

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 اسطمبولي

معسكر

Faculté des Sciences Exactes

Département de Chimie

Laboratoire de Chimie Organique, Macromoléculaire et des Matériaux (LCOMM)

## THESE de DOCTORAT 3<sup>ème</sup> cycle

Spécialité : Chimie

Option : Matériaux

Intitulée

Synthèse et caractérisation de matériaux hybrides conducteurs à base des dérivés des hétérocycles conjugués.

*Présentée par* : ALOUCHE Boualem

Le 27/11/2022

Devant le jury :

Président	BENKOUIDER Ali Mustapha	Professeur	Université de Mascara
Examineur	BELFEDAL Abdelkader	Professeur	Université de Mascara
Examineur	BASSAID Salah	Professeur	Université de Tiaret
Encadreur	YAHIAOUI Ahmed	Professeur	Université de Mascara
Co-Encadreur	DEHBI Abdelkader	Professeur	Université de Tiaret

Année Universitaire : 2022-2023

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

«قَالُوا سُبْحَانَكَ لَا عِلْمَ لَنَا إِلَّا مَا عَلَّمْتَنَا إِنَّكَ

أَنْتَ الْعَلِيمُ الْحَكِيمُ» البقرة (32)

صدقَ اللهُ العَظِيم

# REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé sous la direction du Professeur Ahmed YAHIAOUI et le Professeur Abdelkader DEHBI au Laboratoire de Chimie Organique Macromoléculaire et des Matériaux (L.C.O.M.M) de l'Université Mustapha STAMBOULI à Mascara.

Avant tout, je tiens à exprimer ma gratitude à mon conseiller, le professeur Ahmed Yahiaoui. J'ai été honoré d'être son étudiant en doctorat. Je lui suis très reconnaissant pour toutes ses contributions en termes de temps, d'idées et de financement qui ont fait de mon expérience de doctorat une expérience très productive.

Monsieur Abdelkader DEHBI, Professeur à l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret, est mon co-superviseur pour ce travail de recherche. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour l'encadrement de cette thèse. Je le remercie chaleureusement de m'avoir fait bénéficier de son expérience et de ses compétences scientifiques.

Je tiens à remercier le professeur Mme Aicha HACHEMAOUI directrice du laboratoire de chimie organique macromoléculaire et des matériaux LCOMM pour son aide précieuse dans la réalisation de nombreux montages expérimentaux.

Les membres du LCOMM ont contribué positivement à ma vie personnelle et professionnelle à l'université de Mascara.

Je suis infiniment reconnaissant au Professeur Ali Mustapha BENKOUIDER, chercheur à l'Université Mustapha Stambouli de Mascara, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider mon jury de thèse.

Je tiens à remercier les membres de mon jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail :

- ❖ Monsieur BASSAID Salah, Professeur -Université Ibn Khaldoun de Tiaret.
- ❖ Monsieur BELFEDAL Abdelkader, Professeur -Université Mustapha Stambouli de Mascara.

Je tiens également à remercier les membres des équipes scientifiques et pédagogiques du laboratoire génie physique de l'université de Tiaret.

Enfin, je tiens également à remercier ma famille pour son aide et son soutien.

# *Dédicace*

**Je dédie cette thèse**

**à mes parents, ma femme qui ont fait de moi  
ce que je suis,**

---

# ***T**ABLE DE MATIERE*

---

Table de matière .....	i
Liste d'abréviation.....	vi
Liste des figures .....	viii
Liste des tableaux .....	xiii
Introduction générale.....	1
Références bibliographiques .....	5

**Chapitre I. Synthèse bibliographique des matériaux [7-75]**

1	Introduction.....	7
2	Les polymères conducteurs.....	8
2.1	Les différents types de polymères conducteurs .....	9
2.1.1	Les polymères conducteurs extrinsèques .....	9
2.1.2	Les polymères conducteurs ioniques.....	10
2.1.3	Les polymères conducteurs intrinsèques .....	10
2.2	Structure des polymères conducteurs .....	11
2.3	Dopage des polymères conducteurs.....	11
2.4	Les porteurs de charges dans les PCs .....	13
2.5	Synthèse des polymères conducteurs.....	15
2.5.1	Méthode chimique.....	15
2.5.2	Méthode électrochimique .....	16
2.5.3	Méthode photochimique.....	18
2.6	Domaine d'applications des polymères conducteurs.....	19
3	Le polypyrrole (PPy).....	20
3.1	Historique sur le pyrrole .....	20
3.2	Une brève introduction au polypyrrole.....	20
3.3	Les propriétés électriques et les porteurs de charges de polypyrrole .....	21
3.4	Synthèse du polypyrrole .....	23
3.4.1	Synthèse électrochimique.....	24
3.4.2	Synthèse chimique.....	25
3.5	Solubilité de polypyrrole .....	26
3.6	Applications de polypyrrole .....	26
4	Le poly(N-méthyl pyrrole).....	27
5	Les charge inorganiques (nanoparticules).....	29
5.1	Les nanomatériaux.....	29

---

5.1.1	Approches de synthèse des nanomatériaux .....	30
5.1.2	Applications des nanomatériaux .....	30
5.1.3	Les semi-conducteurs .....	31
5.2	Les oxydes métalliques.....	32
5.2.1	Dopage dans les oxydes métalliques .....	33
5.2.2	Synthèse des oxydes métalliques .....	34
5.2.2.1	La méthode Sol-Gel.....	34
5.2.3	Applications des oxydes métalliques .....	35
5.2.3.1	Applications de la photocatalyse .....	35
5.2.3.2	Application de la photovoltaïque.....	35
5.3	La cobaltite de zinc ( $ZnCo_2O_4$ ).....	36
5.3.1	Propriétés de cobaltite de zinc ZCO.....	37
5.3.1.1	Propriétés structurales et électriques .....	37
5.3.1.2	Propriétés électroniques.....	38
5.3.1.3	Propriétés optiques .....	39
5.3.1.4	Propriétés magnétiques.....	39
5.3.2	Domaines d'applications des cobaltites de zinc ( $ZnCo_2O_4$ ).....	41
5.4	L'oxyde d'étain ( $SnO_2$ ) .....	41
5.4.1	Propriétés d'oxyde d'étain ( $SnO_2$ ) .....	42
5.4.1.1	Propriétés structurales.....	42
5.4.1.2	Propriétés électriques et dopage .....	44
5.4.1.3	Propriétés électroniques.....	45
5.4.1.4	Propriétés optiques .....	46
5.4.2	Domaines d'applications D'oxyde d'étain ( $SnO_2$ ).....	47
6	Les nanocomposites hybrides .....	48
6.1	Méthodes de synthèse des nanocomposites hybrides .....	49
6.1.1	Traitement par fusion .....	49
6.1.2	Préparation par mélange.....	49
6.1.3	Technologie du latex .....	50
6.1.4	In-situ polymérisation oxydative chimique.....	50
6.1.5	Ex-situ polymérisation oxydative chimique.....	51
6.2	Transfert de charge dans les nanocomposites hybrides.....	53
6.3	Applications des composites hybrides.....	53

---

6.3.1	Application des hybrides à base de photocatalyseur .....	53
6.3.2	Application des composites hybrides pour les supercondensateurs .....	56
6.3.3	Application d'hybride (PPy/SnO <sub>2</sub> ) dans les capteurs de gaz .....	57
7	Conclusions.....	58
8	Références bibliographiques.....	59

**Chapitre II. Matériels et Méthodes [76-101]**

1	Introduction.....	76
2	Synthèse des matériaux.....	77
2.1	Produits chimiques .....	77
2.2	Synthèse des polymères.....	78
2.3	Synthèse des charges .....	79
2.4	Synthèse des nanocomposites hybrides.....	80
3	Techniques de caractérisations.....	82
3.1	Diffraction des rayons X (DRX).....	82
3.1.1	Principe de DRX .....	83
3.1.2	Calcul de la taille des particules (D) .....	84
3.1.3	Applications .....	85
3.2	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) .....	86
3.2.1	Principe de IRTF .....	86
3.2.2	RTA-IRTF.....	87
3.2.3	Applications .....	88
3.3	Spectroscopie d'absorption moléculaire ultraviolet-visible.....	89
3.3.1	Théorie et principe de la spectroscopie UV-visible .....	89
3.3.2	Calcul de l'énergie de gap (E <sub>g</sub> ).....	92
3.4	Analyse thermogravimétrique (ATG).....	93
3.4.1	Types de thermogravimétrie ATG .....	93
3.4.1.1	ATG dynamique .....	93
3.4.1.2	ATG isotherme .....	93
3.4.1.3	ATG quasi-statique.....	93
3.4.2	Instrumentation.....	93
3.4.2.1	Microbalance .....	93
3.4.2.2	Un échantillonneur automatique.....	94

