, the combination of both materials generates chemical interaction or grafting process of the polymer chains onto the surface of TMO.<sup>[5]</sup> Furthermore, polymerization of the monomer in presence of the TMO in an in-situ polymerization procedure, also have demonstrated a good platform to prepare hybrid materials.<sup>[23]</sup> Based on that, the combination of PANI and/or PANI-derivates with TMO might offer enhancement of the properties of the polymer and the TMO at the same time that the stability is improved. PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanocomposites have shown a great interest because of their mixed electronic charge-transport properties and improvement in the ion mobility, promoting the electron transfer kinetic.<sup>[12,14]</sup> These hybrid materials have been prepared via in situ oxidative polymerization/intercalation of aniline in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogel<sup>[23]</sup> and the layer-by-layer method,<sup>[12]</sup> respectively.

In the present study, polymer/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hybrid materials have been synthesized by in situ chemical homopolymerization and copolymerization reaction of 2-aminodiphenylamine (PD) and aniline (ANI) by oxidation using ammonium persulphate in presence of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles in order to obtain nanocomposite materials. Systematical study of the effect of the nanoparticles interface and the nature of the monomer has been evaluated by different characterization techniques on the hybrid materials.

The properties of the samples were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared (FTIR), X-ray diffraction (XRD), and thermogravimetric analysis (TGA). Furthermore, the electrochemical properties of these nanocomposites were investigated.

## 2 | EXPERIMENTAL

### 2.1 | Materials

Aniline (ANI, ≥99.5%) and 2-aminodiphenylamine (PD, ≥98%) monomers and Vanadium (V) oxide (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ≥99%) with a particle size less than 100 nm were purchased from Sigma-Aldrich. Perchloric acid (HClO<sub>4</sub>, 70%) and hydrochloric acid (HCl, 37%) were obtained from Merck. Ammonium persulfate (APS, ≥98%), *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP, ≥99.5%), ethanol absolute, and ammonia solution (NH<sub>4</sub>OH, 25%) were used without further purification. All the solutions were freshly prepared with distilled-deionized water obtained from an Elga Labwater Purelab Ultra system. Gases N<sub>2</sub> (99.999%) and H<sub>2</sub> (99.999%) were provided by Air Liquide.

### 2.2 | Chemical synthesis of polymer/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanocomposites

The polymer/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanocomposites were synthesized following the conventional procedure for chemical synthesis of polyaniline by oxidative polymerization with some modifications.<sup>[24]</sup> For homopolymerization of PD, 50 mL of 0.22 M PD was put in contact with 1 g of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles in 1 M HClO<sub>4</sub> in a two-neck bottom flask, maintaining stirring conditions. Ammonium persulfate is added in a stoichiometric ratio to the monomers. The mixture was left under stirring for 24 hours at room temperature. In case of copolymerization, the concentration of the monomers is maintained in 0.22 M, but the molar ratio ANI:PD was 1:1. The different composite materials obtained were named as poly(ANI-co-PD)/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and poly-(PD)/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Afterwards samples are washed with excess of perchloric solution and water to remove the excess of monomers. Additional composite PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and PANI were synthesized following the same procedure of homopolymerization; but lack of vanadium content (see Figure S1) suggests that PANI is not a suitable polymer matrix to incorporate V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles.

De-doped polymer/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> composites were obtained after washing the filtered and dried solid with 1 M NH<sub>4</sub>OH for 2 hours, under magnetic stirring. Then, composites were washed several times with distilled water and dried at 60°C overnight in vacuum. The polymers

samples were prepared in the same way in absence of vanadium oxide nanoparticles as controls. Polymers obtained were named as poly(ANI-co-PD) and poly(PD).

### 2.3 | Physicochemical characterization

XPS characterization was performed in a VG-Microtech Multilab 3000 electron spectrometer at ultra-high vacuum ( $5 \times 10^{-10}$  mbar) by using the non-monochromatized Al  $K_{\alpha}$  (1253.6 eV) radiation from a twin anode source operated at 300 W (20 mA, 15 kV) and a hemispheric electron analyzer equipped with nine channeltron electron multipliers. Deconvolution of the XPS peaks for C1s, O2p and N1s was done by least squares fitting using Gaussian-Lorentzian curves, while a Shirley line was used for the background determination. The V2p spectra have been analyzed considering the spin-orbit splitting into V2p3/2 and V2p1/2 with an energy separation of 7.4 eV.<sup>[25]</sup> Considering the possible overlapping of the V2p and O1s signals the deconvolution of those species were carried out together.

The XRD analysis was carried out by the X-ray diffractometer (Bruker CCD-Apex) using  $CuK_{\alpha}$  ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ) radiation for observing the crystal structure of the nanocomposites.

FTIR spectra were recorded using a Bruker Alpha. All the analyses were performed in the mid IR range, more precisely between 400 and 4000  $cm^{-1}$  wavelength.

UV-Visible absorption spectrums were recorded by Hitachi U-3000 UV-Visible spectrometer. Nanocomposites were dissolved in DMSO. Optical band gap was obtained by plotting ( $A^2$ ) vs ( $h\nu$ ) in the Tauc formula (Equation (1)).

$$A = (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{Eq1})$$

where,  $h\nu$  is the photon energy,  $h$  is Planck's constant,  $E_g$  is the optical energy gap,  $A$  is the constant, for direct transitions  $n = 1/2$ . We plot a graph between  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  (Figure 6B), the extrapolation of the straight line to  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  axis gives  $E_g$  (where the absorption is reduced near zero).

In order to evaluate the samples thermal stability, thermogravimetric analysis (TGA) was performed on a Du Pont thermogravimetric analyzer applying a heating rate of 10°C/min under  $N_2$  atmosphere and air atmosphere from room temperature to 900°C.

### 2.4 | Electrochemical characterization

The electrochemical characterization using the different hybrid materials as working electrode. The electrodes

were prepared by drop casting from the 1 mg/mL suspension in NMP of the different composite materials synthesized. Prior to the deposition of synthesized composites materials, glassy carbon (GC) electrode surface (3 mm diameter) was sanded with emery paper and polished using 1 and 0.05  $\mu m$  alumina slurries and then rinsed with ultrapure water. Then, 10  $\mu L$  of the suspension was dropped onto the GC and dried under infrared light to remove the solvent. Once solvent on modified GC electrode with the composite material was eliminated, electrode is submerged into the electrochemical cell containing 1 M  $HClO_4$  aqueous solution at a controlled potential of 0.0 V vs RHE.

Electrochemical behavior of the composites was investigated at room temperature in a three-electrode cell under  $N_2$  atmosphere, where the working electrodes used were the different composites synthesized deposited onto the GC electrode, a Pt wire was used as the counter electrode and a reversible hydrogen electrode (RHE) immersed in the same working electrolyte as reference electrode. Electrodes were characterized by cyclic voltammetry (CV) at a scan rate of 50 mV/s. Characterization was performed also with the polymer synthesized without  $V_2O_5$  nanoparticles.

Electrochemical experiments were performed with an eDAQ Potentiostat (EA163 model) coupled to a EG&G Parc Model 175 wave generator and the data acquisition was performed with a eDAQ e-corder 410 unit (Chart and Scope Software).

## 3 | RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1 | Physicochemical characterization

#### 3.1.1 | X-ray photoelectron spectroscopy

The chemical composition of the different species of O, N, and V of the polymer/ $V_2O_5$  composites were studied by XPS. Table 1 summarizes the amount of O, N, and V in the different composites obtained after their chemical synthesis. XPS quantification shows an unexpected low content of vanadium in polymer/ $V_2O_5$  composites, this can be explained considering the either the oxide laminar structure is destroyed in  $HClO_4$  acid solution<sup>[26]</sup> and/or that  $V_2O_5$  nanoparticles might be covered by a thick polymer layer scattering the electrons. Last statement can be supported with the TGA analysis in air (see Figure S2) in which amount of inorganic residues is higher than values obtained by XPS. Interestingly, incorporation of  $V_2O_5$  during the synthesis tends to produce a rising in the content of oxygen species, which can be related with the TMO incorporated.

**TABLE 1** Chemical composition obtained from XPS of the polymer/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> composites

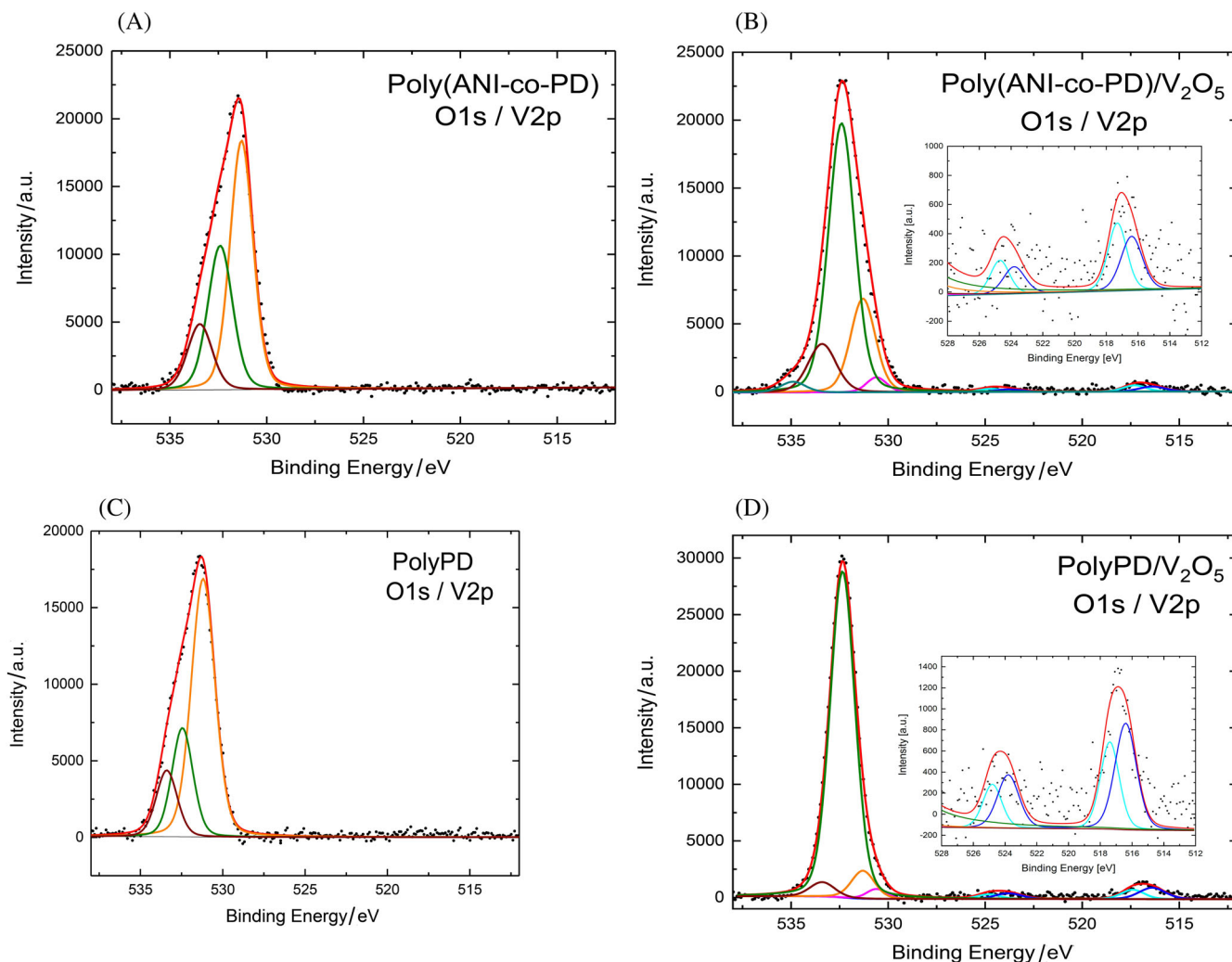
Sample	O (at%) <sup>a</sup>	O 530.6 eV	O 531.3 eV	O 532.4 eV	O 533.4 eV	N (at%)	N 398.5 eV	N 399.7 eV	N 401.5 eV	V (at%)	V <sup>+4</sup>	V <sup>+5</sup>
Poly(ANI-co-PD)	10.46	-	53	33	15	10.49	18	63	19	-	-	-
Poly(ANI-co-PD)/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	11.87	3	20	63	12	10.96	23	62	15	0.13	48	52
Poly-PD	10.72	-	63	23	14	9.83	29	55	16	-	-	-
Poly-PD/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	12.1	18	6	73	3	10.31	18	59	22	0.23	58	48
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	54.21	86	14	-	-	0.54	-	37	63	20.81	10	90

<sup>a</sup>Remaining oxygen species correspond with water (Contribution at 534.6 eV).

Figure 1. shows the XPS spectra for the O1s and V2p for all the composites synthesized in absence and presence of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. As can be observed for the polymer and copolymer in Figure 1A,C, mainly three contributions can be appreciated in the O1s spectra at binding energy of  $531.2 \pm 0.1$ ,  $532.5 \pm 0.2$ , and  $533.4$  eV which has been related in literature with O-C-O<sup>-</sup>/C=O, C-OH, and C=O-OH/C=O-O-C, respectively. In poly-PD and poly(ANI-co-PD) those contributions are more important as consequence of the over oxidation in the polymer chains during the synthesis, in comparison with PANI/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> composites (see Figure S1).<sup>[27,28]</sup> However, when vanadium is incorporated (see Figure 1B,D) contributions at lower binding energies at around 516.4 and 517.1 eV are observed, related with the vanadium species with oxidation states of V<sup>+4</sup> and V<sup>+5</sup>, respectively.<sup>[29,30]</sup> Eventually, the pristine nanoparticles of vanadium employed show a ratio O/V = 2.5, in agreement with the ratio found in the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, thus only V<sup>+5</sup> is present in the sample (see Figure S3). Existence of V<sup>+4</sup> species in the composites suggests that during the chemical synthesis, possible interactions between the polymer matrix and the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles produce a partial shifting to lower binding energy in concordance with the V<sup>+4</sup> species.