---

3.4.2.3	Thermocouple .....	94
3.4.2.4	Four.....	94
3.4.2.5	Programmateur de température.....	94
3.4.2.6	Système d'enregistrement .....	94
3.4.3	Applications .....	95
3.5	Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	95
3.5.1	Principe de MEB .....	96
3.5.2	Applications .....	97
3.6	Spectrométrie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX).....	97
3.6.1	Principe de l'EDX .....	98
3.6.2	Applications typiques [16] .....	98
4	Références bibliographiques .....	99

*Chapitre III. Synthèse et caractérisation de polymère/ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [102-124]*

1	Introduction.....	102
2	Caractérisation des matériaux polymère-ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	104
2.1	Rendements massiques .....	104
2.2	Diffraction des rayons X.....	105
2.3	Analyse par spectroscopie infrarouge IRTF .....	109
2.4	Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) .....	113
2.5	Analyse par Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX).....	116
2.6	Solubilité des matériaux hybrides.....	117
2.7	Analyse par spectroscopie UV-Visible.....	118
3	Références bibliographiques .....	122

*Chapitre IV. Synthèse et caractérisation de polymère/SnO<sub>2</sub> [125-137]*

1	Introduction.....	125
2	Caractérisation des matériaux polymère-SnO <sub>2</sub> .....	126
2.1	Rendements massiques .....	126
2.2	Diffraction des rayons X.....	126
2.2.1	Calcul de la taille des particules (D) .....	128
2.3	Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	129
2.4	Analyse par spectroscopie UV-Visible.....	132

---

2.4.1	Bande interdite optique (Eg) .....	133
2.5	Analyse par thermogravimétrie ATG .....	134
3	Références bibliographiques .....	136

Chapitre V. Évaluation de l'activité photocatalytique des matériaux [138-164]

1	Introduction.....	138
2	L'adsorption.....	139
2.1	Les types d'adsorption.....	139
2.2	L'adsorbat (Bleu de Méthylène).....	140
3	La photocatalyse .....	141
3.1	Principe de la photocatalyse .....	141
3.1.1	Production de paires-électron / lacune positive.....	141
4	Matériels et méthodes analytiques .....	143
4.1	Spectre d'absorption de Bleu de Méthylène (BM).....	143
4.2	Etablissement de la courbe d'étalonnage :.....	144
4.3	Description du réacteur photocatalytique .....	145
5	L'effet des différents paramètres sur l'activité photocatalytique.....	146
5.1	Effet de la quantité de catalyseur.....	146
5.2	Effet de PH .....	147
5.2.1	Le PH de point de charge nulle (PH <sub>pcn</sub> ).....	149
5.3	Effet de temps .....	150
5.4	Effet des différents catalyseurs.....	151
6	Evaluation de l'activité des matériaux.....	152
7	Isotherme d'adsorption de colorant bleu de méthylène.....	156
7.1	Modélisation des isothermes d'adsorption .....	157
7.1.1	Application de modèle de Langmuir .....	157
7.1.2	Application de modèle de Freundlich .....	160
8	Références bibliographiques .....	163
	Conclusions générales .....	165
	Perspectives.....	167
	Résumé .....	168
	المخلص.....	168
	Abstract .....	169

## Liste d'abréviation

PCs	Polymères conducteurs
PCI	Polymères conducteurs intrinsèques
PCE	Polymères conducteurs extrinsèques
Py	Pyrrole
NMPy	N-Méthyl pyrrole
PPy	Polypyrrole
PNMPy	Poly (N-Méthyl pyrrole)
ZCO	Cobaltite de zinc
SnO <sub>2</sub>	Oxyde d'étain
EA	Affinité électronique
IE	Energie d'ionisation
OLED	Diodes électroluminescentes organiques
OSC	Cellules solaires organiques
OIHP	Pérovskite hybride organique-inorganique
PeLEDs	Diodes électroluminescentes en pérovskite
PeSCs	Cellules solaires en pérovskite
DSSC	Cellules solaires à colorant
EDLC	Condensateurs électriques à double couche
MBV	Maximum de la bande de valence
MBC	Minimum de la bande de conduction
TCO	Oxydes conducteurs transparents
HCl	Acide chlorhydrique
HNO <sub>3</sub>	Acide nitrique
APS	Persulfate d'ammonium
NH <sub>4</sub> OH	Ammoniaque
NaOH	Hydroxyde de sodium
H <sub>2</sub> O	Eau
DRX	Diffraction des Rayons X
IRTF-ATR	Infrarouge a Transformée de Fourier en mode ATR
UV-Vis	Ultraviolet visible

MEB	Microscopie Electronique à Balayage
EDX	Rayon-X à Energie Dispersive
ATG	Analyse thermogravimétrique
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Acide sulfurique
Eg	Energie de gap/Bande interdite
HOMO	L'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie
LUMO	L'orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie
T <sub>d</sub>	Tétraédrique
O <sub>h</sub>	Octaédrique
DMSO	Diméthyle Sulfoxide
NMP	N-Méthyle,2-pyrrolidone
THF	Tétrahydrofuran
K <sub>app</sub>	Constante de vitesse apparente
t <sub>1/2</sub>	Temps de demi vie
R <sup>2</sup>	Coefficient de corrélation
BM	Bleu de méthylène
PH <sub>pca</sub>	PH de point de charge nulle
Ce	Concentration à l'équilibre
Qe	Quantité adsorbée à l'équilibre
K <sub>L</sub>	Constante de Langmuir
Q <sub>m</sub>	Capacité d'adsorption maximale
R <sub>L</sub>	Paramètre d'équilibre
K <sub>F</sub>	Constante de Freundlich
1/n	Facteur d'hétérogénéité

## Liste des figures

**Figure 1.** Représentation schématique de la formation de nanocomposites.....1

### Chapitre I

**Figure I.1.** Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid, et Hideki Shirakawa : prix nobel de chimie 2000.....8

**Figure I.2.** Schéma simplifié d'un squelette conjugué : (liaison  $\sigma$  et  $\pi$  alternées).....9

**Figure I.3.** Structures typiques des polymères conducteurs.....9

**Figure I.4.** Exemples des polymères intrinsèques conducteurs  $\pi$ -conjugués.....10

**Figure I.5.** Structure de bande des orbitales  $\pi$  dans un polymère conducteur.....11

**Figure I.6.** Comparaison de la conductivité entre le CPs dopés et non dopés et les autres matériaux.....12

**Figure I.7.** Illustration schématique du dopage de type p (a) et du dopage de type n (b).....13

**Figure I.8.** Conception des changements structurels électroniques et chimiques du polyphénylène pendant a) l'oxydation (dopage p) et b) la réduction (dopage n).....14

**Figure I.9.** Structure aromatique (a) et quinoïdique (b) du polyphénylène.....15

**Figure I.10.** Théorie des bandes : polymère neutre, polaron, bipolaron, et bande bipolaron dans les polymères conducteurs.....15

**Figure I.11.** Processus généralisé de polymérisation chimique.....16

**Figure I.12.** Mécanisme de la polymérisation électrochimique du PCs aromatiques.....17

**Figure I.13.** Mécanisme de la polymérisation photochimique du CPs aromatiques.....18

**Figure I.14.** Applications des polymères conducteurs à l'électronique.....19

**Figure I.15.** Un réseau plan des monomères de pyrrole liés par des liaisons  $\alpha$ - $\alpha$  majoritaires et, dans une faible mesure, des liaisons  $\alpha$ - $\beta$  et  $\beta$ - $\beta$ .....21

**Figure I.16.** Structure aromatique (a) et quinoïdique (b) du polypyrrole.....21

**Figure I.17.** Structure neutre, polaron et bipolaron du polypyrrole.....22

**Figure I.18.** Bandes électroniques du polypyrrole (PPy) neutre, polaron, bipolaron, et bande bipolaron.....23

**Figure I.19.** Illustration schématique de la procédure de formation de PPy.....23

**Figure I.20.** Mécanisme de synthèse électrochimique du polypyrrole.....24

**Figure I.21.** Diagramme schématique de formation chimique du polypyrrole.....25

**Figure I.22.** (a) Différents domaine d'application de PPy; (b) Utilisation de PPy comme photocatalyseur.....26

<b>Figure I.23.</b> Structure chimique de NMPy monomère et poly(NMPy).....	28
<b>Figure I.24.</b> Structure chimique $\alpha$ - $\alpha$ et $\alpha$ - $\beta$ de poly(NMPy) dimère.....	28
<b>Figure I.25.</b> Schéma illustrant les dimensions relatives des nanoparticules avec des exemples de chaque catégorie.....	29
<b>Figure I.26.</b> Diagramme de synthèse des nanomatériaux.....	30
<b>Figure I.27.</b> Théorie des bandes dans différents types de matériaux en fonction de leur conductivité électrique.....	31
<b>Figure I.28.</b> Effet du dopage dans le silicium.....	33
<b>Figure I.29.</b> Schéma de principe du procédé sol-gel.....	35
<b>Figure I.30.</b> Différents domaines d'applications des OMs.....	36
<b>Figure I.31.</b> Structure cristalline typique du type spinelle.....	37
<b>Figure I.32.</b> Structure cristalline de cubique $ZnCo_2O_4$ .....	38
<b>Figure I.33.</b> (a) La densité totale (la ligne noire avec l'ombre grise) et la densité projetée d'états des atomes de Zn, Co et O. (b) Structure de bande, avec une couleur rouge indiquant les contributions de l'atome de Co. Les lignes bleues horizontales indiquent les positions énergétiques du MBV et du MBC.....	39
<b>Figure I.34.</b> Gauche : Modèle atomique de la cellule unitaire de $ZnCo_2O_4$ dans la structure cristalline de spinelle inverse.....	40
<b>Figure I.35.</b> Représentation schématique de l'ordre magnétique de l'ensemble de ZCO de spinelle inversé dans une cellule unitaire.....	41
<b>Figure I.36.</b> Applications des oxydes conducteurs transparents dans l'optoélectronique.....	42
<b>Figure I.37.</b> (a) Schéma de la cellule unitaire du $SnO_2$ de type rutile (b) Sous-réseau d'étain : symétrie tétragonale. (c) Sous-réseau d'oxygène : octaèdre (symétrie cubique).....	43
<b>Figure I.38.</b> Structures cristallines des polymorphes de $SnO_2$ .....	44
<b>Figure I.39.</b> La création des sites interstitiels d'étain et des vacances d'oxygènes dans la structure rutile de $SnO_2$ .....	45
<b>Figure I.40.</b> La structure de bande du $SnO_2$ obtenue à partir de calcul DFT.....	46
<b>Figure I.41.</b> (a) Spectre UV-vis de $SnO_2$ , (b) Détermination de gap optique de $SnO_2$ .....	46
<b>Figure I.42.</b> Application photocatalytique de $SnO_2$ pour la dégradation des polluants organiques.....	47
<b>Figure I.43.</b> Diagramme schématique du processus de mélange par fusion pour produire des composites hybrides.....	49
<b>Figure I.44.</b> Schéma illustratif de préparation par mélange des nanocomposites.....	49

<b>Figure I.45.</b> Représentation schématique du procédé Technologie du latex.....	50
<b>Figure I.46.</b> Synthèse de nanocomposites par la in-situ polymérisation oxydative chimique...	51
<b>Figure I.47.</b> La polymérisation ex-situ de polymère-OMs hybride.....	52
<b>Figure I.48.</b> Transfert de charge dans les composites hybrides.....	53
<b>Figure I.49.</b> Différentes sources de pollution de l'eau.....	54
<b>Figure I.50.</b> Les contaminants habituels qui existent dans les eaux usées.....	54
<b>Figure I.51.</b> Mécanisme photocatalytique dans les matériaux hybrides (poly (sulfure de phénylène)/TiO <sub>2</sub> ).....	55
<b>Figure I.52.</b> Aperçu des types et de la classification des supercondensateurs.....	56
<b>Figure I.53.</b> (a) Structure de capteur ; (b) Image du capteur de gaz flexible.....	57

## Chapitre II

<b>Figure II.1.</b> Synthèse de poly(Py-co-NMP) par la polymérisation chimique.....	79
<b>Figure II.2.</b> Processus de synthèse sol-gel de ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	80
<b>Figure II.3.</b> Montage de préparation du solution ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	80
<b>Figure II.4.</b> Processus de synthèse des nanocomposites (PPy-co-PNMPy) -ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	81
<b>Figure II.5.</b> Montage de préparation de solution polymère-charge.....	82
<b>Figure II.6.</b> Diffraction des rayons X par un cristal.....	83
<b>Figure II.7.</b> Illustration schématique de l'équipement d'un diffractomètre à rayons X.....	84
<b>Figure II.8.</b> Diffractomètre Rigaku MINIFLEX 600.....	84
<b>Figure II.9.</b> La détermination de la largeur à mi-hauteur (FWHM).....	85
<b>Figure II.10.</b> Types de vibrations moléculaires. Notez que + indique le mouvement de la page vers le lecteur et que - indique le mouvement du lecteur.....	87
<b>Figure II.11.</b> Représentation schématique d'un système ATR-FTIR.....	88
<b>Figure II.12.</b> Spectromètre FTIR-ATR.....	88
<b>Figure II.13.</b> Représentation schématique de phénomènes d'absorption et démission.....	90
<b>Figure II.14.</b> Transitions énergétiques entre les liaisons et les anti-liaisons.....	90
<b>Figure II.15.</b> Principe de la spectrophotométrie d'absorption moléculaire.....	91
<b>Figure II.16.</b> Schéma d'un spectrophotomètre UV-vis pour un instrument à double faisceau.....	91
<b>Figure II.17.</b> Spectrophotomètre SHIMADZU UV / VIS-1650PC.....	92
<b>Figure II.18.</b> Représentation schématique des composants de l'analyse thermo-gravimétrique ATG.....	94
<b>Figure II.19.</b> Instrument d'analyse ATG.....	95

<b>Figure II.20.</b> Principe de l'imagerie MEB.....	96
<b>Figure II.21.</b> Microscope électronique à balayage.....	97
<b>Figure II.22.</b> Phénomène de base de l'analyse EDX d'un atome.....	98

### Chapitre III

<b>Figure III.1.</b> Polymérisation chimique de polymères semi-conducteurs en présence de persulfate d'ammonium comme oxydant dans un milieu d'acide chlorhydrique.....	103
<b>Figure III.2.</b> La in situ polymérisation oxydative chimique du polymère-ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> et la création de nanocomposites hybrides.....	103
<b>Figure III.3.</b> Spectre DRX de poly(Py-co-NMPy) nanocomposite.....	105
<b>Figure III.4.</b> Spectre DRX de ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> pure, et de polymère-ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> nanocomposites.....	106
<b>Figure III.5.</b> Spectre FTIR de a) ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , b) PNMPy-ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , c) PPy- ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , et d) (PPy-co-PNMPy)- ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	111
<b>Figure III.6.</b> Prédiction d'interaction entre le (PPy-co-PNMPy) avec le ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	112
<b>Figure III.7.</b> Images MEB de la poudre ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> avec différents grossissements.....	113
<b>Figure III.8.</b> Images MEB de la poudre Poly(NMPy)-ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (a) 5000 X , (b) 20000X.....	114
<b>Figure III.9.</b> Images MEB de la poudre Poly(Py)-ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	115
<b>Figure III.10.</b> Images MEB de la poudre (PPy-co-PNMPy)-ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	115
<b>Figure III.11.</b> Spectre EDX de ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> et de Poly(Py-co-NMPy)-ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	116
<b>Figure III.12.</b> Images photographiques obtenues après dispersion des matériaux : PNMPy-ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (B), PPy-ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (C) et Poly(Py-co-NMPy)-ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (D) dans les solvants chloroforme, dichlorométhane, THF et NMP.....	117
<b>Figure III.13.</b> Spectre UV-Visible de ZCO dispersé dans l'éthanol.....	118
<b>Figure III.14.</b> Spectre UV-Visible de PNMPy et PNMPy/ZCO dispersé dans le chloroforme.....	119
<b>Figure III.15.</b> Valeurs des gap optiques des matériaux ZCO, PNMPy, et PNMPy-ZCO.....	120

### Chapitre IV

<b>Figure IV.1.</b> Diagrammes DRX des nanoparticules de SnO <sub>2</sub> pur, des nanocomposites Poly(Py)/SnO <sub>2</sub> , Poly(NMPy)/SnO <sub>2</sub> , Poly(Py-co-NMPy)/SnO <sub>2</sub> et Poly(Py-co-NMPy).....	127
<b>Figure IV.2.</b> Spectre FTIR de SnO <sub>2</sub> pure, PPy-SnO <sub>2</sub> , PNMPy-SnO <sub>2</sub> , (PPy-co-PNMPy)-SnO <sub>2</sub> .....	131
<b>Figure IV.3.</b> Le mécanisme d'interaction prédit du polypyrrole et de l'oxyde d'étain.....	131
<b>Figure IV.4.</b> Spèctre UV-Vis de PPy/SnO <sub>2</sub> , PNMPy/SnO <sub>2</sub> , PPy-co-PNMPy)/SnO <sub>2</sub> .....	132
<b>Figure IV.5.</b> Valeurs du gap optique des NPs de SnO <sub>2</sub> pur, et de polymère/SnO <sub>2</sub> .....	134

<b>Figure IV.6.</b> Courbes ATG des nanoparticules SnO <sub>2</sub> , de (PPy-co-PNMPy) et de (PPy-co-PNMPy)/SnO <sub>2</sub> nanocomposites.....	135
---	-----