O1s spectra analysis shows that presence of vanadium produces an additional contribution at around 530.6 eV, corresponding with the presence of oxygen ions from the vanadium oxide structure (V=O)<sup>[30]</sup>, which concentration is more important in the samples where higher vanadium is observed (poly-PD). Interestingly, an important change is observed in the distribution of the oxygen species, in comparison with the samples synthesized in absence of the polymer. In presence of vanadium, the O-C-O<sup>-</sup>/C=O species show an important decrease in its concentration, meanwhile, species at higher binding energies increase. Additionally, interactions can be stabilized by the C-NH-C species in the polymer backbone, offering a kind of complexation, as have been observed in literature.<sup>[31]</sup>

Figure 2. shows the XPS N1s spectra of the polymers and the nanocomposite samples, in all cases the spectra present three different contributions. The peak at 398.5 can be associated to imines, the one at 400 eV can be assigned to neutral amines characteristic of polyaniline structure.<sup>[28,32]</sup> Moreover, the third peak at around  $401.2 \pm 0.2$  eV which is associated with positively charged nitrogen.<sup>[28,33]</sup> However, non-significant changes in the XPS N1s spectra are observed in the composite samples, despite the presence of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Table 1). Then, as conclusion it can be indicated that the presence of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> does not modified the structure of the polymers and the formation of polyaniline-type polymers are obtained.<sup>[27]</sup>



**FIGURE 1** XPS spectra corresponding with O1s and V2p signals for the polymer/ $V_2O_5$  composites: (A) poly(ANI-co-PD), (B) poly(ANI-co-PD)/ $V_2O_5$ , (C) poly-PD, and (D) poly-PD/ $V_2O_5$ . Inset: Enlargement of V2p region [Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com)]

### 3.1.2 | Thermogravimetric analysis

The polymers synthesized in absence and in presence of  $V_2O_5$  were analyzed by TGA in Figure 3. Initial loss weight is observed in both polymer/ $V_2O_5$  composites, below  $100^\circ\text{C}$  as product of the loss of water moisture. Subsequent loss weight at ca.  $240^\circ\text{C}$  is produced by the thermal decomposition and degradation of oligomers and polymer short chains in the backbone in both copolymer and poly-PD.<sup>[34,35]</sup> The last mass loss at around 67% for poly(ANI-co-PD) and 51% for poly-PD in the temperature range between  $410^\circ\text{C}$  and  $900^\circ\text{C}$ , which can be associated with further degradation of the polymer backbone structure by reactions of polycondensation and carbonization (see Figure 3A).<sup>[34]</sup>

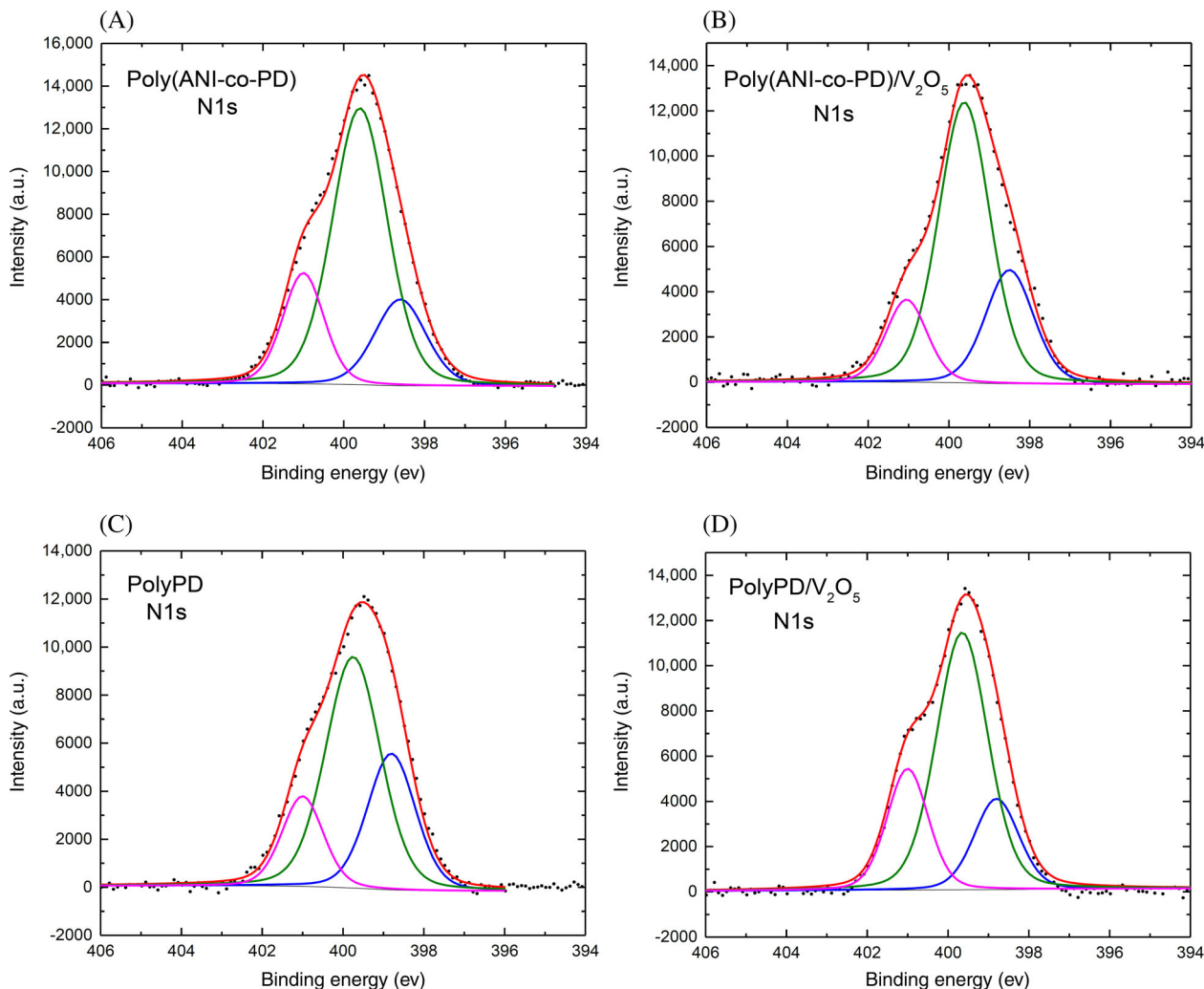
On the other hand, composite materials in Figure 3B, show considerable higher thermal stability in comparison with the pristine polymers, achieving mass loss about 45%–55%, being 20% and 10% less for poly(ANI-co-PD) and poly-

PD, respectively. In addition, poly(ANI-co-PD) shows the appearance of two plateaus between  $300^\circ\text{C}$ – $400^\circ\text{C}$  and  $550^\circ\text{C}$ – $700^\circ\text{C}$  which can be attributed the possible existence of two phase material due to the influence of the acidic on inorganic structure that leads to formation of polymer chain between the  $V_2O_5$  slabs.<sup>[26]</sup> In contrast, poly-PD decomposition between  $400^\circ\text{C}$  and  $550^\circ\text{C}$  does not appear in the TG profile, suggesting that possible incorporation of specific species of polymer are more stabilized into  $V_2O_5$  sheets.

### 3.1.3 | Fourier-transform infrared spectroscopy

Figure 4. shows the FTIR spectra obtained in the  $500$ – $2000\text{ cm}^{-1}$  frequency range for poly(ANI-co-PD)/ $V_2O_5$  and poly-PD/ $V_2O_5$ . The characteristic peaks of vanadium oxide for  $V_2O_5$  powder appear at  $1010\text{ cm}^{-1}$





**FIGURE 2** XPS spectra corresponding with N1s signals for the polymer/ $V_2O_5$  composites: (A) poly(ANI-co-PD), (B) poly(ANI-co-PD)/ $V_2O_5$ , (C) poly-PD, and (D) poly-PD/ $V_2O_5$  [Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com)]

for the V=O stretching,  $758$  and  $531\text{ cm}^{-1}$  for the V-O-V deformation modes asymmetric and symmetric, respectively.<sup>[36,37]</sup>

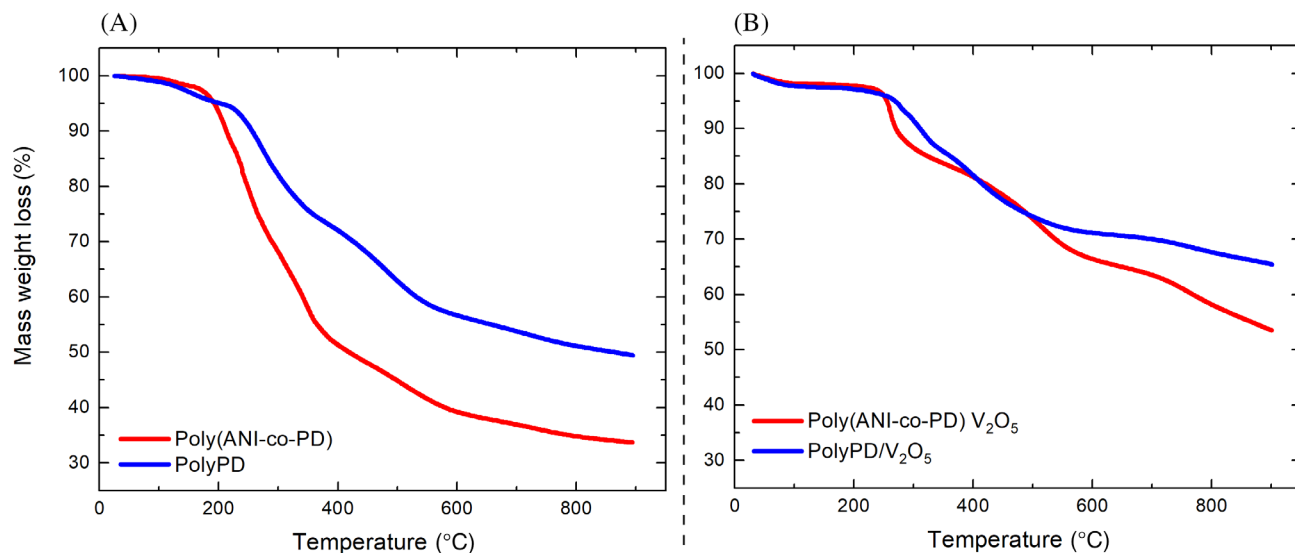
Characteristic absorption bands in PANI derivative polymers at  $1585\text{ cm}^{-1}$ , are corresponding to C=C stretching of the quinoid ring,  $1494\text{ cm}^{-1}$  for C=C stretching of the benzenoid ring,  $1316\text{ cm}^{-1}$  for C-N<sup>+</sup> stretching,  $1218\text{ cm}^{-1}$  correspond to the C-C (or C-N) stretching modes, around  $1161\text{ cm}^{-1}$  is attributed to B-(NH<sup>+</sup>)Q structure which is formed during the protonation process. A band at  $1107\text{ cm}^{-1}$  is assigned to the C-H in plane bending,<sup>[38]</sup> consistent with the formation of polymer chains.

### 3.1.4 | X-ray diffraction study

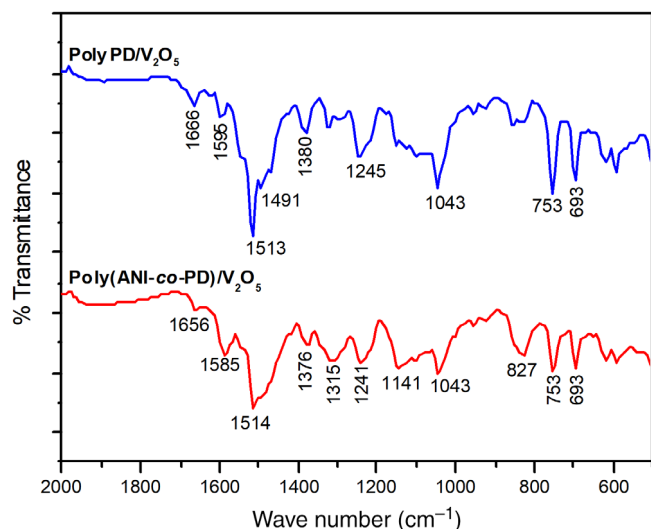
Figure 5 shows the XRD diffraction patterns for the different composites synthesized. Normal diffraction pattern

of the  $V_2O_5$  nanoparticles shows the predominant signal at  $20.30^\circ$  related with the preferred orientation along (001) plane. Besides, other small contributions observed in different  $2\theta$  are in agreement with the different reflections of the orthorhombic structure  $V_2O_5$  (JCPDS No. 00-041-1426).

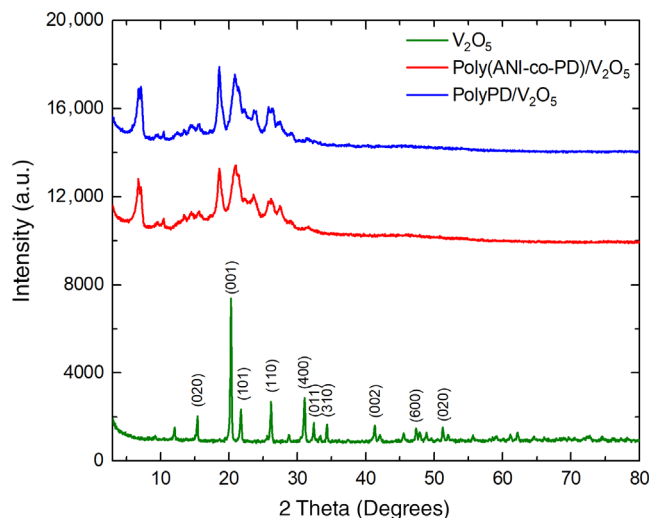
Unlike low crystallinity observed in PANI and its composites reported in literature,<sup>[39]</sup> copolymerization with PD tends to produce increase the crystallinity of the resultant polymer, which may be explained by the present of two aniline compounds in para-position in the PD monomer structure, leading to a well-structured polymer chains, with easy to order in crystalline-like periodic arrangements.<sup>[40]</sup> Despite the lack of difference between the bands in the copolymer and poly-PD nanocomposites, presence of a sharp peak slightly downshifted at  $20.8^\circ$  can be associated with the (100) planes of  $V_2O_5$ . Furthermore, peaks at  $22.3^\circ$  and  $26.3^\circ$  in the composites



**FIGURE 3** TGA curves of the (A) co-polymers and homopolymers; and (B) polymer/ $V_2O_5$  composites [Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com)]



**FIGURE 4** FTIR adsorption spectra of polymer/ $V_2O_5$  composites [Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com)]



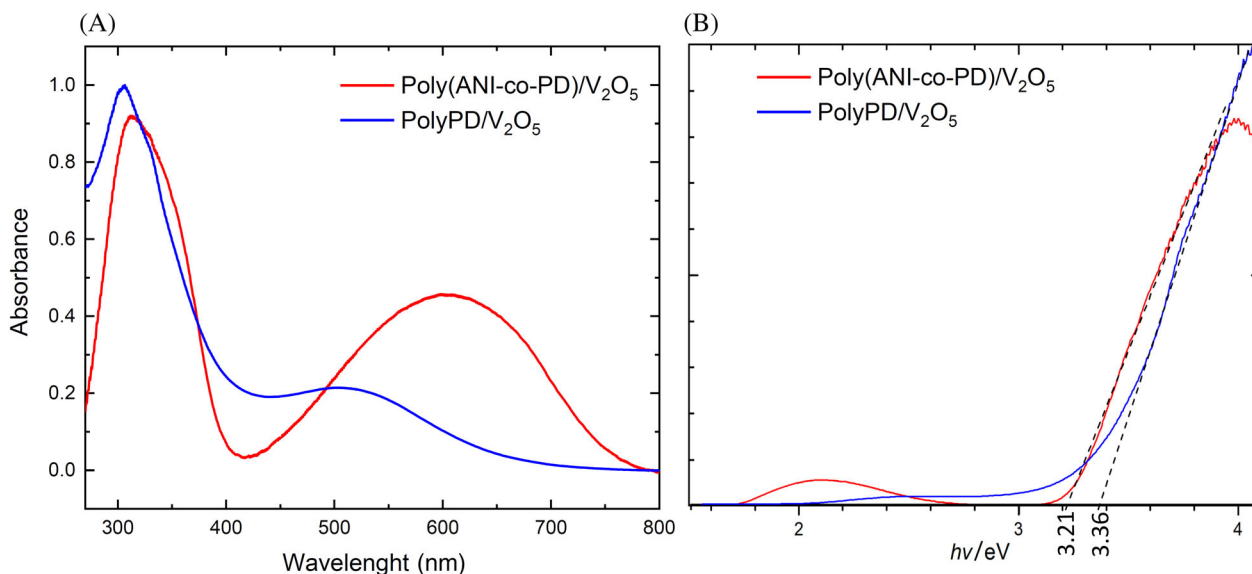
**FIGURE 5** XRD diffraction pattern of polymer/ $V_2O_5$  composites [Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com)]

structure, related with the planes (101) and (110), respectively, suggest the presence of  $V_2O_5$  with the polymer chain. In fact, higher intensity for those signals in the poly-PD/ $V_2O_5$  is in agreement with the presence of a lower amount of intercalated polymer between inorganic laminates structure observed in the XPS.

### 3.2 | UV-vis spectroscopy

Figure 6 shows UV-Vis absorption spectra for the different composites synthesized. In all cases, two bands are clearly observed. The first band at approximately 311 nm

is assigned to the  $\pi$ - $\pi^*$  transition of aromatic in the polymer chain.<sup>[41]</sup> In case of poly-PD/ $V_2O_5$ , it is clearly observed a shifting towards the blue region at 307 nm. However, the second absorption band at around approximately 600 nm wavelength, related to the quinone imine ring<sup>[42]</sup> and this band is shifted to 503 nm for poly-PD/ $V_2O_5$ . Previous works have shown that polymer structure of poly-PD presents two contributions in this spectral range at around 520 and 550 nm.<sup>[43,44]</sup> Then, the lower wavelength value can suggest that interactions with the  $V_2O_5$  and the polymer chains modifies the conjugated charge in this polymer in comparison to poly(ANI-co-PD)/ $V_2O_5$ .



**FIGURE 6** (A) UV-vis spectra, and (B) Tauc plot of poly(ANI-co-PD)/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and poly-PD/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanocomposites dispersed in DMSO [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

**TABLE 2** UV-vis absorption spectra properties ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ , and  $\lambda_{\text{onset}}$ ) optical band gap energy ( $E_g$ ) of polymer/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanocomposites

Sample	Optical parameters		
	$\lambda_1$ (nm)	$\lambda_2$ (nm)	$E_g$ (eV)
Poly(ANI-co-PD)/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	312	599	3.21
Poly-PD/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	307	503	3.36

Optical band gap values for the different composites can be determined from the UV-vis spectra and the values obtained are indicated in Table 2. The optical band gap varies from 3.21 to 3.36 eV. In this sense, presence of aniline in the polymer structure indicates the planar structure of the polymer due to presence of regular and arranged chain, which increases conjugation reducing the band-gap.

### 3.3 | Electrochemical characterization of polymer/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> composites

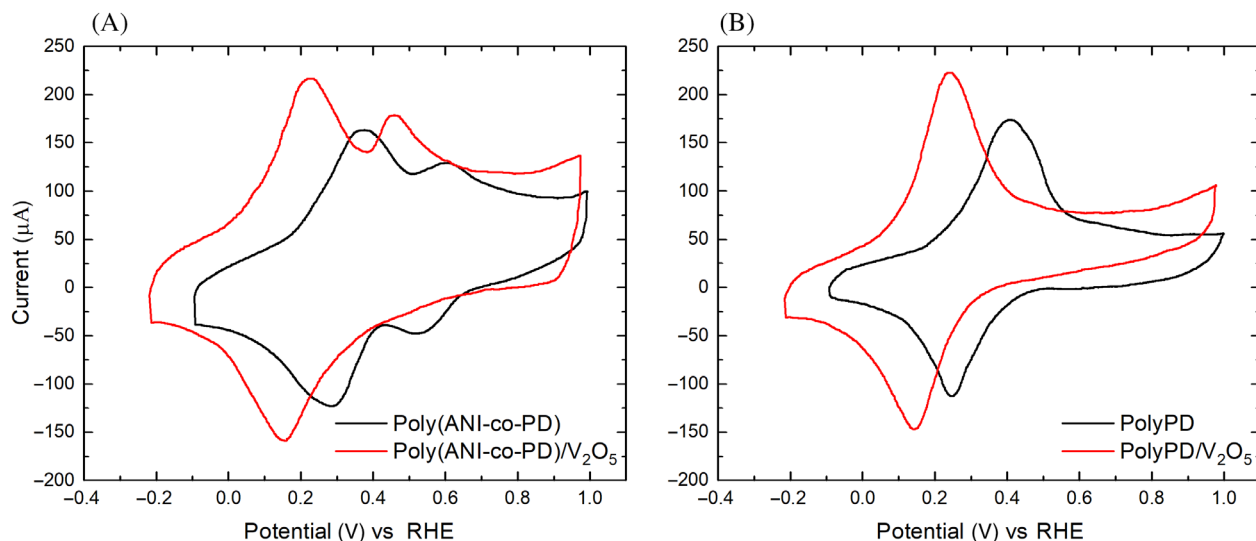
Figure 7 displays the voltammetric response in 1 M HClO<sub>4</sub> aqueous solution was studied for the composites synthesised in absence and presence of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Electrochemical behaviour of copolymers poly(ANI-co-PD) shows that the redox processes associated with the transition emeraldine to leucoemeraldine presents an important shifting from 0.85 V in PANI (see Figure S4) to 0.56 V in the copolymer, suggesting that the

copolymerization reduces the range of stability of emeraldine state of PANI (conducting state), in comparison with PANI response. This phenomenon can be consequence of the pendant structure of the dimer (PD) which might produce ramified structure in the copolymer, as has been observed with other aniline copolymers.<sup>[19,43,45]</sup> Additionally, reversibility of the redox process in comparison with PANI, increased with the incorporation of PD.

In both, poly(ANI-co-PD) and poly-PD, an additional redox processes at around 0.4 V is observed in the voltammograms. Cotarelo et al have suggested that one-step two electron transfer process is generated in the poly-PD at those potential ranges,<sup>[40]</sup> which is agreement with the voltammograms in Figure 9A,B. Additionally, possible contribution of this redox process is also present in the copolymer structure at the same time that transitions from leucoemeraldine to emeraldine occurs.

Once V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> is incorporated into the polymer structure, electrochemical behavior of poly(ANI-co-PD)/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and poly-PD/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> samples shows that the characteristic redox processes of the polymer present a high reversibility than PANI and the corresponding polymers without V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Table 3), which can be associated with the presence of the vanadium oxide nanoparticles. This phenomenon is more important for the redox process at lower potentials, related with the two-electron transfer of the poly-PD species.<sup>[46]</sup> Significant differences observed between the CVs in the composite materials could be due to the different interactions between the polymer and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> slabs, which can promote and facilitate the electron transfer in the polymer. This also can be observed with the shifting towards more negative potentials of the



**FIGURE 7** Cyclic voltammograms of: (A) poly(ANI-co-PD) and poly(ANI-co-PD)/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and (B) poly-PD and poly-PD/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. All measurements were performed in 1 M HClO<sub>4</sub> under N<sub>2</sub> atmosphere at  $v_{\text{scan}}$  50 mV/s [Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com)]

**TABLE 3** Electrochemical parameters obtained from CVs of pure polymers and polymer/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanocomposites on glassy carbon electrode in 1 M HClO<sub>4</sub> solution at scan rate 50 mV/s

Sample	Electrochemical parameter					
	Processes 1 (V)	$E_{1/2}^a$ (V)	$\Delta E_p^b$ (mV)	Processes 2 (V)	$E_{1/2}^a$ (V)	$\Delta E_p^b$ (mV)
Poly(ANI-co-PD)	0.36/0.28	0.32	80	0.60/0.53	0.56	70
Poly-PD	0.40/0.24	0.32	80	–	–	–
Poly(ANI-co-PD)/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.22/0.18	0.20	20	–/–0.45	–	–
Poly-PD/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.23/0.14	0.18	9	–	–	–

Note: All parameters have been obtained from the characterization from Figure 9.

<sup>a</sup> $\Delta E_p$ : the peak-to-peak potential separation.

<sup>b</sup> $E_{1/2}$ : half-wave potential.

characteristic two electron transfer process associated with the chains generated by PD.

## 4 | CONCLUSIONS

Synthesis of polymer/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanocomposites was achieved by a one-single step of synthesis, using chemical oxidative polymerization of ANI and PD in the presence of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles. The amount of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> is very low as has been obtained by TGA and XPS. However, the incorporation of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> enhances the thermal stability of the composites in comparison to the polymers. In this sense, direct intercalated between polymer backbone structure and the vanadium oxide slabs can provoke possible crystallographic rearrangement of the polymer, in agreement with the XRD patterns. The different composites have been characterized by different techniques.

Materials have exhibited electroactive response in acid media. Transition states in the PANI shows an important dependence with the PD and the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in the synthesis, as result of the incorporation of the polymer backbone structure into metal-oxide particles sheets. In fact, possible interactions, observed in XPS and FTIR, can explain the shifting in the potentials of the redox species of the polymer and the reversibility of those species by the presence of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles, which can facilitate the electron transfer process; however, the potential range of the emeraldine state is reduced. In this sense, the synthesis process offers a facile and direct alternative to develop composites material with interesting properties and stability for potential applications.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to acknowledge the directorate General of Scientific Research and Technological Development (DGRSDT) (Algeria). Financial support from the Spanish

Ministerio de Ciencia e Innovación (PID2019-105923RB-I00) is gratefully acknowledged. A.F.Q.J. gratefully acknowledges Generalitat Valenciana for the financial support through Santiago Grisolia grant (GRISOLIA/2016/084).

## CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflicts of interest.

## ORCID

Abdelghani Benyoucef  <https://orcid.org/0000-0002-0247-2808>

## REFERENCES

- [1] S. Thanjam, M. F. Phillips, S. Komathi, P. Manisankar, C. Sivakumar, A. Gopalan, K.-P. Lee, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2011**, *79*, 1256.
- [2] M. El Rhazi, S. Majid, M. Elbasri, F. E. Salih, L. Oularbi, K. Lafdi, *Int. Nano Lett.* **2018**, *8*, 79.
- [3] R. Ojani, J. B. Raoof, Y. A. Khanghah, S. Safshekan, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 5457.
- [4] R. Ojani, J. B. Raoof, Y. A. Khanghah, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 3380.
- [5] H. Xu, J. Tang, Y. Chen, J. Liu, J. Pu, Q. Li, *J. Electron. Mater.* **2017**, *46*, 6150.
- [6] S. Sarkar, E. Guibal, F. Quignard, A. K. SenGupta, *J. Nanopart. Res.* **2012**, *14*, 715.
- [7] W. Gao, Z. Li, 21-Nanostructured transition metal oxides and their applications in composites. in *Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering* (Eds: S. C. Tjong, Y.-W. Mai), Woodhead Publishing, New Zealand **2010**, p. 723.
- [8] K. Subhash Baburao, S. P. Agrawal, S. H. Nimkar, H. J. Sharma, P. T. Patil, *Adv. Mater. Lett.* **2012**, *3*(5), 396.
- [9] J. Moral-Vico, S. Sánchez-Redondo, M. P. Lichtenstein, C. Suñol, N. Casañ-Pastor, *Acta Biomater.* **2014**, *10*, 2177.
- [10] W. Avansi, C. L. P. Oliveira, C. Ribeiro, E. R. Leite, V. R. Mastelaro, *Cryst. Eng. Commun.* **2016**, *18*, 7636.
- [11] L. Cui, J. Li, X. Zhang, *Mater. Lett.* **2009**, *63*, 683.
- [12] M. Ferreira, F. Huguenin, V. Zucolotto, J. E. Pereira da Silva, S. I. Córdoba de Torresi, M. L. A. Temperini, R. M. Torresi, O. N. Oliveira, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8351.
- [13] S. Sairaman, S. T. Huang, A. S. Kumar, *Electrochim. Acta* **2020**, *349*, 136376.
- [14] I. Jaidev, R. I. Jafri, A. K. Mishra, S. Ramaprabhu, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 17601.
- [15] A. M. Bryan, L. M. Santino, Y. Lu, S. Acharya, J. M. D'Arcy, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 5989.
- [16] D. Kim, J. Kim, Y. Ko, K. Shim, J. H. Kim, J. You, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 33175.
- [17] V. Modafferi, G. Panzera, A. Donato, P. L. Antonucci, C. Cannilla, N. Donato, D. Spadaro, G. Neri, *Sens. Actuators, B* **2012**, *163*, 61.
- [18] E. M. Guerra, M. C. Santos, R. F. Bianchi, *MRS Proc.* **2009**, *1230*, 1230-MM06-07.
- [19] M. Jaymand, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1287.
- [20] G. Ćirić-Marjanović, M. Trchová, E. N. Konyushenko, P. Holler, J. Stejskal, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 6976.
- [21] W. C. Chen, T.-C. Wen, A. Gopalan, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, E427.
- [22] H. M. Mousa, J. R. Aggas, A. Guiseppi-Elie, *Mater. Lett.* **2019**, *238*, 267.
- [23] C. G. Wu, D. C. DeGroot, H. O. Marcy, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf, Y.-J. Liu, W. Hirpo, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1992.
- [24] M. A. Bekhti, M. S. Belardja, M. Lafjah, F. Chouli, A. Benyoucef, *Polym. Compos.* **2020**, *1*. <https://doi.org/10.1002/pc.25812>.
- [25] Thermo scientific XPS simplified [Online], Thermo scientific XPS, Vanadium (2020), <https://xpssimplified.com/elements/vanadium.php>.
- [26] I. Boyano, M. Bengoechea, I. de Meatza, O. Miguel, I. Cantero, E. Ochoteco, H. Grande, M. Lira-Cantú, P. Gomez-Romero, *J. Power Sources* **2007**, *174*, 1206.
- [27] M. Abidi, S. López-Bernabeu, F. Huerta, F. Montilla, S. Besbes-Hentati, E. Morallón, *Electrochim. Acta* **2016**, *212*, 958.
- [28] M. Abidi, S. López-Bernabeu, F. Huerta, F. Montilla, S. Besbes-Hentati, E. Morallón, *Eur. Polym. J.* **2017**, *91*, 386.
- [29] H. Y. Lee, S.-P. Rwei, L. Wang, P. H. Chen, *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *112*, 805.
- [30] J. Świątowska-Mrowiecka, V. Maurice, S. Zanna, L. Klein, P. Marcus, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 5644.
- [31] S. Rajasekhara Reddy, S. Das, T. Punniyamurthy, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3561.
- [32] Y. Chen, X.-J. Yang, L.-R. Guo, B. Jin, X.-H. Xia, L.-M. Zheng, *Talanta* **2009**, *78*, 248.
- [33] T. Cordero-Lanzac, J. M. Rosas, F. J. Garcia-Mateos, J. J. Ternero-Hidalgo, J. Palomo, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, *Carbon* **2018**, *126*, 65.
- [34] K. R. Reddy, B. C. Sin, K. S. Ryu, J. Noh, Y. Lee, *Synth. Met.* **2009**, *159*, 1934.
- [35] A. A. Qaiser, M. M. Hyland, D. A. Patterson, *Synth. Met.* **2012**, *162*, 958.
- [36] J. Li, L. Zhu, Y. Wu, Y. Harima, A. Zhang, H. Tang, *Polymer* **2006**, *47*, 7361.
- [37] A. K. Cuentas-Gallegos, P. Gómez-Romero, *J. Power Sources* **2006**, *161*, 580.
- [38] G. Sócrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK **2004**.
- [39] A. Mostafaei, A. Zolriasatein, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **2012**, *22*, 273.
- [40] M. A. Cotarelo, F. Huerta, C. Quijada, F. Cases, J. L. Vázquez, *Synth. Met.* **2005**, *148*, 81.
- [41] I. Khelifa, A. Belmokhtar, R. Berenguer, A. Benyoucef, E. Morallon, *J. Mol. Struct.* **2019**, *1178*, 327.
- [42] K. Tzou, R. V. Gregory, *Synth. Met.* **1993**, *53*, 365.
- [43] M. A. Cotarelo, F. Huerta, C. Quijada, R. Mallavia, J. L. Vázquez, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, D114.
- [44] S. Nagarajan, P. Santhosh, M. Sankarasubramanian, T. Vasudevan, A. Gopalan, K.-P. Lee, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2005**, *62*, 420.
- [45] B. Martínez-Sánchez, A. F. Quintero-Jaime, F. Huerta, D. Cazorla-Amorós, E. Morallón, *Polymer* **2020**, *12*, 1029.

- [46] C. Y. Wang, V. Mottaghitalab, C. O. Too, G. M. Spinks, G. G. Wallace, *J. Power Sources* **2007**, *163*, 1105.

### SUPPORTING INFORMATION

Additional supporting information may be found online in the Supporting Information section at the end of this article.