### Chapitre V

<b>Figure V.1.</b> Représentation des phénomènes d'adsorption et de désorption.....	139
<b>Figure V.2.</b> Représentation schématique du mécanisme d'activation possible des composites à base de PPy et de ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	142
<b>Figure V.3.</b> Spectre d'absorption UV-Visible de BM.....	143
<b>Figure V.4.</b> Courbe d'étalonnage du colorant bleu de méthylène.....	144
<b>Figure V.5.</b> Montage du dispositif de dégradation photocatalytique.....	145
<b>Figure V.6.</b> Concentration normalisée C/C <sub>0</sub> du BM en fonction du temps t, en l'absence du catalyseur (photolyse) et en présence du catalyseur (photocatalyse).....	146
<b>Figure V.7.</b> L'effet de l'augmentation de la quantité de catalyseur sur le taux de dégradation maximale de BM.....	147
<b>Figure V.8.</b> Modification de la charge de surface de ZCO en fonction du PH.....	148
<b>Figure V.9.</b> L'effet du pH initial sur la quantité adsorbée Q <sub>e</sub> du BM à l'équilibre.....	148
<b>Figure V.10.</b> Détermination du pH au point zéro charge de PPy/ZCO.....	149
<b>Figure V.11.</b> Effet de temps d'irradiation sur la dégradation du BM [5mg/l].....	150
<b>Figure V.12.</b> Evolution spectrale du processus de dégradation du BM [5 mg/L] en présence de PPy-ZCO à [0,25 g/L], T ambiante, et PH=10.....	151
<b>Figure V.13.</b> Cinétiques de dégradation photocatalytique du BM ([BM]) = 5mg/l en présence de différents matériaux sous irradiation UV.....	152
<b>Figure V.14.</b> Pourcentage de dégradation photocatalytique maximale de BM sur les différents photocatalyseurs.....	153
<b>Figure V.15.</b> La cinétique de la photodégradation de BM en présence de ZCO, PPy-ZCO, SnO <sub>2</sub> , et PPy-SnO <sub>2</sub> nanocomposites à PH=10.....	154
<b>Figure V.16.</b> Isotherme d'adsorption de colorant de BM sur les matériaux étudiés.....	156
<b>Figure V.17.</b> L'ajustement du modèle isotherme de Langmuir pour le ZCO, et PPy/ZCO....	157
<b>Figure V.18.</b> L'ajustement du modèle isotherme de Langmuir pour le SnO <sub>2</sub> , et PPy/SnO <sub>2</sub> ....	158
<b>Figure V.19.</b> L'ajustement du modèle isotherme de Langmuir pour le PPy.....	158
<b>Figure V.20.</b> L'ajustement du modèle isotherme de Freundlich pour le ZCO, et PPy/ZCO....	160
<b>Figure V.21.</b> L'ajustement du modèle isotherme de Freundlich pour le PPy/SnO <sub>2</sub> , et PPy.....	161
<b>Figure V.22.</b> L'ajustement du modèle isotherme de Freundlich pour le SnO <sub>2</sub> .....	161

## Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau 1.	Les classes caractéristiques des polymères	2
Tableau 2.	Liste de quelques polymères conducteurs et leurs abréviations	2
Tableau I.1.	Potentiel de polymérisation et conductivité électrique de quelques PCs	17
Tableau I.2.	Études comparatives de différentes techniques de polymérisation, avec leurs avantages et leurs inconvénients	18
Tableau I.3.	Autres applications des polymères conducteurs	20
Tableau I.4.	Propriétés physico-chimiques de N-méthyl pyrrole	27
Tableau I.5.	Différences entre la synthèse in-situ et ex-situ	52
Tableau II.1.	Produits chimiques utilisés	77
Tableau II.2.	Présentation de quelques points fortes et des limites de DRX	86
Tableau III.1.	Rendement massique des matériaux hybrides Poly(Py)-ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Poly(NMPy)-ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> et Poly(Py-co-NMPy)-ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	104
Tableau III.2.	La taille des nanoparticules des matériaux	108
Tableau III.3.	Pics FTIR de ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , PPy-ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , PNMPy-ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> et Poly (Py-co-NMPy)-ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	110
Tableau IV.1.	Rendement massique des matériaux hybrides Poly(Py)- SnO <sub>2</sub> , Poly(NMPy) SnO <sub>2</sub> et Poly(Py-co-NMPy)- SnO <sub>2</sub>	126
Tableau IV.2.	Taille des nanoparticules des matériaux	128
Tableau IV.3.	Les bandes caractéristiques des nanocomposites SnO <sub>2</sub> pur, PPy- SnO <sub>2</sub> , PNMPy- SnO <sub>2</sub> , Poly(Py-co-NMPy)- SnO <sub>2</sub>	130
Tableau IV.4.	Les valeurs de bande interdite de SnO <sub>2</sub> Nps, PPy/SnO <sub>2</sub> , PNMPy/ SnO <sub>2</sub> , et Poly(Py-co-NMPy)/ SnO <sub>2</sub>	133
Tableau V.1.	Les principales distinctions entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	139
Tableau V.2.	Propriétés physico- Chimiques du BM	140
Tableau V.3.	Les valeurs des K <sub>app</sub> , les temps t <sub>1/2</sub> et les coefficients R <sup>2</sup> pour la dégradation photocatalytique de BM en présence des photocatalyseurs.	155
Tableau V.4.	Paramètres d'isotherme d'adsorption de Langmuir du BM sur les matériaux ZCO, PPy/ZCO, SnO <sub>2</sub> , PPy/SnO <sub>2</sub> , et PPy.	159
Tableau V.5.	Paramètres d'isotherme d'adsorption de Freundlich du BM sur les matériaux ZCO, PPy/ZCO, PPy/SnO <sub>2</sub> , et PPy.	161

---

# *INTRODUCTION GENERALE*

---

## Introduction générale

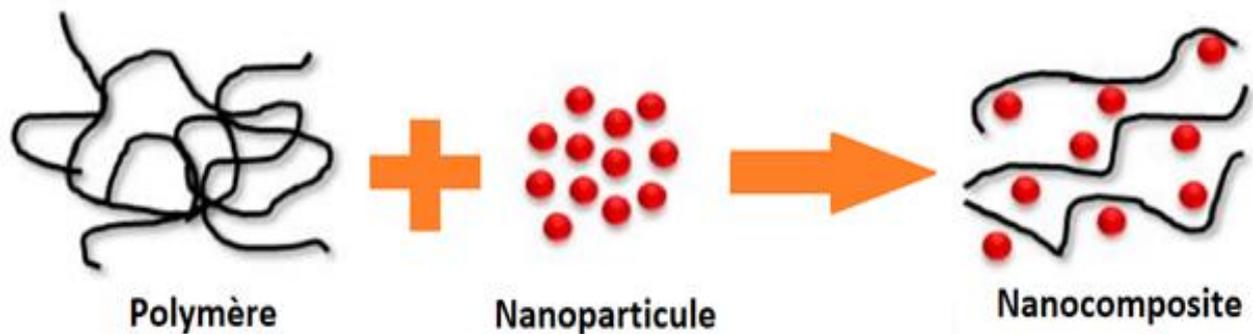
Les progrès dans le domaine de la science des matériaux ont pris un nouvel développement depuis l'apparition des matériaux à base de nanoparticules ou des nanocomposites. Les matériaux hybrides sont des particules ultrafines de dimensions nanométriques dont les caractéristiques dépendent de la taille et sont différentes de celles de leurs homologues atomiques et en vrac [1].

Récemment, les matériaux nanocomposites sont devenus l'un des matériaux les plus étudiés dans le monde entier car ils ont démontré qu'ils possédaient plusieurs applications technologiques telles que les activités catalytiques, les dispositifs électroniques quantiques efficaces, les matériaux d'enregistrement magnétique, les capteurs de gaz, etc [2].

Les nanocomposites à base de polymères conducteurs et des matériaux inorganiques sont plus utiles par rapport aux polymères en raison de leur combinaison synergique de procédés de fabrication à basse température, de leur faible densité et de leur multifonctionnalité.

L'objectif de l'incorporation de nanoparticules d'oxyde métallique dans la matrice du polymère conductrice est d'améliorer les propriétés physiques, optiques et électriques du polymère.

Le processus de polymérisation oxydative de ces nanocomposites a probablement été le plus utilisé pour la formation de polymère conducteur à base de nanoparticules. Il est donc possible de synthétiser des matériaux hybrides de manière contrôlée et, en même temps, de produire des nanocomposites homogènes [3].



**Figure 1.** Représentation schématique de la formation de nanocomposites [4].

Les polymères peuvent avoir une structure chimique, propriétés physiques, un comportement mécanique et des caractéristiques thermiques [5].

Les polymères peuvent être classés selon plusieurs caractéristiques (voir tableau 1).