**How to cite this article:** Zenasni M, Quintero-Jaime A, Benyoucef A, Benghalem A. Synthesis and characterization of polymer/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> composites based on poly(2-aminodiphenylamine). *Polymer Composites*. 2020;1–11. <https://doi.org/10.1002/pc.25909>



# Electrochemical synthesis of composite materials based on titanium carbide and titanium dioxide with poly(*N*-phenyl-*o*-phenylenediamine) for selective detection of uric acid

M. Zenasni<sup>a</sup>, A. Quintero-Jaime<sup>b,\*</sup>, D. Salinas-Torres<sup>b</sup>, A. Benyoucef<sup>a</sup>, E. Morallón<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Laboratoire des Sciences et Techniques de L'Eau. University of Mascara, BP. 763, Mascara 29000, Algeria*

<sup>b</sup> *Departamento de Química Física e Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante, Apartado 99, E-03080 Alicante, Spain*

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Composite  
Titanium carbide  
Polymerization  
Biosensing  
Electrochemical synthesis  
Uric acid

## ABSTRACT

Synthesis of electrode materials for accurate detection and quantification of uric acid without the interference effect of ascorbic acid is still considered an important field for health monitoring in human beings. As we present here, a methodology of composite materials synthesis have been developed to obtain electroactive materials, employing electrochemical methods in a single step based on titanium carbide and titanium dioxide entrapped into a polymer matrix of poly(*N*-phenyl-*o*-phenylenediamine). The presence of the TiC and TiO<sub>2</sub> nanoparticles entrapped into the polymer matrix has provided enhancement in the conductivity, electron transfer kinetics and electrochemical activity towards uric acid oxidation. The electrochemical behavior of the composite materials towards ascorbic and uric acid oxidation demonstrated that electrochemical oxidation of uric acid has not been affected by the presence of ascorbic acid in solution, being a suitable platform for non-invasive detection and quantification of uric acid concentration in physiological samples without the interference of ascorbic acid.

## 1. Introduction

Uric acid can be considered an important biomarker in the human being, which concentration levels and their variations might be linked to the development of a wide variety of illnesses and medical disorders, such as hypertension, cardiovascular diseases, and even neurodegenerative diseases [1,2]. In this sense, monitoring of this analyte provides an accurate tool for the development and control of the disease states, being essential the advance on detection procedures for high sensitivity and low detection limits for accurate and reliable uric acid determination in physiological fluids.

Nowadays, clinical screening methods for uric acid detection are mostly based on colorimetric or spectroscopy measurements employing the change of the oxidation state of a tungsten chromogen [3,4] or using the enzymatic oxidation reaction of uric acid by the uricase oxidase [5], respectively. In both cases, the resulting shifting of the wavelength can be directly associated with the uric acid concentration. Nevertheless, important overestimation during the measurement [4] and less specificity affects the reliability for clinical diagnostic, as well as the multiple-step of detection process, mainly in sample preparation (blood/serum), and the use of reagents. Thus, electrochemical meth-

ods have demonstrated being a promising alternative for detection of a wide range of analytes (i.e. glucose, lactate) [6–8], offering important advantages such as rapid response, high sensitivity, easy miniaturization, and in some cases, non-invasive detection [9]. Unfortunately, different species commonly found with uric acid in biological fluids can interfere with the detection of the uric acid, specifically the ascorbic acid. A promising alternative to overcome this problem has been focused on producing a shifting and separation of the oxidation potential or generate a selective oxidation process of the uric acid [10,11].

Due to its high electrocatalytic activity and electrical conductivity, carbon-based materials have shown to be an outstanding electrode material for sensing applications. Use of herringbone carbon nanotubes [12] and exfoliated graphite [13] can avoid the overlapping of the oxidation potential for ascorbic acid, dopamine, and uric acid, providing an alternative for simultaneous quantification of those components. Unfortunately, the interfering effect against selective uric acid oxidation is still presented for application in real sample analysis. In this context, precise modification of the carbon material surface with other electrocatalytic materials has shown an interesting route to improve the electrocatalytic activity, as well as sensitivity towards the analyte detection. Current studies have demonstrated that incorpo-

\* Corresponding author.

E-mail address: [andres.quintero@ua.es](mailto:andres.quintero@ua.es) (A. Quintero-Jaime).

ration of surface functionalities, specifically, *N*-functionalities in nanostructured carbon materials [14,15], have provided active sites that favors oxidation process for ascorbic and uric acid; offering interesting portable electrochemical platforms for the determination of uric acid in presence of ascorbic acid [15].

Hybrid materials have been another explored approach to obtain functional electrode materials with high sensitivity and selectivity towards electrooxidation of uric acid and ascorbic acid. Combination of metal nanoparticles (i.e. platinum, gold) [16,17], metal oxides [18,19], and polymers [20] with carbon-based materials have provided a high catalytic activity for simultaneous detection of uric acid and ascorbic acid, without the interference of some neurotransmitters such as dopamine and epinephrine [16]. Nevertheless, important drawbacks related to the unspecific electrooxidation of uric acid, as well as the high tendency for non-specific adsorption in the metal nanoparticles, might interfere with the detection in complex matrices. For that reason, the design of composite materials that combine electrocatalytic properties and promotes interactions that can afford the selective oxidation of the uric acid, avoiding other analytes has been developed [11].

Inorganic transition metal compounds (i.e. nitrites, carbides, and oxides) are considered promising materials for the synthesis of composite materials, considering their low cost of synthesis, abundance, high stability, high catalytic activity, and low environmental footprint, being applied in a wide variety of fields [21], including supercapacitors [22], Li-batteries [23] and sensing applications with remarkable results [24–26]. In this sense, the combination of nanostructured inorganic transition metal compounds with organic materials, such as polymers, has afforded a synergistic effect between the organic-inorganic components that offer outstanding properties and performance during their functioning [27,28]. Specifically, the use of conductive and electroactive polymers has gained the great interest for the designing of composite materials; in which improvement in the electrocatalytic activity has been observed in some applications [29,30].

In this work, we explored an electroactive composite material based on titanium carbide and titanium dioxide electrochemically entrapped in a polymer matrix of poly(*N*-phenyl-*o*-phenylenediamine) for selective detection of uric acid with no interference of ascorbic acid. Embedded TiC and TiO<sub>2</sub> nanoparticles into the polymer matrix have provided an increase in the electron transfer kinetics of the polymer layer, as well as, electrocatalytic activity towards uric acid and ascorbic acid oxidation. Interestingly, the catalytic activity of both components has demonstrated that composite materials show lower electroactivity towards ascorbic acid than uric acid. Indeed, electrochemical oxidation of uric acid shows not being affected by the presence of ascorbic acid in solution, being a suitable platform for detection and quantification of uric acid concentration in physiological samples such as urine.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

Titanium (IV) carbide (TiC, ≥99%) with a nanoparticle size <200 nm, Titanium(IV) oxide (TiO<sub>2</sub>, ≥99.5%) with a nanoparticle size <100 nm, *N*-Phenyl-*o*-phenylenediamine (PPD, ≥98%) monomer, employed as composite precursors, were provided by Sigma Aldrich. Apparent surface areas have been determined employing the BET method (*S*<sub>BET</sub>) TiC and TiO<sub>2</sub> obtaining values of 30 and 85 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> respectively (See Fig. S1 in supporting information). This parameter was evaluated by N<sub>2</sub> adsorption isotherms at -196 °C in an automatic adsorption system (ASAP 2020, Micromeritics). Prior to all the measurements, samples were degassed at 150 °C for 8 h.

Hydrochloric acid (HCl, 37%), sulphuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 98%), and perchloric acid (HClO<sub>4</sub>, 60%) analytical reagents, used to prepare

the electrolytes, was obtained from VWR Chemicals. Potassium dihydrogen phosphate (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) was obtained from Merck. Dipotassium hydrogen phosphate (K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) was purchased from VWR Chemicals. Both potassium salts were used to prepare phosphate buffer solutions (0.1 M PBS, pH = 7.2). 2-Propanol (IPA, 99.5%) and Nafion® 117 solution (~5% in a mixture of lower aliphatic alcohols in water, L-Ascorbic acid reagent (AA, grade-Crystalline), Uric acid (UA, ≥99%-Crystalline) were purchased by Sigma Aldrich. All the solutions were prepared using ultrapure water (18 MOhm cm, Millipore® Milli-Q® water). The gases N<sub>2</sub> (99.999%) and H<sub>2</sub> (99.999%) were provided by Air Liquide.

### 2.2. Synthesis of TiC, TiO<sub>2</sub> and PolyPPD composite materials

#### 2.2.1. Electrochemical synthesis of TiC-PolyPPD and TiO<sub>2</sub>-PolyPPD composites

Working electrode employed for electrochemical synthesis of TiC, TiO<sub>2</sub>, and PolyPPD composite materials was prepared by employing a glassy carbon rod (GC, 3 mm of diameter) as electrode support. Previous to the electrochemical synthesis of the composites, the glassy carbon rod surface was sanded with emery paper and polished with alumina slurries. Subsequently, 10 μL of 1 mg mL<sup>-1</sup> TiC suspension (20:80 IPA:H<sub>2</sub>O, 0.002% Nafion) are pipetted onto the electrode surface. The solvent of the suspension was evaporated under an infrared lamp obtaining the GC/TiC electrode.

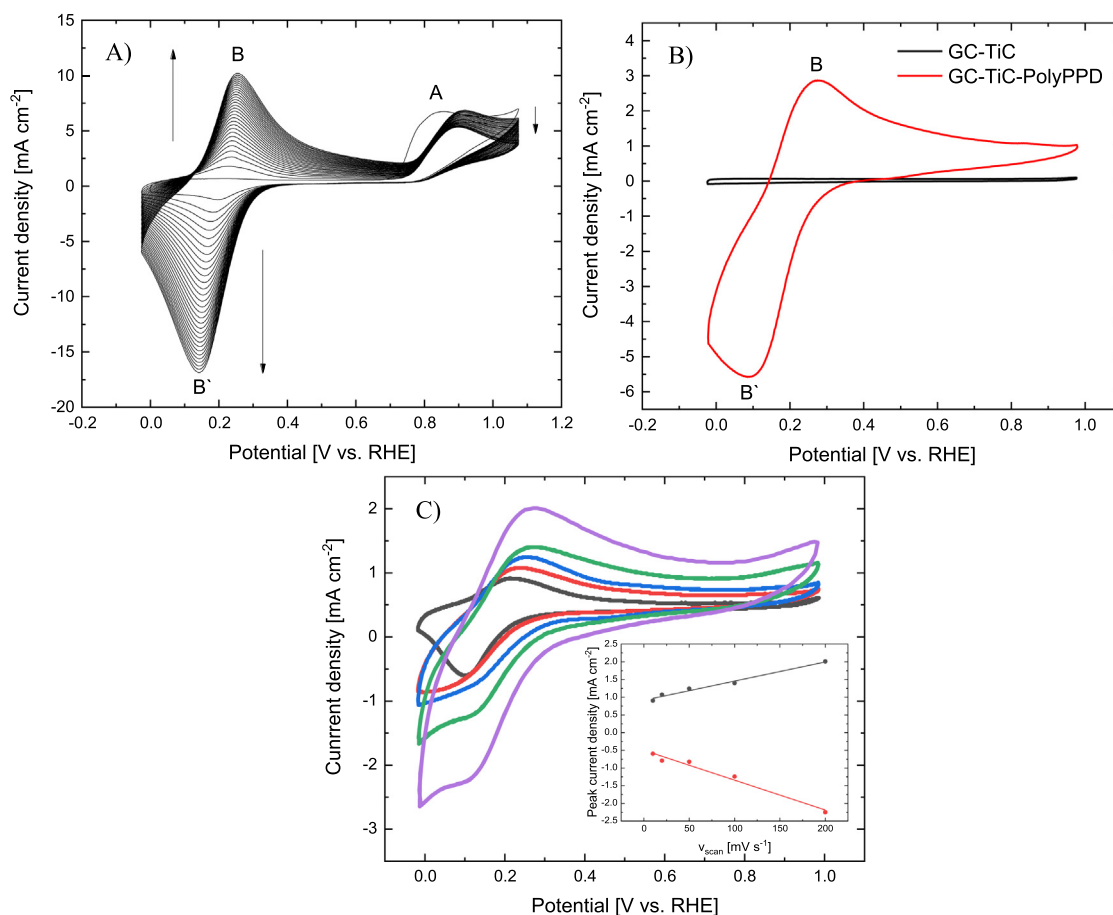
Electrochemical synthesis of composite materials was carried out employing a standard three-electrode cell configuration, in which GC/TiC electrode was the working electrode (WE), a platinum wire as the counter electrode (CE), and an Ag/AgCl (3 M KCl) as the reference electrode (RE) introduced in the same electrolyte without monomer. In this study, potentials are referred to the reversible hydrogen electrode for comparative purposes. All electrochemical measurements were performed in a BIOLOGIC SP-300 potentiostat.

Composites were electrochemically synthesized by cyclic voltammetry in a deoxygenated monomer solution (1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10 mM PPD) mixed with 1 mg mL<sup>-1</sup> of TiC and TiO<sub>2</sub> (1:1 ratio). Electro-synthesis was carried out by submitting the GC/TiC electrode to 140 cycles at 50 mV s<sup>-1</sup>. During the electrochemical synthesis of composites, stirring conditions were maintained. The composite electrode materials are called GC/TiC/PolyPPD and GC/TiC/TiC + TiO<sub>2</sub>@-PolyPPD for the electrodes prepared in the absence and presence of TiC and TiO<sub>2</sub> nanoparticles in the monomer solution, respectively. After the electrochemical treatment, carbon electrodes were washed with an excess of 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution and water to remove the remaining electrolyte and monomer.

#### 2.2.2. Electrochemical characterization

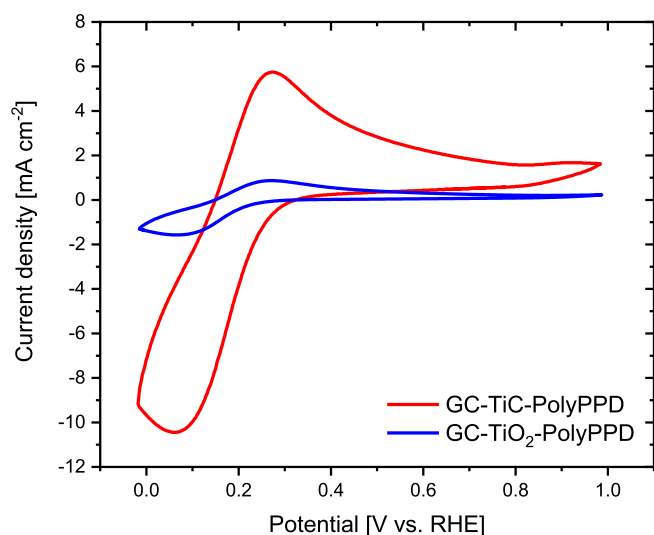
Electrochemical characterization of composite materials was evaluated by cyclic voltammetry in acid medium in the absence of monomer (1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and a phosphate buffer solution (0.1 M PBS, pH = 7.2), using a three-electrode configuration cell, in which, a platinum wire was used as a counter electrode, the reversible hydrogen electrode (RHE) introduced in the same electrolyte as the reference electrode and the composite material synthesized onto the GC electrode was the working electrode. The potential range was fixed between 0 and 1 V at 50 mV s<sup>-1</sup>. For UA and AA, electrochemical behavior was evaluated by cyclic voltammetry and chronoamperometry under continuous stirring conditions, adding different concentrations of UA and AA into the electrochemical cell. Potentials in this part were referred to the reversible hydrogen electrode as well. Limit of detection (LOD) was determined empirically from the continuous additions of UA and AA, as the lowest concentration that clearly produces a distinguished signal variation from the blank solution. In the case of the limit of quantification (LOQ) was calculated as 3.3 times the LOD.





**Fig. 1.** A) Cyclic voltammograms of electrochemical polymerization of PolyPPD onto GC/TiC electrode in 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 10 mM PPD at  $50 \text{ mV s}^{-1}$  under  $\text{N}_2$  atmosphere during 30 cycles. B) Electrochemical characterization of GC/TiC and GC/TiC/PolyPPD in 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at  $50 \text{ mV s}^{-1}$  under  $\text{N}_2$  atmosphere. C) Cyclic voltammograms at different scan rates of GC/TiC/PolyPPD electrodes in 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Inset: plot  $i_{\text{peak}}$  vs. scan rates.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was carried out in an Autolab PGSTAT302 (Metrohm, Netherlands) potentiostat/galvanostat. Impedance spectra were obtained at the potential of 0.72 V vs. RHE in the frequency range of 0.01 Hz to  $10^4$  Hz, applying an amplitude for the voltage signal of 10 mV in 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution.