**Tableau 1.** Les classes caractéristiques des polymères [5].

<b>Origine</b>	Naturelle, synthétique
<b>Degré de polymérisation</b>	Oligomères, bas polymères, moyens polymères, hauts polymères
<b>Nombre de monomères utilisés</b>	Homopolymères, copolymères
<b>Structure</b>	Linéaire, ramifiée, réticulée
<b>Etat physique</b>	Cristallin, amorphe
<b>Comportement thermique</b>	Thermoplastique, thermodurcissable
<b>Mécanisme de polymérisation</b>	Condensation, addition

L'un des principaux domaines de recherche de la chimie moderne est la création de nouveaux matériaux polymères aux propriétés améliorées. À cet égard, les systèmes polyconjugués tels que les polymères conducteurs (PCs) attirent une attention croissante en raison de toute une série de propriétés spécifiques importantes.

En particulier, ces matériaux présentent des activités oxydo-réduction et photocatalytiques élevées, la capacité de modifier la conductivité électrique dans une large gamme, des propriétés électrochromiques. Tout cela permet une utilisation efficace des polymères conducteurs dans les sources de courant chimique, les mémoires électroniques non volatiles, les LED polymères, la dégradation des polluants organiques ainsi que pour la protection électromagnétique et contre la corrosion [6].

Il existe aujourd'hui plus de 25 systèmes polymères conducteurs [7]. (Pour une liste des polymères conducteurs, voir le tableau 2), ils combinent les propriétés positives des métaux et des polymères conventionnels - la capacité de conduire des charges, de grandes propriétés électriques et optiques - avec une souplesse de traitement et une facilité de synthèse.

**Tableau 2.** Liste de quelques polymères conducteurs et leurs abréviations [8].

<b>Polypyrrole</b>	<b>(PPy)</b>
<b>Polyaniline</b>	(PANI)
<b>Poly thiophène</b>	(PTh)
<b>Polyfurane</b>	(PFu)
<b>Poly(N-méthyl pyrrole)</b>	(PNMPy)
<b>Poly(p-phénylène)</b>	(PPP)
<b>Polythiophène-vinylène</b>	(PTh-V)
<b>Polyacétylène</b>	(PAc)

Les hétérocycles conjugués sont apparus comme une famille de polymères conducteurs présentant une bonne stabilité et une conductance élevée [9]. Cette famille contient les polymères conducteurs (PCs) généralement étudiés actuellement : le polypyrrole, polyaniline et polythiophène [10], [11].

Parmi les polymères conducteurs, le polypyrrole (PPy) et ses dérivés tels que le poly(N-méthyl pyrrole) (PNMPy) ont été les plus largement utilisés en raison de leurs meilleures propriétés, les monomères de pyrrole et de NMPy disponibles dans le commerce s'oxydent facilement dans l'eau, ce qui donne un polymère ayant des propriétés considérables.

Les oxydes métalliques constituent une classe de matériaux inorganiques qui ont des propriétés particulières et variées et des applications comme capteurs, catalyseurs, piles à combustible, etc. Les surfaces des oxydes sont terminées par des anions  $O^{2-}$ , car leur taille est beaucoup plus grande que celle des cations  $M^{n+}$  sont perdues à la surface. De plus, la surface d'un oxyde peut contenir différents types de défauts et d'environnements qui jouent un rôle déterminant dans le phénomène catalytique [12].

Considérant les nanoparticules d'oxyde transparent conducteur (oxyde d'étain) et d'oxyde des familles spinelles (cobaltite de zinc) comme d'importants matériaux technologiques, les chercheurs fournissent une revue complète des recherches sur ces oxydes, leurs stratégies de synthèse, leurs propriétés physico-chimiques à l'échelle nanométrique et leurs applications environnementaux [13].

Au cours des dernières décennies, la photocatalyse hétérogène s'est rapidement développée, notamment en termes de nettoyage de l'environnement et de production d'énergie. La minéralisation des contaminants organiques et la réduction des contaminants inorganiques, la désinfection de l'eau et de l'air avec différents niveaux de polluants, la création d'hydrogène à partir de l'eau et la génération d'énergie à partir de cellules solaires sont parmi les domaines les plus étudiés [14].

L'objectif principale de ce travail est de parvenir à synthétiser des matériaux hybrides conducteurs constitués des polymères conducteurs et des oxydes semi-conducteurs ayant tous étaient performants individuellement en photocatalyse.

Ce manuscrit est composé de cinq (05) chapitres :

**Chapitre 1.** Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur les polymères conducteurs, les charges (nanoparticules) particulièrement la cobaltite de zinc ( $ZnCo_2O_4$ ), l'oxyde d'étain ( $SnO_2$ ) et les nanocomposites, investigation des propriétés physico-chimiques et leurs différents domaines d'applications.

**Chapitre 2.** Le deuxième chapitre comprend un protocole pour la synthèse de divers matériaux, notamment des polymères, des charges et des composites hybrides, ainsi qu'une discussion sur les techniques de caractérisation et leurs principes d'utilisation et d'applications.

**Chapitre 3.** Le troisième chapitre est consacré à la synthèse des matériaux nanocomposites à base de polypyrrole, poly (N-Méthyle pyrrole) et de cobaltite de zinc  $ZnCo_2O_4$ , l'étude des propriétés structurales, optiques, et la morphologie de ces matériaux ; l'effet de l'incorporation des charges ( $ZnCo_2O_4$ ) sur les propriétés des polymères conducteurs (matrices).

**Chapitre 4.** Le quatrième chapitre examine la création de matériaux nanocomposites à base de polypyrrole, de poly (N-Méthyl Pyrole) et d'oxyde d'étain  $SnO_2$ , ainsi que leurs propriétés structurales, optiques, et thermiques et l'impact des charges ( $SnO_2$ ) sur les caractéristiques des polymères conducteurs (matrices).

**Chapitre 5.** Le cinquième chapitre est représenté de ces matériaux autant que photocatalyseurs pour la dégradation de polluant organique (colorant : bleu de méthylène) sous rayonnement UV, l'étude des isothermes d'adsorption de BM par ces catalyseurs.

Finalement, les conclusions de ce travail de thèse sont présentées avec l'ensemble des résultats obtenus au cours de ces recherches.

## Références bibliographiques

- [1] R. W. Boyd, “Nonlinear Optics–3rd Edition, wyd,” *AP, New York, USA*, 2007.
- [2] K. P. Sandhya and S. Sugunan, “Synthesis, characterization and applications of hybrid nanocomposites of TiO<sub>2</sub> with conducting polymers.” Cochin University of Science and Technology, 2014.
- [3] A. Muñoz-Bonilla, J. Sánchez-Marcos, and P. Herrasti, “Magnetic nanoparticles-based conducting polymer nanocomposites,” *Conduct. Polym. hybrids*, pp. 45–80, 2017.
- [4] T. G. Pradnya Palekar – Shanbhag\*, Drushti Rane, Riya Chandra, Supriya Lande, Priyanka Deshmukh, Prerna Patil, “Nanocomposites: A Newer Technology in Drug Delivery Systems,” *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res*, vol. 56, no. 22, pp. 144–154, 2019.
- [5] S. Kondawar, *Conducting polymer nanocomposites for supercapacitors*. Smithers Rapra, 2015.
- [6] S. Mikhaylov, “Synthesis and investigation of nanostructured conducting polymers based nanocomposites for ammonia and amines detection.” Lille 1, 2017.
- [7] D. D. Ateh, H. A. Navsaria, and P. Vadgama, “Polypyrrole-based conducting polymers and interactions with biological tissues,” *J. R. Soc. interface*, vol. 3, no. 11, pp. 741–752, 2006.
- [8] S. Kirchmeyer and K. Reuter, “Scientific importance, properties and growing applications of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene),” *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 21, pp. 2077–2088, 2005.
- [9] N. K. Guimard, N. Gomez, and C. E. Schmidt, “Conducting polymers in biomedical engineering,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 32, no. 8–9, pp. 876–921, 2007.
- [10] L. Ghasemi-Mobarakeh *et al.*, “Application of conductive polymers, scaffolds and electrical stimulation for nerve tissue engineering,” *J. Tissue Eng. Regen. Med.*, vol. 5, no. 4, pp. e17–e35, 2011.
- [11] J. Y. Lee, C. A. Bashur, A. S. Goldstein, and C. E. Schmidt, “Polypyrrole-coated electrospun PLGA nanofibers for neural tissue applications,” *Biomaterials*, vol. 30, no. 26, pp. 4325–4335, 2009.
- [12] J. C. Védrine, “Heterogeneous catalysis on metal oxides,” *Catalysts*, vol. 7, no. 11, p. 341, 2017.
- [13] M. S. Chavali and M. P. Nikolova, “Metal oxide nanoparticles and their applications in nanotechnology,” *SN Appl. Sci.*, vol. 1, no. 6, pp. 1–30, 2019.

- [14] S. M. Amorim, G. Steffen, J. M. N. de S Junior, C. Z. Brusamarello, A. P. Romio, and M. D. Domenico, “Synthesis, characterization, and application of polypyrrole/TiO<sub>2</sub> composites in photocatalytic processes: A review,” *Polym. Polym. Compos.*, vol. 29, no. 7, pp. 1055–1074, 2021.

---

# *C* *HAPITRE I.*

**Synthèse bibliographique des matériaux**

---

### 1 Introduction

La capacité de fournir une conductivité électrique aux polymères organiques est généralement considérée comme un avancement assez récent, et les discussions sur l'histoire de ces matériaux commencent généralement au milieu ou à la fin des années 1970 avec les travaux de Hideki Shirakawa, Alan G. MacDiarmid et Alan J. Heeger sur le polyacétylène conducteur [1]–[3].

L'idée commune selon laquelle le domaine a essentiellement débuté avec ces travaux sur le polyacétylène a été renforcée par l'attribution du prix Nobel de chimie 2000 à ces chercheurs "pour la découverte et le développement de polymères conducteurs d'électricité" [4]. Cependant, cette vision des choses ne tient pas compte du fait que les rapports sur les polymères conjugués conducteurs d'électricité reviennent au début des années 1960 [5] et que l'étude des polymères conjugués en général remonte presque au tout début du XIXe (19<sup>ème</sup>) siècle [6]. En fait, il a été dernièrement indiqué que la polyaniline est le plus ancien polymère organique entièrement synthétique connu, avec une série presque continue de publications sur ce matériau retrouvant à plus de 180 ans [6].

L'importance mis sur la recherche pour des matériaux similaires basés sur des structures  $\pi$ -conjuguées a conduit au développement des polymères conducteurs d'électricité (PC). Ces derniers, en raison de leur faible coût, de leur faible densité, flexibilité mécanique et facilité de traitement [7].

L'origine des propriétés attractifs des polymères  $\pi$ -conjugués qui permettent leur application est liée à la nature étendue des fonctions d'onde électroniques qui est créée par l'alternance des liaisons simples et doubles de leur structure moléculaire.

Les polymères semi-conducteurs offrent la détermination d'une nouvelle génération de matériaux, présentant les propriétés électriques et optiques des métaux ou des semi-conducteurs et conservant les propriétés mécaniques et les avantages de traitement des polymères [8].

L'utilisation de matériaux organiques peut permettre de fabriquer des dispositifs électroniques à faible coût et d'augmenter leur champ d'application. La facilité de synthèse et de purification est un autre facteur qui doit être pris en compte en ce qui concerne l'utilité des semi-conducteurs organiques [9]. Les PCs peuvent être synthétisés par polymérisation chimique ou par électropolymérisation.



Alan J. Heeger



Alan G. MacDiarmid



Hideki Shirakawa

**Figure I.1.** Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid, et Hideki Shirakawa : prix nobel de chimie 2000 [1].

Alan J. Heeger, professeur à l'Université de Californie à Santa Barbara, États-Unis.

Alan G. MacDiarmid, professeur à l'Université de Pennsylvanie, États-Unis.

Hideki Shirakawa Prof. émérite, Univ. deTsukuba, Japon

## 2 Les polymères conducteurs

Au cours des dernières dixièmes années, les polymères conducteurs (PCs) ont fait l'objet d'une grande attention du point de vue des études fondamentales et appliquées en mérite de la nature de leur système  $\pi$ -conjugué. Depuis la découverte du polyacétylène en 1977, divers types de polymères conducteurs ont été continuellement étudiés, y compris le polypyrrole (PPy), polyaniline (PANI), le polythiophène (PTh), poly(N-méthyl pyrrole) (PNMPy) [10], [11].

En général, polymères conducteurs présentent des chaînes polyconjuguées constituées d'une alternance de liaisons simples (liaison  $\sigma$ ) et doubles (liaison  $\pi$ ), et ces systèmes  $\pi$ -conjugués jouent un rôle essentiel dans la détermination des propriétés électriques et optiques des polymères conducteurs. On sait que les paramètres importants qui régissent les propriétés physiques des polymères conducteurs font intervenir la longueur conjuguée, l'interaction intra/inter-chaîne et le degré de désordre [12].

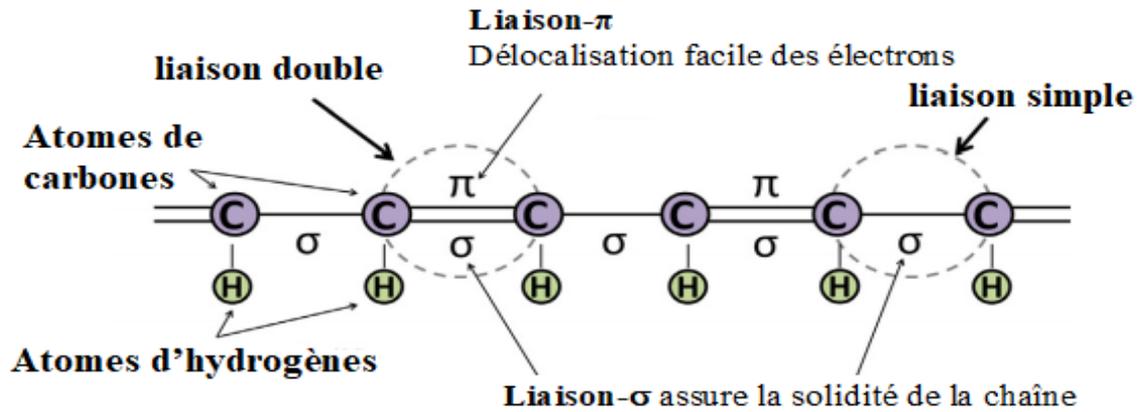


Figure I.2. Schéma simplifié d'un squelette conjugué : (liaison  $\sigma$  et  $\pi$  alternées) [13].

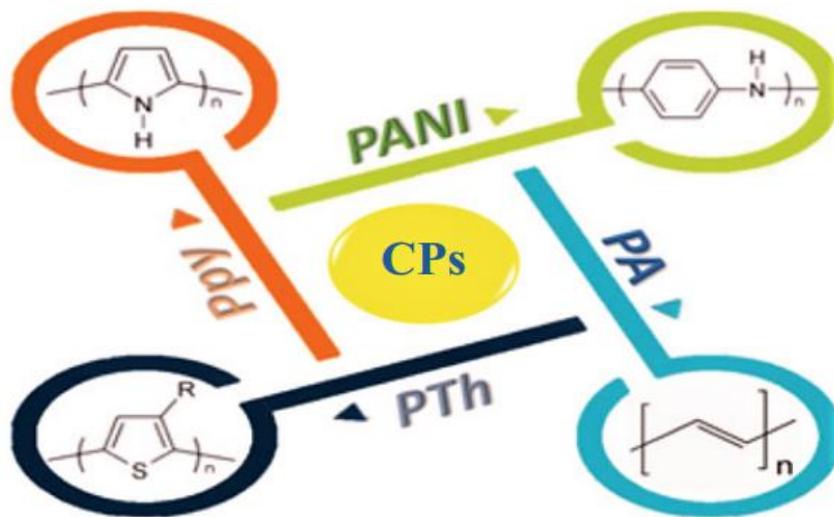


Figure I.3. Structures typiques des polymères conducteurs [14].

## 2.1 Les différents types de polymères conducteurs

Il existe trois types fondamentaux de matériaux conducteurs à base de polymères conjugués. Il s'agit de polymères conducteurs extrinsèque, aussi appelés composites conducteurs, polymères conducteurs ioniques et polymères conducteurs intrinsèques (qui ne sont pas vraiment conducteurs puisqu'ils doivent être dopés).

### 2.1.1 Les polymères conducteurs extrinsèques

Les polymères conducteurs extrinsèques sont composés d'une matrice constituée d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice constituée soit de particules métalliques, soit de polymères conducteurs intrinsèques, soit d'oxyde métallique afin d'augmenter la conductivité électronique. Ces matériaux peuvent également devenir conducteurs sous l'effet d'une pression permettant la percolation des charges. Ils sont

généralement utilisés dans les composés électroniques, les emballages ou encore les surfaces antistatiques [15], [16].

### 2.1.2 Les polymères conducteurs ioniques

Les polymères conducteurs ioniques sont par définition des matériaux polymères qui présentent une conductivité ionique élevée mais une faible conductivité électronique. Lorsque l'espère ionique porte 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 [17].