**Fig. 2.** Comparison of the electrochemical response of GC/TiC/PolyPPD and GC/TiO<sub>2</sub>/PolyPPD in 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at  $50 \text{ mV s}^{-1}$  under  $\text{N}_2$  atmosphere.

### 2.3. Physicochemical characterization

VG-Microtech Mutilab 3000 spectrometer using an Al K $\alpha$  radiation (1253.6 eV) was employed to perform the X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS). Deconvolution of the XPS peaks for C1s, O2p, Ti2p and N1s was done by leastsquares fitting using Gaussian-Lorentzian curves, while a Shirley line was used for the background determination. The Ti2p spectra have been analyzed considering the spin-orbit splitting into Ti2p<sub>3/2</sub> and Ti2p<sub>1/2</sub> with an energy separation of 6 eV.

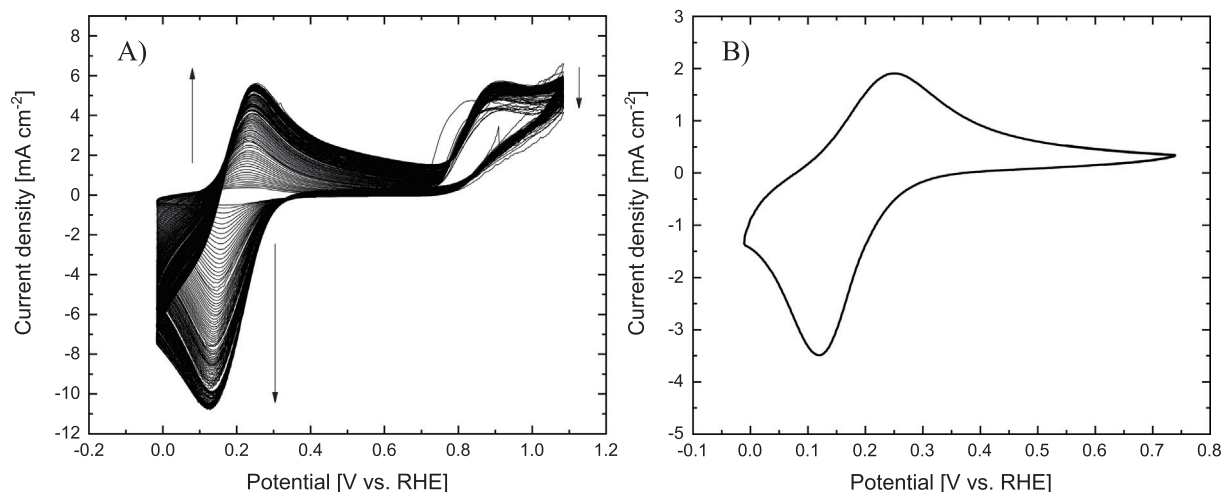
Scanning electron micrographs were taken using an ORIUUS SC600 model Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) and a ZEISS microscope, Merlin VP Compact model, with an EDX Bruker, Quantax 400 model. Samples of GC/TiC/PolyPPD and GC/TiC/TiC + TiO<sub>2</sub>@PolyPPD were covered by a thin coating of carbon to avoid thermal decomposition of the sample by the electron beam.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Electrochemical polymerization on TiC and TiO<sub>2</sub> modified carbon electrodes

**Fig. 1** shows the electrochemical polymerization of PolyPPD onto GC electrode modified with TiC and its characterization in acid media in the absence of the monomer.

In GC/TiC electrode an irreversible oxidation process (A) can be observed during the first forward scan at an onset potential of 0.7 V and a peak potential at 0.83 V, associated with the oxidation of PPD.



**Fig. 3.** A) Cyclic voltammograms of electrochemical composite synthesis of GC/TiC/TiC + TiO<sub>2</sub>@PolyPPD electrodes in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10 mM PPD at 50 mV s<sup>-1</sup>, under stirring conditions and N<sub>2</sub> atmosphere for 140 cycles. B) Electrochemical characterization of GC/TiC/TiC + TiO<sub>2</sub>@PolyPPD in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 50 mV s<sup>-1</sup> under N<sub>2</sub> atmosphere.

Afterward, the formation of radical species of PPD takes place, producing either subsequent coupling of more dimers and oxidation products units, as well as, a possible covalent attachment to the TiC electrode (see Fig. 1A), as has been observed in the previous electrochemical oxidation of PANI-derivate on TiN, TiC and carbon nanotubes [31–33]. During the reverse scan, a redox couple (B/B') centered at 0.19 V is generated onto the electrode surface, which has been associated with the two-electron transfer process of the redox species of the polymer layer [34]. The voltammetric charge of this redox process increases with cycling, suggesting the growth of the electroactive layer of PolyPPD onto the GC/TiC electrode. Furthermore, the oxidation process A shifts to more positive potentials which indicates that the oxidation of PPD is impeded on the polymer layer, as has been observed in other polyaniline-derivates [35].

Electrodes synthesized (GC/TiC/PolyPPD) in free monomer solution (see Fig. 1B) shows that the voltammetric profile of the redox couple B/B', related to the polymer layer, presents high stability, in contrast with those obtained on bare GC electrode (See Fig. S2 in the supporting information). This behavior might be associated with a synergistic effect between the higher conductivity that TiC nanoparticles provide, and the possible non- and covalent interactions of the polymer and TiC that stabilize the polymer layer, improving its adhesion, as well as a homogenous distribution of the polymer onto the electrode surface. Analysis at different scan rates shows a linear dependence of the peak current density of the redox couple B/B' with the scan rate, demonstrating that the redox species correspond with species on the surface [36]. Therefore, polymer layers deposited are well attached onto the surface of the TiC electrode, confirming the good interaction of this substrate with the polymer.

Additional test, employing GC modified with TiO<sub>2</sub> (see Figs. 2 and S3 in supporting information), demonstrated that polymer growth is considerably less than in TiC, despite the higher surface area of TiO<sub>2</sub>. Then, the TiC favors the formation and stability of the PolyPPD film. Indeed, electrochemical behavior of the polymer layer deposited have importantly differs with other electrode supports, such as GC rod modified with Multi-walled carbon nanotubes (data not shown).

Considering that PolyPPD presents high stability in GC/TiC electrodes, in the following sections, the electropolymerization was performed using this electrode material. For composite synthesis, TiC and TiO<sub>2</sub> nanoparticles have been incorporated into the electrochemical cell maintaining stirring conditions during the electrochemical oxidation, in order to maintain both nanoparticles in suspension, guaranteeing the diffusion of the nanoparticles towards the electrode sur-

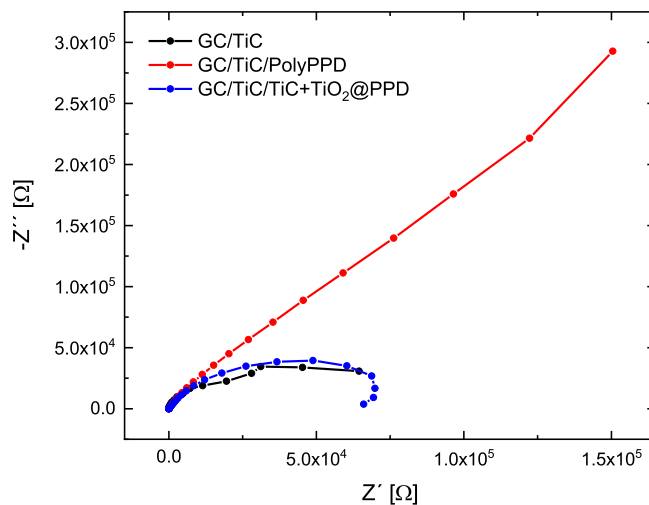
face. In those cases, the electrode was submitted to 140 cycles, taking into account that 30 cycles were not enough to incorporate the TiC and TiO<sub>2</sub> nanoparticles into the polymer matrix onto the GC/TiC electrode material.

### 3.2. Synthesis of composite electrodes based on PolyPPD, TiC and TiO<sub>2</sub> nanoparticles

#### 3.2.1. Electrochemical characterization of synthesized GC/TiC/TiC + TiO<sub>2</sub>@PolyPPD

Fig. 3 shows the cyclic voltammograms of composite material GC/TiC/TiC + TiO<sub>2</sub>@PolyPPD electrochemically synthesized and their characterization in acid media.

Synthesis of GC/TiC/TiC + TiO<sub>2</sub>@PolyPPD composite film in Fig. 3 shows that the electrochemical polymerization of the PolyPPD is not affected by the presence of TiC and TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the solution, as well as the hydrodynamic conditions of synthesis. Current contribution at more positive potentials associated with the irreversible oxidation of PolyPPD and the stored charge of the process



**Fig. 4.** Nyquist plots of electrode materials: TiC, TiC/PolyPPD and GC/TiC/TiC + TiO<sub>2</sub>@PolyPPD. Conditions: 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 0.72 V under N<sub>2</sub> atmosphere.

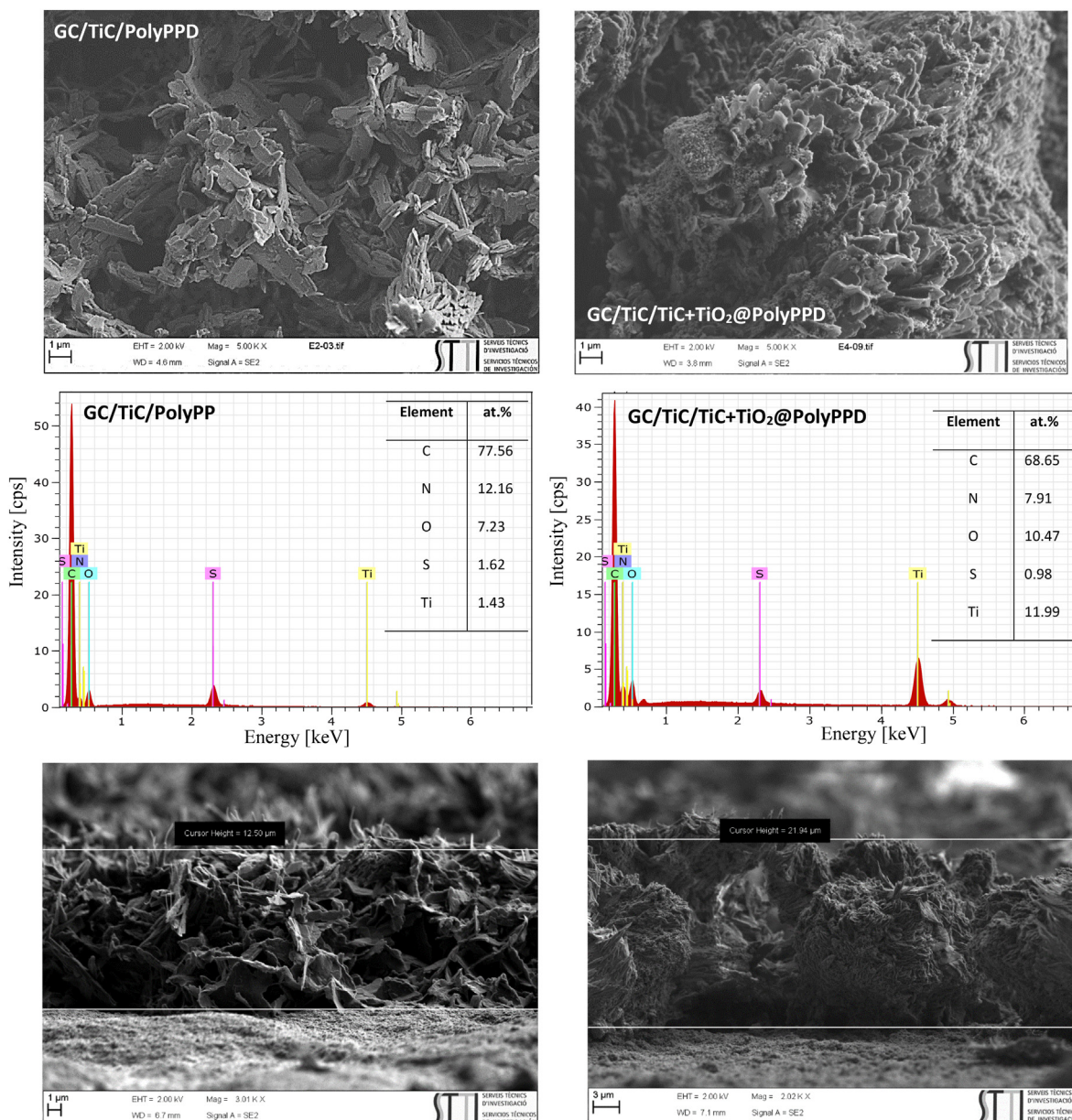
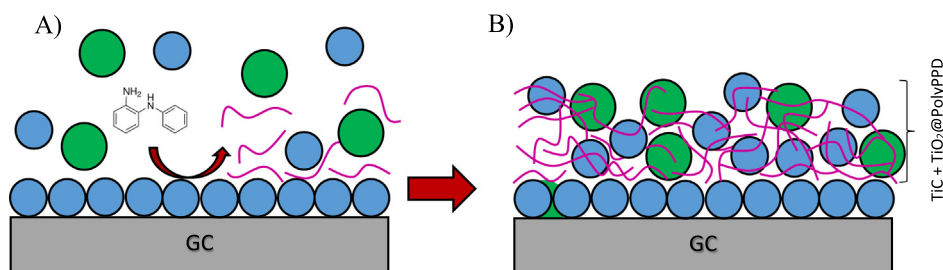


Fig. 5. FESEM micrographs, chemical composition analysis by EDX and FESEM micrographs of cross-section GC/TiC/PolyPPD (left) and GC/TiC/TiC + TiO<sub>2</sub>@PolyPPD (right) composite materials.



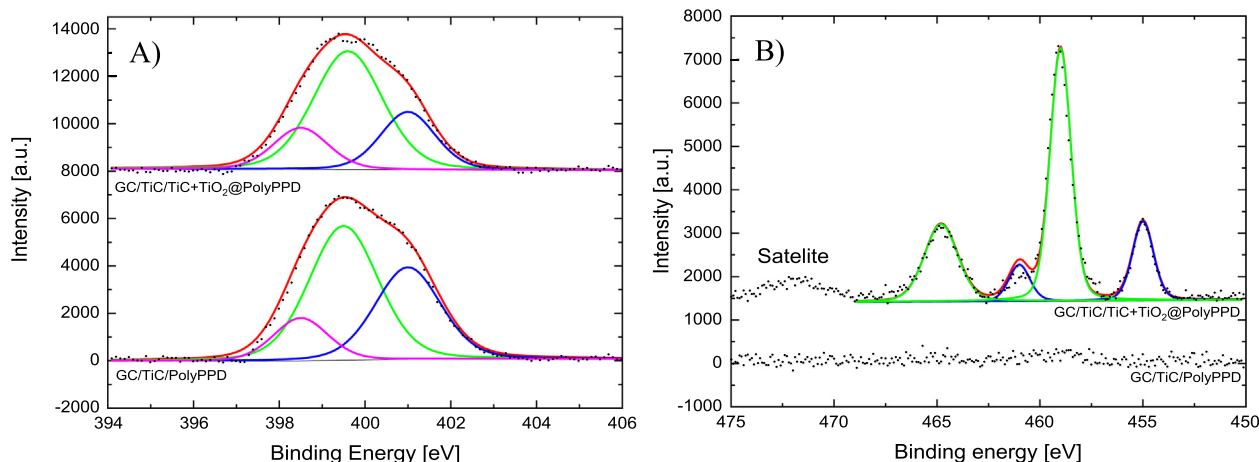
**Scheme 1.** Schematic diagram of the growth of PolyPPD and incorporation of nanoparticles within the polymer matrix. A) electrooxidation of PPD in presence of TiC and TiO<sub>2</sub> nanoparticles and B) formation of polymer chains and composite electrode material synthesized. (●) TiC, (●) TiO<sub>2</sub> and (—) PolyPPD).

B/B' (See Fig. 3B) is lower than the observed for the electrodes synthesized under static conditions in Section 3.2. The last behavior can be a consequence of the hydrodynamic of the system which removes no-

well attached or adsorbed oxidation products (i.e. oligomers or polymer), therefore the only contribution of polymer growing might be presented during the formation of the polymer film.

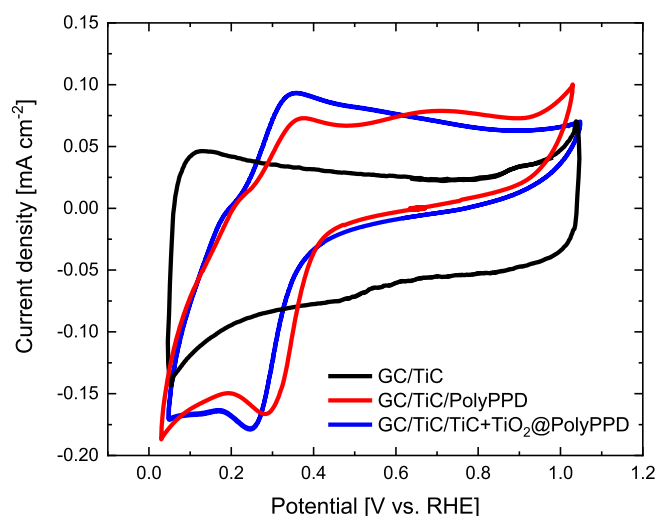
**Table 1**  
Chemical composition and distribution of the Ti2p and N1s species obtained from XPS on different electrode material synthesized.

Electrode	Ti2p		N1s			O1s		C1			
	at.%	wt.%	at.%	wt.%	% 398.5 eV	% 399.5 eV	% 401 eV	at.%	wt.%	at.%	wt.%
GC/TiC	7.27	22.27	0.54	0.48	–	–	100	25	22.14	67.06	51.54
GC/TiC/PolyPPD	–	–	10.51	11.67	13	53	34	9.12	11.57	80.3	76.46
GC/TiC/TiC + TiO <sub>2</sub> @PolyPPD	1.99	7.12	9.78	10.25	17	60	23	11.31	13.053	76.91	69.09



**Fig. 6.** XPS spectra of GC/TiC/PolyPPD and GC/TiC/TiC + TiO<sub>2</sub>@PolyPPD electrodes synthesized: A) N1s and B) Ti2p.

Interestingly, incorporation of TiC and TiO<sub>2</sub> nanoparticles during the synthesis tends to decrease the peak separation of the redox couple B/B' from 215 mV in GC/TiC/PolyPPD electrodes to 133 mV in composite materials. Therefore, electron transfer of the redox species might be improved by the TiC and TiO<sub>2</sub> nanoparticles incorporated into the matrix, as has been with other inorganic metal transition compounds [37]. Additionally, incorporation of both inorganic compounds tends to produce a stabilization of the PolyPPD deposited layer (see Fig. S4), in comparison with the obtained on GC. Therefore, the higher growth of the polymer layer and its stabilization, at the same time that TiC and TiO<sub>2</sub> nanoparticles are entrapped into the polymer film provides a suitable matrix to improve the electrochemical behavior of the polymer film onto the electrode.



**Fig. 7.** Cyclic voltammograms for GC/TiC, GG/TiC/PolyPPD and GC/TiC/TiC + TiO<sub>2</sub>@PolyPPD electrodes in 0.1 M PBS (pH = 7.2) at 50 mV s<sup>-1</sup> under N<sub>2</sub> atmosphere.

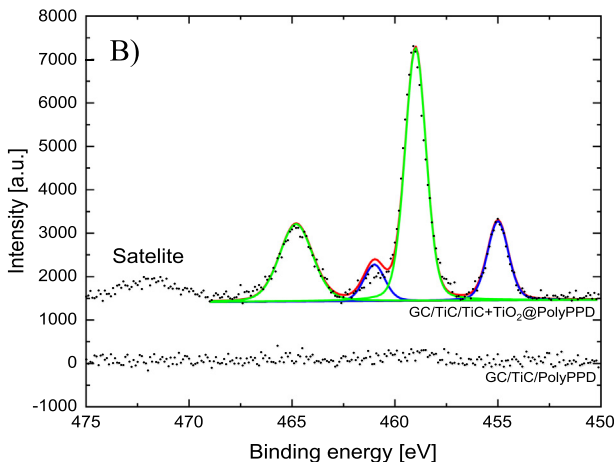
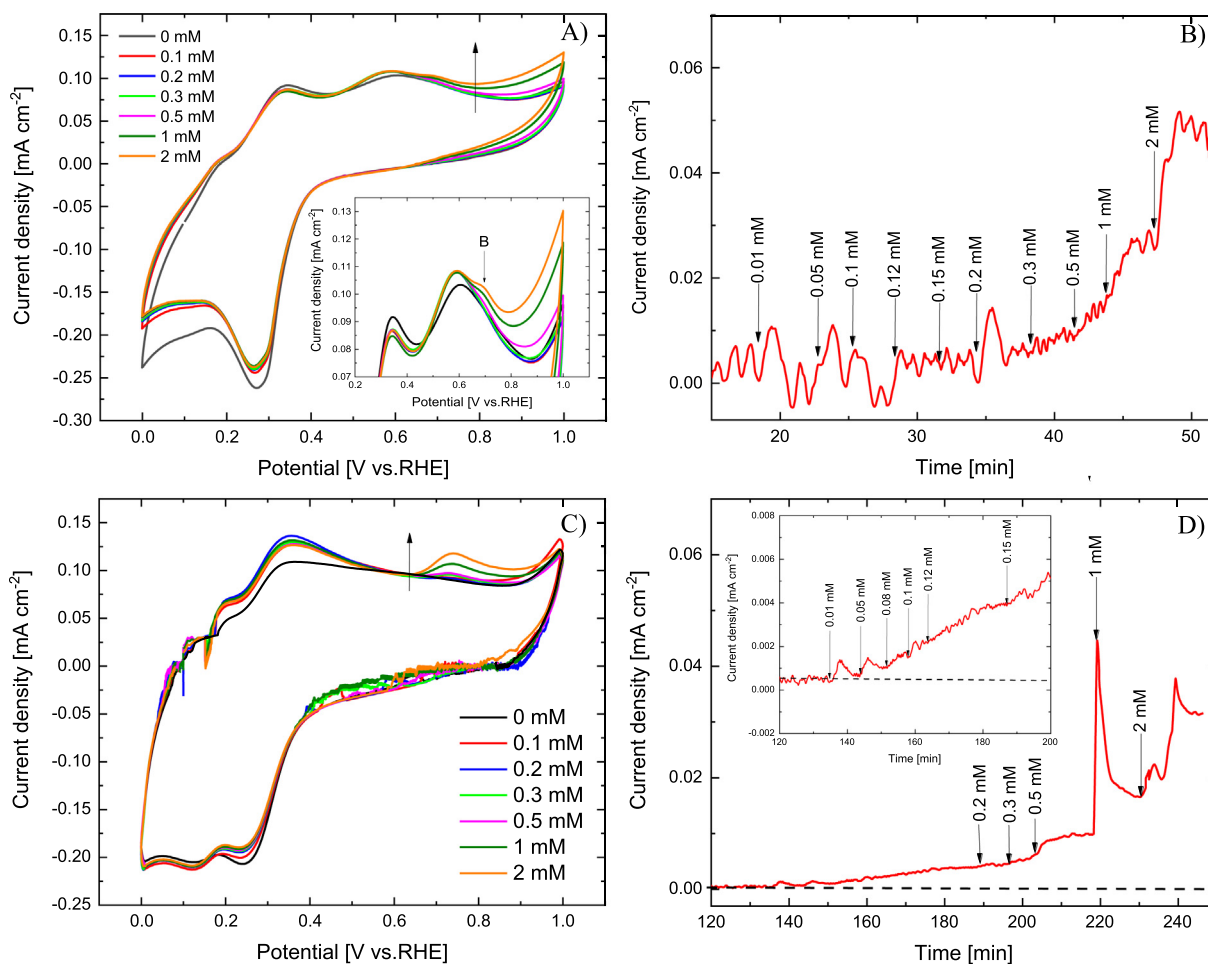


Fig. 4 shows the Nyquist plots obtained from the EIS experiments for all the electrode materials synthesized. The radius of the semicircle at low impedance, corresponding with the sum of the system ( $R_{sys}$ ) and charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ), shows that PolyPPD film deposited onto the TiC surface tends to produce an important increase in the contribution of the  $R_{ct}$ . In this sense, values of phase angle (see Fig. S5 in supporting information) closer to  $-90$  demonstrated that the contribution of the capacitance of the double layer ( $C_{dl}$ ) from high to low-frequency region increase in the GC/TiC/PolyPPD, which can be related with a higher surface area of the electrode [38]. Interestingly, an important decrease in the impedance values of GC/TiC/TiC + TiO<sub>2</sub>@PolyPPD electrode in the low-frequency region, as a result of the incorporation of the TiC and TiO<sub>2</sub> nanoparticles, indicates an enhancement of the conductivity in the electrode.

### 3.2.2. Morphological analysis

Morphological analysis by FESEM and chemical analysis by EDX of GC/TiC/PolyPPD and GC/TiC/TiC + TiO<sub>2</sub>@PolyPPD composite materials synthesized are observed in Fig. 5. In both cases, electrodes are synthesized in the same conditions for 140 cycles of electrochemical polymerization of PolyPPD for comparison purposes.

On one hand side, a normal polymer film of PolyPPD onto the GC/TiC electrode presents a three-dimensional flakes-like structure with no preferred orientation, completely covering the TiC nanoparticles onto the support. These morphological features has been observed in previous works for PolyPPD on Pt [34,39]. Chemical analysis by EDX in this material shows a high content of N, which is directly related with the formation of polymer chains onto the surface. Additionally, low concentrations of Ti at around 1.43 at.% suggest that the polymer layer deposited is considerably thicker to mask the signal of the TiC nanoparticles on the GC electrode. In contrast, once PolyPPD is synthesized in presence of TiC and TiO<sub>2</sub> nanoparticles, the morphology of the PolyPPD into the composite materials shows that flake-like structures are alienated perpendicularly to the electrode surface; generating an ordered three-dimensional growing of the polymer in agreement with polymerization of other redox polymers onto



**Fig. 8.** Cyclic voltammograms during the 1st oxidation scan (left) at  $50 \text{ mV s}^{-1}$  and chronoamperograms at  $1.0 \text{ V}$  (right) for different AA concentrations for A, B) GC/TiC/PolyPPD electrode and C, D) GC/TiC/TiC +  $\text{TiO}_2$ @PolyPPD electrode in  $0.1 \text{ M}$  PBS ( $\text{pH} = 7.2$ ).

TiC nanoparticles [33,40]. Furthermore, spherical structures on the top of the polymer layer and between the flakes-structure of the PolyPPD are distinguished in the composite material in Fig. 5 (right). Using Back-Scattering electrons (BSE) in Fig. S6 in supporting information, spherical structures present a higher atomic density than the polymer structure, being associated with TiC and  $\text{TiO}_2$  nanoparticles incorporated into the polymer matrix. Furthermore, EDX analysis of the GC/TiC/TiC +  $\text{TiO}_2$ @PolyPPD demonstrated that those electrodes show an important increase of the Ti concentration, suggesting the incorporation of TiC and  $\text{TiO}_2$  nanoparticles during polymerization. Furthermore, micrographs of the cross-section of the electrodes synthesized shows that the thickness of the GC/TiC/TiC +  $\text{TiO}_2$ @PolyPPD composites is up to  $9 \mu\text{m}$  than the GC/TiC/PolyPPD, as well as a denser structure.

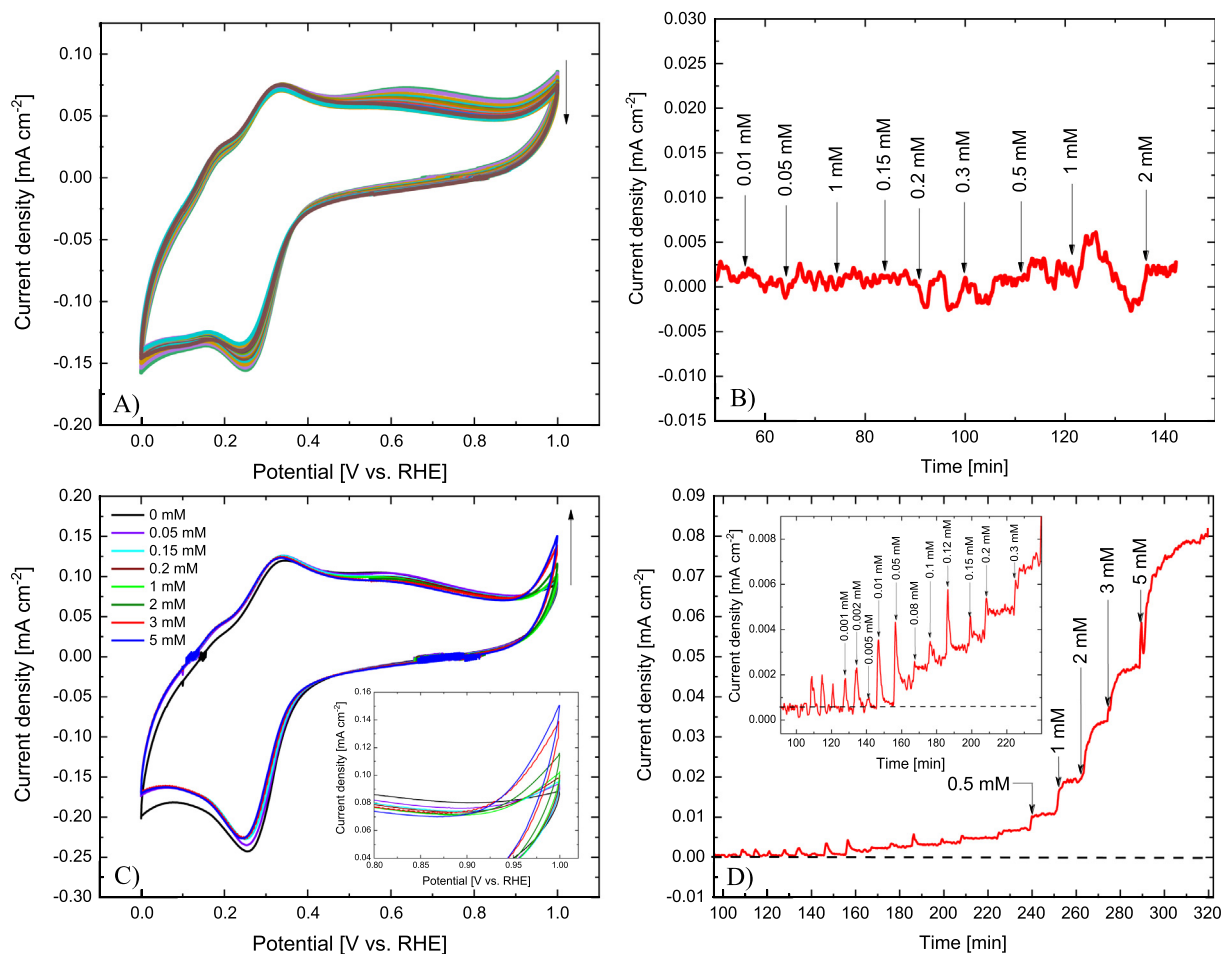
Results obtained can be explained taking into account the polymerization reaction of aniline-based compounds, which starts with the formation of radical species by electrooxidation to give place to the formation of oligomers and polymer chains [41–43]. In this sense, during the first step of the process, the formation of radicals and polymer chains are generated close to the electrode surface, producing the deposition of the polymer layer once the upper potential of  $0.9 \text{ V}$  is achieved. However, the high reactivity of the radical species generated might produce possible coupling onto the TiC nanoparticles, which can work as nucleation sites for further polymerization and growing of the PolyPPD chains. Meanwhile, the PolyPPD generated during the electrooxidation entraps the TiC and  $\text{TiO}_2$  nanoparticles in suspension into the polymer layers electrochemically generated. Continuous cycling and

hydrodynamic conditions refresh the nanoparticles and monomer in the interphase electrode-solution, causing a continuous polymerization and entrapment. The possible process is presented in Scheme 1.