### 2.1.3 Les polymères conducteurs intrinsèques

Les polymères conducteurs intrinsèques sont constitués d'une chaîne principale de polymères  $\pi$ -conjugués avec une alternance de liaisons (liaison  $\sigma$ ) et doubles (liaison  $\pi$ ). Cette conjugaison permet la création d'un système  $\pi$  délocalisé responsable de la conductivité électronique. La conductivité étant de type polaronique, la mobilité des porteurs de charges (électrons ou trous suivant le type de conductivité n ou p) est généralement faible. On peut classer les polymères conducteurs intrinsèques en différentes familles : les systèmes polyéniques, les systèmes aromatiques, les systèmes hétérocycliques aromatiques, les systèmes mixtes [18]. (Voir figure I.4)

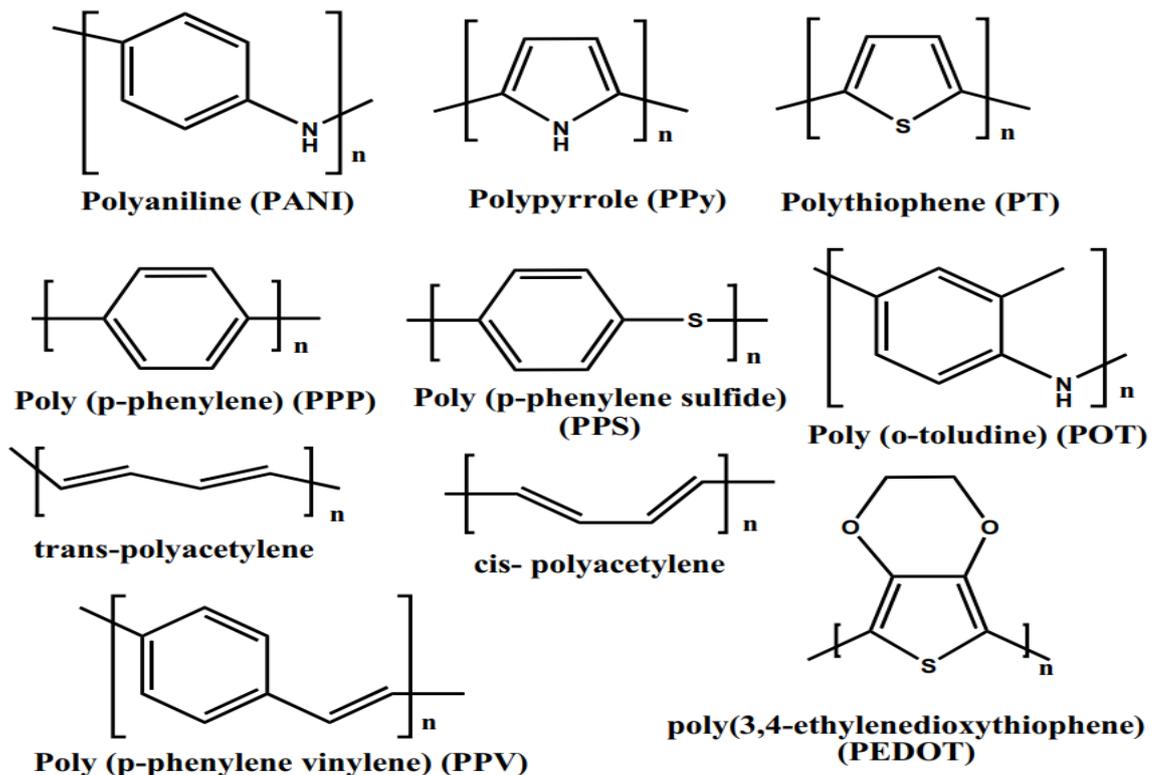


Figure I.4. Exemples des polymères intrinsèques conducteurs  $\pi$ -conjugués [19].

## 2.2 Structure des polymères conducteurs

La structure électronique des polymères  $\pi$ -conjugués peut être définie par une structure en bandes. L'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital) et l'orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie (LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital) sont respectivement les orbitales liantes  $\pi$  et anti-liantes  $\pi^*$ . Chaque nouvelle unité de répétition ajoutée conduit à des niveaux de plus en plus nombreux et à une diminution de la différence énergétique entre l'HOMO et la LUMO, cette diminution est due à un fort recouvrement orbitalaire.

Pour un grand nombre d'unités répétées, les orbitales fusionnent en bandes continues séparées par une bande interdite (BI) appelée gap. Les bandes continues ainsi créées sont la Bande de Valence (BV) issue de l'HOMO et la Bande de Conduction (BC) issue de la LUMO [20], [21] (voir figure I.5).

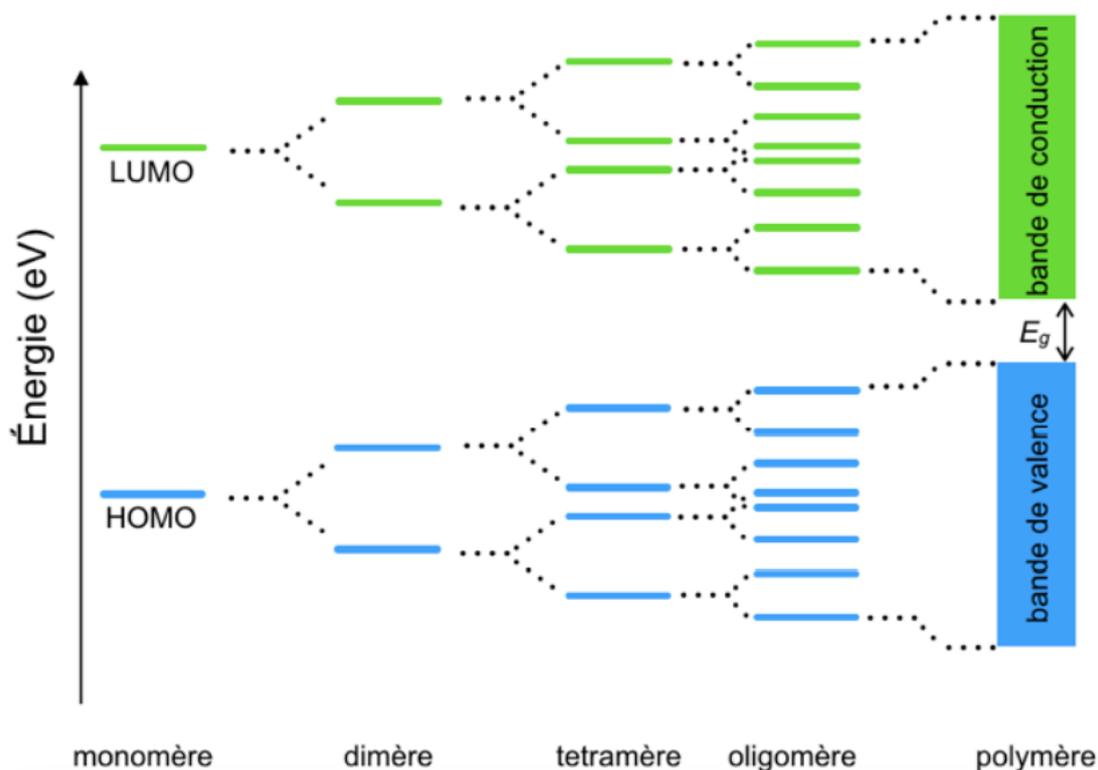


Figure I.5. Structure de bande des orbitales  $\pi$  dans un polymère conducteur [22].

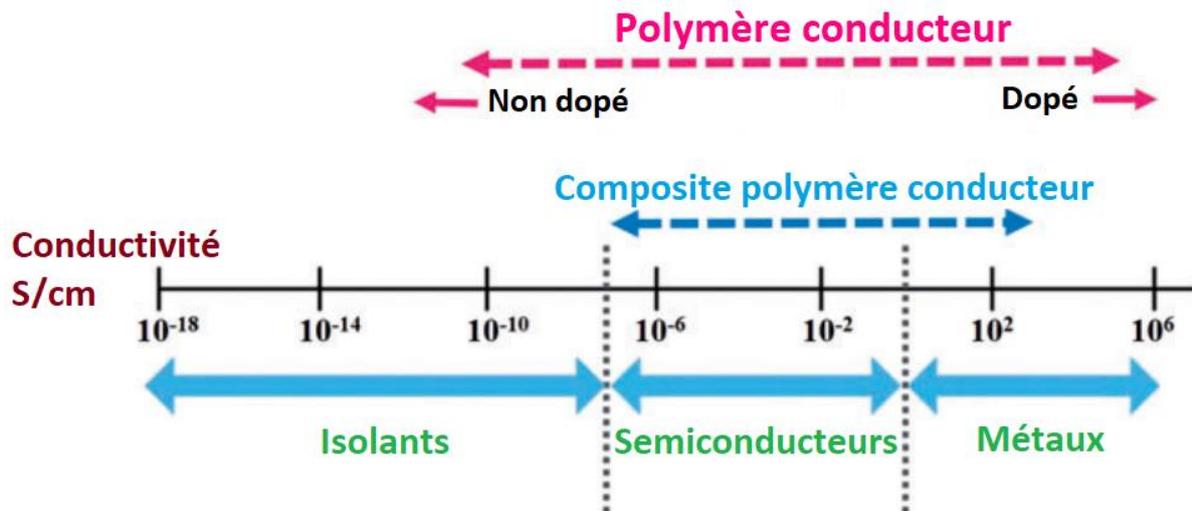
## 2.3 Dopage des polymères conducteurs

Le concept de dopage est unique et distingue le PC de tous les autres types de polymères. Pendant le dopage, un polymère conjugué non dopé ayant une faible conductivité (typiquement  $10^{-10}$ - $10^{-5}$  S/cm) est modifié en un PC dopé, qui se trouve dans un régime de conduction "métallique" ( $1$ - $10^6$  S/cm). L'ajout contrôlé de substances connues et généralement peut-être

des espèces chimiques peut donner des changements remarquables dans les propriétés électroniques, électriques, magnétiques, optiques et structurales des polymères.