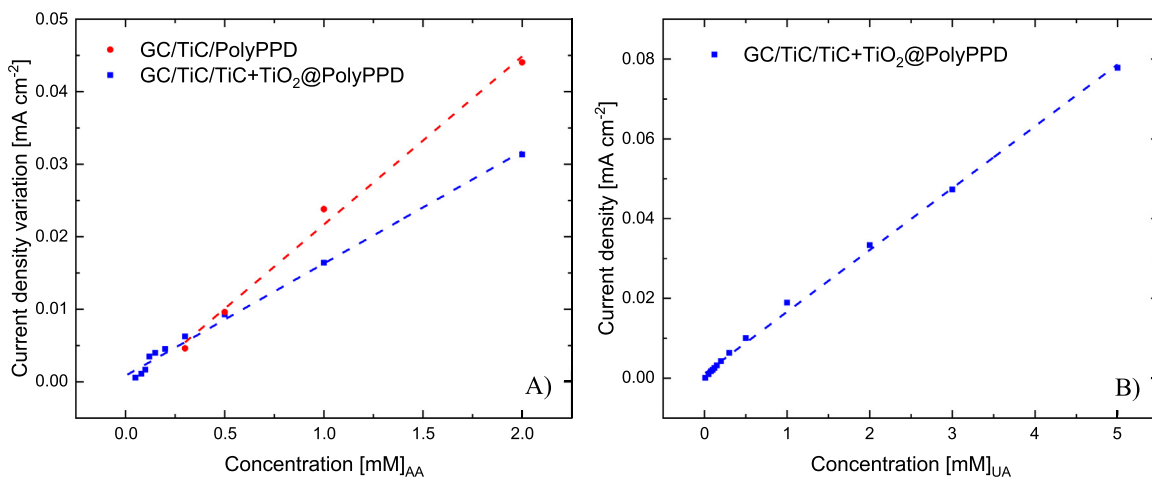
### 3.2.3. Physicochemical analysis by XPS

The chemical composition of GC/TiC/PolyPPD and GC/TiC/TiC +  $\text{TiO}_2$ @PolyPPD composite electrodes were studied by XPS. Table 1 resumes the concentration and distribution of the different contributions of Ti and N species for both composites obtained after the electrochemical synthesis and GC/TiC electrode of control. XPS quantification shows that N concentration does not experiment important changes by the presence of TiC and  $\text{TiO}_2$  nanoparticles in suspension and the hydrodynamic conditions during the electrochemical synthesis. In this sense, the structure of the PolyPPD tends to maintain the same backbone structure, C/N ca 7.1 for both GC/TiC/PolyPPD and GC/TiC/TiC +  $\text{TiO}_2$ @PolyPPD. In contrast, the concentration of Ti decreases after the electrochemical polymerization in agreement with the formation of a thicker layer of polymer. Nevertheless, in composite materials, where TiC and  $\text{TiO}_2$  are in suspension, Ti concentration increase considerably up to 7.12 wt% after the electrochemical synthesis, suggesting that Ti nanoparticles are incorporated in the polymer film.

N1s spectra in Fig. 6A presents for both materials a main peak at around  $399.5 \text{ eV}$  that can be deconvoluted into three different contributions. Contributions appear at  $398.5$ ,  $399.5$ , and  $401 \text{ eV}$  that can be assigned to neutral imine, amine, and positively charged nitrogen species, respectively, which are commonly found in oligomers and poly-



**Fig. 9.** Cyclic voltammograms and chronoamperograms, respectively, towards different concentration of UA for A, B) GC/TiC/PolyPPD and C, D) GC/TiC/TiC + TiO<sub>2</sub>@PolyPPD in 0.1 M PBS (pH = 7.2) under N<sub>2</sub> atmosphere. Conditions of CV: 1st cycle at 50 mV s<sup>-1</sup>. Chronoamperometry at 1.0 V under stirring conditions.



**Fig. 10.** Calibration curves obtained in chronoamperometry conditions at 1.0 V for GC/TiC/TiC + TiO<sub>2</sub>@PolyPPD: A) ascorbic acid and B) uric acid.

mer chains in polyaniline derivate synthesized electrochemically [43,44].

XPS spectra of Ti2p in Fig. 6B shows that only the composite material TiC/TiC + TiO<sub>2</sub>@PolyPPD shows signals associated with the existence of titanium species, demonstrating that nanoparticles are incorporated during polymerization, being more exposed, in compar-

ison with the TiC/PolyPPD materials in which the polymer layer is thicker and cover the TiC particles. Two doublets, which are separated 5.9 eV, are associated with Ti(IV) species in TiO<sub>2</sub> and TiC forms at around 458.3, and 454.9 eV respectively for GC/TiC/TiC + TiO<sub>2</sub>@PolyPPD composite [45]. Moreover, Ti2p3/2 energy binding for TiC contribution is slightly shifted 0.4 eV to the values reported for TiC

**Table 2**

Analytical figures of merit of the composite electrodes, determined based on the chronoamperometry results.

Electrode material	Ascorbic acid			Uric acid		
	Sensitivity [ $\mu\text{A cm}^{-2} \text{mM}^{-1}$ ]	$R^2$	LOD [ $\mu\text{M}$ ]	Sensitivity [ $\mu\text{A cm}^{-2} \text{mM}^{-1}$ ]	$R^2$	LOD [ $\mu\text{M}$ ]
GC/TiC/PolyPPD	1.6	0.998	300	–	–	–
GC/TiC/TiC + TiO <sub>2</sub> @PolyPPD	1.1 (0.07)	0.993	50	1.1	0.998	10

in literature [46] by the oxidative conditions of the electrochemical synthesis. Interestingly, the contribution of the Ti<sub>2</sub>p<sub>3/2</sub> associated with the TiO<sub>2</sub> is importantly higher than the TiC into the composite material, despite the concentration of TiC and TiO<sub>2</sub> in suspension is maintained in a ratio of 1:1. The last found can be a consequence of the partial passivation that TiC suffers by the electrochemical oxidative conditions, producing a TiO<sub>2</sub> layer surrounding the TiC nanoparticles [47].

### 3.3. Electrochemical study of GC/TiC/TiC + TiO<sub>2</sub>@PolyPPD composite in the detection of ascorbic acid and uric acid

Fig. 7 shows the electrochemical characterization under neutral pH conditions of the composite materials synthesized. The GC/TiC presents a typical voltammogram with capacitive behavior, similar to that observed in acid media. In contrast, polymer film in GC/TiC/PolyPPD and GC/TiC/TiC + TiO<sub>2</sub>@PolyPPD electrodes presents the electroactive behavior of the PolyPPD with the presence of the redox processes at around 0.4 V. Moreover, cyclic voltammogram of GC/TiC/PolyPPD electrode tends to present a more resistive behavior, observed with a slightly tilted voltammogram, in comparison with the composite GC/TiC/TiC + TiO<sub>2</sub>@PolyPPD, in which TiC and TiO<sub>2</sub> nanoparticles are improving the conductivity of the electrode material.

Electrochemical activity toward AA electrooxidation was investigated in the different electrode materials employing different concentrations of AA as can be observed in Fig. 8. Electrodes modified with the PolyPPD film show an oxidation current at potentials up to 0.78 V (onset potential) when the AA concentration is higher than 0.3 mM (see Fig. 8A and B), as consequence of the electrooxidation of the AA. In contrast, AA oxidation in GC/TiC electrode shows an onset and peak potential of AA at around 0.55 and 0.66 V (see Fig. S7A and B) respectively, which are similar to the values reported in noble metal nanoparticles and carbon-based materials [12,16]; demonstrating that presence of the PolyPPD film produces a lower electrochemical activity against AA oxidation. Indeed, GC/TiC shows that an oxidation current when the concentration of ascorbic acid is only 1  $\mu\text{M}$ , suggesting a high sensitivity towards AA oxidation [48]. However, when the PolyPPD is present in the electrode, this oxidation peak is overlapped with the redox processes associated with PolyPPD, doing more difficult the observation of the AA oxidation (see Fig. 8A inset). Once, TiC and TiO<sub>2</sub> nanoparticles are incorporated into the polymer, well-defined electrochemical oxidation of the AA at 0.63 V is observed, as a result of the uncoated and more exposed nanoparticles in the polymer matrix. However, the chronoamperometric profile demonstrates that the current contribution of AA oxidation is only important at a concentration up to 50  $\mu\text{M}$  (limit of quantification-LOQ) in the GC/TiC/TiC + TiO<sub>2</sub>@PolyPPD composite electrode; which is considerably lower than the observed for GC/TiC electrode.

Electrooxidation of UA in the GC/TiC/PolyPPD and GC/TiC/TiC + TiO<sub>2</sub>@PolyPPD electrodes can be observed in Fig. 9. The GC/TiC electrode shows the irreversible oxidation wave of urate in solution when the concentration is up to 2  $\mu\text{M}$  at an onset potential of 0.86 V (See Fig. S12C), which is in agreement with the additional contribution in the oxidation currents in the chronoamperometry profiles after the continuous addition of UA (inset Fig. S12D). In contrast, electrodes modified with only PolyPPD does not present electrocatalytic activity towards UA oxidation neither in cyclic voltammetry nor

chronoamperometry, even at high concentration levels, demonstrating that only the PolyPPD does not catalyze the oxidation of the urate. Furthermore, the slight decrease in the voltammetric charge of the reduction process at 0.25 V, as well as, the decrease in the double layer contribution is observed in the cyclic voltammograms.

The presence of the TiC and TiO<sub>2</sub> into the polymer in composite electrode material provides catalytic activity towards uric acid oxidation at an onset potential of 0.88 V, close to the value of pristine GC/TiC electrodes. However, current contribution at higher positive potentials is observed in the composite electrodes when the concentration of UA is 10  $\mu\text{M}$  in solution (See Fig. 9D). Even though the formation of PolyPPD causes a partial covering of the catalytic active phase for UA (TiC); electrocatalytic activity can be modulated in the composite material to obtain more activity for UA than AA. Therefore, detection and quantification of UA can be selectively performed without interference and overlapping of the AA oxidation.

Interestingly, the low electrochemical activity towards ascorbic acid of GC/TiC/TiC + TiO<sub>2</sub>@PolyPPD electrode at concentrations below the normal values in physiological fluids (blood: 30–90  $\mu\text{M}$  [49], perspiration: 0.11–36  $\mu\text{M}$  [50] and urine: 132  $\mu\text{M}$  [48]) can be advantageous for selective determination of UA with no interference of this species in this kind of electrodes. Proof of this concept can be observed in cyclic voltammetry for GC/TiC/TiC + TiO<sub>2</sub>@PolyPPD (see Fig. S8 in supporting information), in which the contribution in current density of uric acid at 1.0 V has not been affected by the ascorbic acid into the electrolyte, assuming concentration ranges of urine samples after the proper dilution into the PBS solution.

Comparison of the calibration curves for AA and UA in the composite electrode materials in Fig. 10. For the AA oxidation, the GC/TiC/TiC + TiO<sub>2</sub>@PolyPPD electrode shows a lower LOD than the GC/TiC/PolyPPD electrode, but a non-important improvement in the sensitivity is observed (see Fig. 10A and Table 2). In the case of UA, the quantification is only possible in the GC/TiC/TiC + TiO<sub>2</sub>@PolyPPD electrode, showing a LOD of 10  $\mu\text{M}$  and similar sensitivity to AA.

Comparative of the most relevant analytical parameters towards AA and UA detection obtained for this works with other previous electrode platforms reported in literature are summarized in Table S1. The proposed composite electrode material of GC/TiC/TiC + TiO<sub>2</sub>@PolyPPD, prepared only in one step of synthesis, shows comparable performance with a wide detection range of detection for uric acid than other electrode platforms.

## 4. Conclusions

Synthesis of stable composite materials based on TiC and TiO<sub>2</sub> nanoparticles with electrodeposited poly(*N*-phenyl-*o*-phenylenediamine) film onto glassy carbon electrodes was achieved by cyclic voltammetry in a single step. Depending on the electrode material employed for the synthesis of the composite material the stability, the growth of the poly(*N*-phenyl-*o*-phenylenediamine) and electroactivity are affected; being GC/TiC the most suitable material for the synthesis of the composite material. Electrooxidation of *N*-phenyl-*o*-phenylenediamine generates the formation of oxidation products that give place to the growing of a polymer layer onto the TiC electrode; which entraps the TiC and TiO<sub>2</sub> nanoparticles into the polymer during electropolymerization. Interestingly, composite electrode GC/TiC/TiC + TiO<sub>2</sub>@PolyPPD shows more catalytic activity to uric acid oxida-

tion even in presence of ascorbic acid in solution, as a result of its low detection limit. In this sense, the proposed electrode material based on a composite of TiC, TiO<sub>2</sub>, and PolyPPD offers an interesting route for the development of an electrochemical sensor for detection of uric acid and quantification without the interference of ascorbic acid.

### CRedit authorship contribution statement

**M. Zenasni:** Conceptualization, Methodology, Investigation, Writing - original draft. **A. Quintero-Jaime:** Conceptualization, Methodology, Investigation, Writing - original draft. **D. Salinas-Torres:** Conceptualization, Methodology, Supervision, Writing - review & editing. **A. Benyoucef:** Conceptualization, Supervision, Funding acquisition. **E. Morallón:** Conceptualization, Methodology, Project administration, Supervision, Writing - review & editing, Funding acquisition.

### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

### Acknowledgements

The authors wish to acknowledge the directorate General of Scientific Research and Technological Development (DGRSDT) (Algeria). Financial support from the Generalitat Valenciana (Prometeo2018/87) is gratefully acknowledged. D.S.T thanks MICINN for the “Juan de la Cierva” contract (IJC1-2016-27636).

### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115481>.

### References

- R. El Ridi, H. Tallima, Physiological functions and pathogenic potential of uric acid: a review, *J. Adv. Res.* 8 (2017) 487–493.
- B. Yildiz, A. Sahin, N. Aladag, M. Yildiz, Association of endogenous melatonin with uric acid and traditional cardiovascular risk factors in healthy young male, *Adv. Clin. Exp. Med.* 24 (2015) 233–237.
- I.D.P. Wootton, H. Freeman, E.J. King, *Microanalysis in Medical Biochemistry*, sixth ed., Edinburg, New York, 1982.
- W.G. Barr, Chapter 165: uric acid, in: H. Kenneth Walker, W. Dallas Hall, J. Willis Hurts (Eds.), *Clinical Methods: The History, Physical and Laboratory Examinations*, third ed., Butterworths, Boston, 1990.
- S.K. Cunningham, T.V. Keaveny, A two-stage enzymatic method for determination of uric acid and hypoxanthine/xanthine, *Clin. Chim. Acta* 86 (1978) 217–221.
- A.F. Quintero-Jaime, J. Quílez-Bermejo, D. Cazorla-Amorós, E. Morallón, Metal free electrochemical glucose biosensor based on N-doped porous carbon material, *Electrochim. Acta* (2021) 137434.
- A. Abellán-Llobregat, I. Jeerapan, A. Bandothkar, L. Vidal, A. Canals, J. Wang, E. Morallón, A stretchable and screen-printed electrochemical sensor for glucose determination in human perspiration, *Biosens. Bioelectron.* 91 (2017) 885–891.
- N. Hernández-Ibáñez, L. García-Cruz, V. Montiel, C.W. Foster, C.E. Banks, J. Iniesta, Electrochemical lactate biosensor based upon chitosan/carbon nanotubes modified screen-printed graphite electrodes for the determination of lactate in embryonic cell cultures, *Biosens. Bioelectron.* 77 (2016) 1168–1174.
- A.J. Bandothkar, J. Wang, Non-invasive wearable electrochemical sensors: a review, *Trends Biotechnol.* 32 (2014) 363–371.
- Q. Guo, T. Wu, L. Liu, H. Hou, S. Chen, L. Wang, Flexible and conductive titanium carbide-carbon nanofibers for the simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid, *J. Mater. Chem. B* 6 (2018) 4610–4617.
- X. Huang, W. Shi, J. Li, N. Bao, C. Yu, H. Gu, Determination of salivary uric acid by using poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and graphene oxide in a disposable paper-based analytical device, *Anal. Chim. Acta* 1103 (2020) 75–83.
- A. Abellán-Llobregat, L. Vidal, R. Rodríguez-Amaro, A. Canals, E. Morallón, Evaluation of herringbone carbon nanotubes-modified electrodes for the simultaneous determination of ascorbic acid and uric acid, *Electrochim. Acta* 285 (2018) 284–291.
- W. Cai, T. Lai, H. Du, J. Ye, Electrochemical determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid based on an exfoliated graphite paper electrode: a high performance flexible sensor, *Sens. Actuators B: Chem.* 193 (2014) 492–500.
- P. Gai, H. Zhang, Y. Zhang, W. Liu, G. Zhu, X. Zhang, J. Chen, Simultaneous electrochemical detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid based on nitrogen doped porous carbon nanopolyhedra, *J. Mater. Chem. B* 1 (2013) 2742–2749.
- A. Abellán-Llobregat, C. González-Gaitán, L. Vidal, A. Canals, E. Morallón, Portable electrochemical sensor based on 4-aminobenzoic acid-functionalized herringbone carbon nanotubes for the determination of ascorbic acid and uric acid in human fluids, *Biosens. Bioelectron.* 109 (2018) 123–131.
- A. Abellán-Llobregat, L. Vidal, R. Rodríguez-Amaro, Á. Berenguer-Murcia, A. Canals, E. Morallón, Au-IDA microelectrodes modified with Au-doped graphene oxide for the simultaneous determination of uric acid and ascorbic acid in urine samples, *Electrochim. Acta* 227 (2017) 275–284.
- A. Abellán-Llobregat, M. Ayán-Varela, L. Vidal, J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Canals, E. Morallón, Flavin mononucleotide-exfoliated graphene flakes as electrodes for the electrochemical determination of uric acid in the presence of ascorbic acid, *J. Electroanal. Chem.* 783 (2016) 41–48.
- T. Iranmanesh, M.M. Foroughi, S. Jahani, M. Shahidi Zandi, H. Hassani Nadiki, Green and facile microwave solvent-free synthesis of CeO<sub>2</sub> nanoparticle-decorated CNTs as a quadruplet electrochemical platform for ultrasensitive and simultaneous detection of ascorbic acid, dopamine, uric acid and acetaminophen, *Talanta* 207 (2020) 120318.
- X. Zhang, Y.-C. Zhang, L.-X. Ma, One-pot facile fabrication of graphene-zinc oxide composite and its enhanced sensitivity for simultaneous electrochemical detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid, *Sens. Actuators B: Chem.* 227 (2016) 488–496.
- P.R. Roy, T. Okajima, T. Ohsaka, Simultaneous electrochemical detection of uric acid and ascorbic acid at a poly(N,N-dimethylaniline) film-coated GC electrode, *J. Electroanal. Chem.* 561 (2004) 75–82.
- S.A. Rasaki, B. Zhang, K. Anbalgam, T. Thomas, M. Yang, Synthesis and application of nano-structured metal nitrides and carbides: a review, *Prog. Solid State Chem.* 50 (2018) 1–15.
- H.-J. Liu, J. Wang, C.-X. Wang, Y.-Y. Xia, Ordered hierarchical mesoporous/microporous carbon derived from mesoporous titanium-carbide/carbon composites and its electrochemical performance in supercapacitor, *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 1101–1108.
- S.Y. Son, J. Hur, K.H. Kim, H.B. Son, S.G. Lee, I.T. Kim, SnTe-TiC-C composites as high-performance anodes for Li-ion batteries, *J. Power Sources* 365 (2017) 372–379.
- S. Thanjam, M.F. Philips, S. Komathi, P. Manisankar, C. Sivakumar, A. Gopalan, K.-P. Lee, Course of poly(4-aminodiphenylamine)/Ag nanocomposite formation through UV-vis spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 79 (2011) 1256–1266.
- M. El Rhazi, S. Majid, M. Elbasri, F.E. Salih, L. Oularbi, K. Lafdi, Recent progress in nanocomposites based on conducting polymer: application as electrochemical sensors, *Int. Nano Lett.* 8 (2018) 79–99.
- S.P. Selvam, M. Hansa, K. Yun, Simultaneous differential pulse voltammetric detection of uric acid and melatonin based on a self-assembled Au nanoparticle-MoS<sub>2</sub> nanoflake sensing platform, *Sens. Actuators B: Chem.* 307 (2020) 127683.
- H. Xu, J. Tang, Y. Chen, J. Liu, J. Pu, Q.i. Li, Zn<sup>2+</sup>-doped polyaniline/graphene oxide as electrode material for electrochemical supercapacitors, *J. Electron. Mater.* 46 (2017) 6150–6157.
- S. Sarkar, E. Guibal, F. Quignard, A.K. SenGupta, Polymer-supported metals and metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and applications, *J. Nanopart. Res.* 14 (2012) 715.
- Q. Dong, M. Huang, C. Guo, G. Yu, M. Wu, Functionalized titanium carbide as novel catalyst support for Pd catalyzed electrochemical reaction, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 3206–3214.
- V. Kiran, K.L. Nagashree, S. Sampath, Synergistic electrochemical activity of titanium carbide and carbon towards fuel cell reactions, *RSC Adv.* 4 (2014) 12057.
- G. Zeb, P. Viel, S. Palacin, X.T. Le, On the chemical grafting of titanium nitride by diazonium chemistry, *RSC Adv.* 5 (2015) 50298–50305.
- A.F. Quintero-Jaime, D. Cazorla-Amorós, E. Morallón, Electrochemical functionalization of single wall carbon nanotubes with phosphorus and nitrogen species, *Electrochim. Acta* 340 (2020) 135935.
- I. Radja, H. Djelad, E. Morallón, A. Benyoucef, Characterization and electrochemical properties of conducting nanocomposites synthesized from p-anisidine and aniline with titanium carbide by chemical oxidative method, *Synth. Met.* 202 (2015) 25–32.
- M.A. Cotarelo, F. Huerta, C. Quijada, R. Mallavia, J.L. Va'zquez, Synthesis and characterization of electroactive films deposited from aniline dimers, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) D114.
- B. Martínez-Sánchez, A.F. Quintero-Jaime, F. Huerta, D. Cazorla-Amorós, E. Morallón, Synthesis of phosphorus-containing polyanilines by electrochemical copolymerization, *Polym.* 12 (2020) 1029.
- A. Bard, L. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamental and Applications*, second ed., John Wiley & Sons Ltd, Austin, 2000.
- M. Zenasni, A. Quintero-Jaime, A. Benyoucef, A. Benghalem, Synthesis and characterization of polymer/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> composites based on poly(2-aminodiphenylamine), *Polym. Compos.* 42 (2020) 1064–1074.
- M. Khoshroo, A.A. Rostami, Characterization of the organic molecules deposited at gold surface by the electrochemical reaction of diazonium salts, *J. Electroanal. Chem.* 647 (2010) 117–122.



- [39] M.A. Cotarelo, F. Huerta, R. Mallavia, E. Morallón, J.L. Vázquez, On the polymerization of 2-aminodiphenylamine: an electrochemical and spectroscopic study, *Synth. Met.* 156 (2006) 51–57.
- [40] J. He, N.W. Duffy, J.M. Pringle, Y.-B. Cheng, Conducting polymer and titanium carbide-based nanocomposites as efficient counter electrodes for dye-sensitized solar cells, *Electrochim. Acta* 105 (2013) 275–281.
- [41] M. Probst, R. Holze, A systematic spectroelectrochemical investigation of alkyl-substituted anilines and their polymers, *Macromol. Chem. Phys.* 198 (1997) 1499–1509.
- [42] M.R. Nateghi, M. Zahedi, M.H. Mosslemin, S. Hashemian, S. Behzad, A. Minnai, Autoacceleration/degradation of electrochemical polymerization of substituted anilines, *Polymer* 46 (2005) 11476–11483.
- [43] A. Benyoucef, F. Huerta, M.I. Ferrahi, E. Morallon, Voltammetric and in situ FT-IRS study of the electropolymerization of o-aminobenzoic acid at gold and graphite carbon electrodes: influence of pH on the electrochemical behaviour of polymer films, *J. Electroanal. Chem.* 624 (2008) 245–250.
- [44] J. Quílez-Bermejo, A. Ghisolfi, D. Grau-Marín, E. San-Fabián, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, Post-synthetic efficient functionalization of polyaniline with phosphorus-containing groups. Effect of phosphorus on electrochemical properties, *Eur. Polym. J.* 119 (2019) 272–280.
- [45] J. Yu, H. Yu, J. Gao, L. Zhou, A. Ding, X. Gao, H. Huang, S. Gao, A. Shah, X. Dong, X. Quan, Synthesis and electrochemical activities of TiC/C core-shell nanocrystals, *J. Alloys Compd.* 693 (2017) 500–509.
- [46] J. Halim, K.M. Cook, M. Naguib, P. Eklund, Y. Gogotsi, J. Rosen, M.W. Barsoum, X-ray photoelectron spectroscopy of select multi-layered transition metal carbides (MXenes), *Appl. Surf. Sci.* 362 (2016) 406–417.
- [47] S.J. Stott, R.J. Mortimer, S.E. Dann, M. Oyama, F. Marken, Electrochemical properties of core-shell TiC-TiO<sub>2</sub> nanoparticle films immobilized at ITO electrode surfaces, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 5437–5443.
- [48] D.S. Goldstein, G. Eisenhofer, I.J. Kopin, Sources and significance of plasma levels of catechols and their metabolites in humans, *J. Pharmacol. Exp. Ther.* 305 (2003). 800LP–811LP.
- [49] A. Aditi, D.Y. Graham, Vitamin C, gastritis, and gastric disease: a historical review and update, *Dig. Dis. Sci.* 57 (2012) 2504–2515.
- [50] K. Hashizume, A. Yamatodani, T. Ogihara, Free and total dopamine in human plasma: effects of posture, age and some pathophysiological conditions, *Hypertens. Res.* 18 (Suppl. 1) (1995) S205–S207.

## Résumé :

Le présent travail consiste à développer et caractériser de nouveaux nanocomposites hybrides à base de polymères conducteurs renforcés par des nanoparticules inorganiques. Les nanocomposites objets de cette étude ont été élaborés par différentes méthodes. Dans une première approche, des matériaux hybrides polymère/ $V_2O_5$  ont été synthétisés par polymérisation chimique oxydative in-situ de l'aniline (ANI) et/ou de l'*N*-phényl-*o*-phénylènediamine (PPD) en présence de nanoparticules de pentoxyde de vanadium ( $V_2O_5$ ). Une autre méthodologie de synthèse a été développée pour obtenir des matériaux composites électroactifs à base de carbure de titane (TiC) et de dioxyde de titane ( $TiO_2$ ) piégés par voie électrochimique dans une matrice polymère de poly(*N*-phényl-*o*-phénylènediamine). Les différentes techniques de caractérisations physico-chimiques et électrochimiques utilisées ont montré que la présence des nanoparticules piégées dans la matrice polymère a permis d'améliorer la conductivité, la cinétique de transfert d'électrons et l'activité électrochimique. Les résultats de l'étude du comportement électrochimique des nanocomposites, obtenus par synthèse électrochimique, vis-à-vis de l'électrooxydation des acides ascorbique (AA) et urique (AU), ont démontré que l'oxydation électrochimique de l'acide urique n'a pas été affectée par la présence d'acide ascorbique en solution, ce qui offre une voie intéressante pour le développement d'un capteur électrochimique pour la détection non invasive de l'acide urique et sa quantification sans l'interférence de l'acide ascorbique.

**Mots clés :** Nanocomposites hybrides, nanoparticules, polymérisation, Aniline, *N*-phényl-*o*-phénylènediamine, électropolymérisation, oxyde de vanadium (V), carbure de titane, dioxyde de titane, électrooxydation, Acide urique, acide ascorbique.

## Abstract:

The present work consists in developing and characterizing new hybrid nanocomposites based on conductive polymers reinforced with inorganic nanoparticles. The nanocomposites which are the object of this study have been developed by different methods. In a first approach, polymer/ $V_2O_5$  hybrid materials were synthesized by in-situ oxidative chemical polymerization of aniline (ANI) and/or *N*-phenyl-*o*-phenylenediamine (PPD) in the presence of vanadium pentoxide ( $V_2O_5$ ) nanoparticles. Another synthesis methodology was developed to obtain electroactive composite materials based on titanium carbide (TiC) and titanium dioxide ( $TiO_2$ ) electrochemically entrapped in a poly(*N*-phenyl-*o*-phenylenediamine) polymer matrix. The different physicochemical and electrochemical characterization techniques used showed that the presence of the nanoparticles trapped in the polymer matrix improved the conductivity, the electron transfer kinetics and the electrochemical activity. The results of the study of the electrochemical behavior of the nanocomposites, obtained by electrochemical synthesis, towards the electrooxidation of ascorbic (AA) and uric (UA) acids, demonstrated that the electrochemical oxidation of uric acid was not affected by the presence of ascorbic acid in solution, which offers an interesting pathway for the development of an electrochemical sensor for the non-invasive detection of uric acid and its quantification without the interference of ascorbic acid.

**Keywords:** hybrid nanocomposites, nanoparticles, polymerization, Aniline, *N*-phenyl-*o*-phenylenediamine, electropolymerization, vanadium (V) oxide, titanium carbide, titanium dioxide, electrooxidation, uric acid, ascorbic acid.

## المخلص:

يشتمل العمل الحالي على تطوير وتحديد خصائص مركبات نانوية هجينة جديدة قائمة على البوليمرات الموصلة والمدعومة بجسيمات نانوية غير عضوية. تم تطوير المركبات النانوية في هذه الدراسة بطرق مختلفة. في النهج الأول، تم تخليق المواد الهجينة بوليمر/ $V_2O_5$  بواسطة البلمرة الكيميائية المؤكسدة في الموقع للأنيلين (ANI) و/أو *N*-phenyl-*o*-phenylenediamine (PPD) في وجود جزيئات نانوية من أكسيد الفاناديوم ( $V_2O_5$ ). كما تم تطوير منهجية تخليقية أخرى للحصول على مواد مركبة ذات نشاط كهربائي استنادا على كربيد التيتانيوم (TiC) وثاني أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ) المحصورة كهروكيميائيا في مصفوفة بوليمر (polyPPD). وأظهرت تقنيات تحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية والكهروكيميائية المختلفة المستخدمة أن وجود الجسيمات النانوية المحصورة في مصفوفة البوليمر أدى إلى تحسين القدرة على التوصيل ونقل الإلكترون والنشاط الكهروكيميائي. وقد أظهرت نتائج السلوك الكهروكيميائي للمركبات النانوية، التي تم الحصول عليها بالتخليق الكهروكيميائي، فيما يتعلق بالأكسدة الكهروكيميائية لأحماض الأسكوربيك (AA) و اليوريك (AU) أن الأكسدة الكهروكيميائية لحمض اليوريك لم تتأثر بوجود حمض الأسكوربيك في المحلول، الذي يوفر مسارا مثيرا للاهتمام لتطوير مستشعر كهروكيميائي للكشف عن حمض اليوريك وتحديد الكمي دون تدخل حمض الأسكوربيك.

**الكلمات الأساسية :** المركبات النانوية الهجينة، الجزيئات النانوية، البلمرة، الأنيلين، *N*-phenyl-*o*-phenylenediamine، البلمرة الكهربائية، أكسيد الفاناديوم (V)، كربيد التيتانيوم، ثاني أكسيد التيتانيوم، الأكسدة الكهربائية، حمض اليوريك، حمض الأسكوربيك.