En ajustant de manière contrôlée le dopage la conductivité se situe entre celle de la forme non dopée et celle de la forme entièrement dopée du polymère peut être obtenue facilement.

Pour illustrer les augmentations de la conductivité électrique, de plusieurs ordres de grandeur, qui peuvent être obtenues par dopage [23].



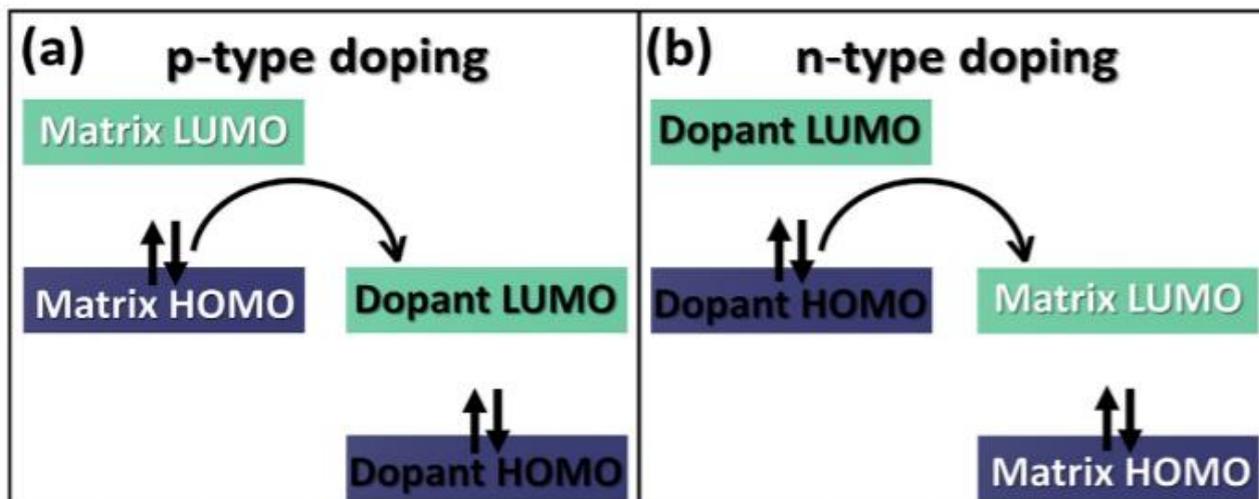
**Figure I.6.** Comparaison de la conductivité entre le CPs dopés et non dopés et les autres matériaux [24].

Les polymères conducteurs (PCs) sont des isolants à température ambiante, c'est-à-dire qu'ils doivent être dopés pour conduire l'électricité. Par conséquent, la conductivité des PCs varie dans une large gamme et dépend fortement du niveau de dopage et des conditions de préparation [25].

Les différents processus de dopage dans les PCs ont déjà été étudiés dans la section ci-dessus. Le dopage dans les PCs crée des polarons ou des bipolarons positifs ou négatifs.

Ces porteurs de charge sont délocalisés sur les chaînes polymères, ce qui facilite la conductivité électronique, en général, les porteurs de charge négative dans le dopage n ne sont pas stables par rapport les formes chargées positivement [26].

La conductivité dans les polymères conducteurs hybrides n'est pas très claire mais on se garde à ce qu'elle soit assez similaire à celle des PCs. La conductivité augmente en raison du transfert de charge ou de la délocalisation des électrons, lorsque la concentration de dopage augmente, la mobilité des électrons augmente, ce qui améliore la conductivité [27].



**Figure I.7.** Illustration schématique du dopage de type p (a) et du dopage de type n (b) [28].

En général, les polymères conjugués peuvent être classés selon la polarité du porteur de charge, type p (porteur de charge trou), type n (porteur de charge électron), et ambipolaire (porteur de charge à la fois électron et trou). Dans les polymères conjugués, un agent oxydant (dopant de type p) retire un électron de l'HOMO et fournit un trou positif ( $h^+$ ) le long du squelette du polymère. En contre, un agent réducteur (dopant de type n) donne un électron au LUMO et fournit un porteur de charge négative [29]. En raison du processus de dopage dans les polymères conjugués, les deux niveaux d'énergie nouvellement formés sont vides et occupant pour le bipolaron de type p et de type n, respectivement.

Dans les semi-conducteurs organiques, on correspond que IE et EA sont les deux principaux paramètres qui identifient les types du dopage p et le type n, dans le dopage de type p, le dopant moléculaire joue le rôle d'accepteur d'électrons, l'affinité électronique (EA) du dopant est égal ou supérieur à l'énergie d'ionisation (IE) de la matrice organique. Dans le cas d'un dopage de type n, le dopant moléculaire agit comme un donneur d'électrons, et l'affinité électronique (EA) de la matrice organique est égale ou supérieure à l'énergie d'ionisation (IE) du dopant [28].

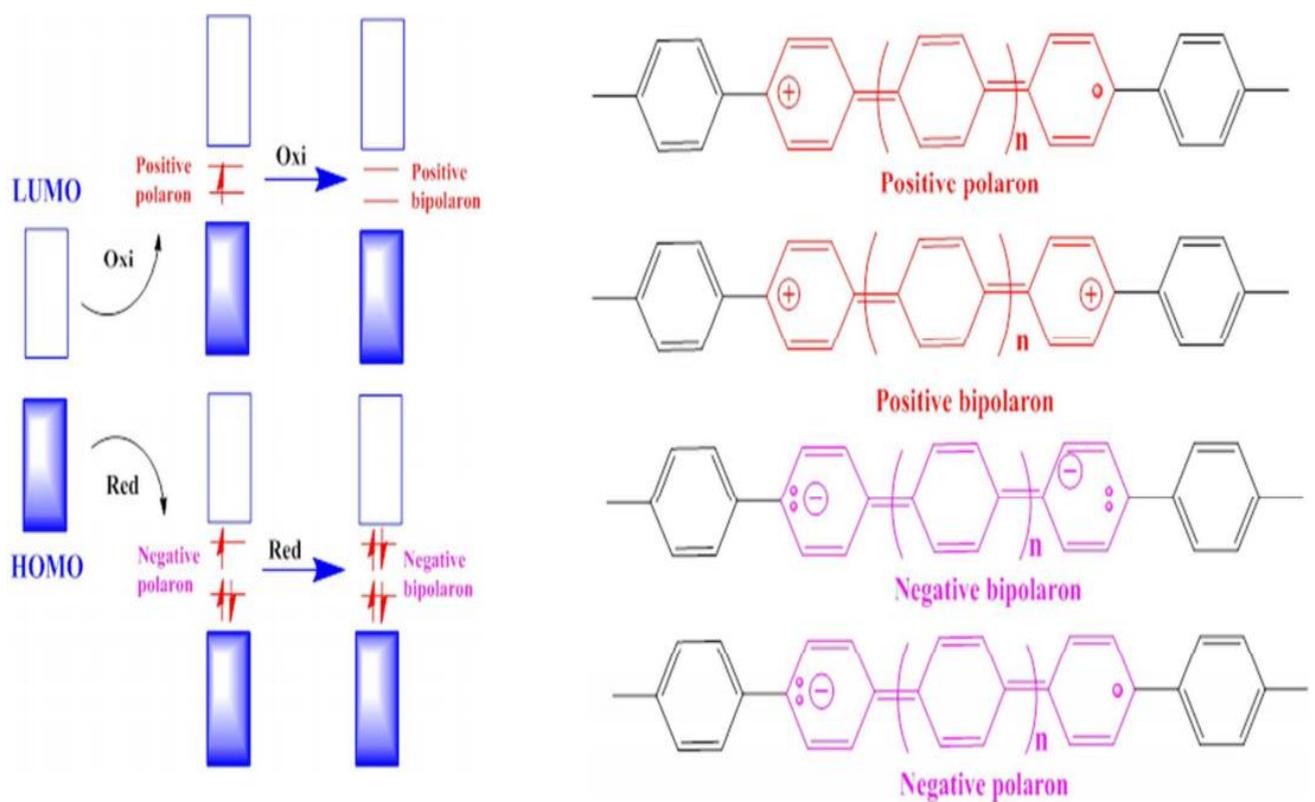
## 2.4 Les porteurs de charges dans les PCs

Les polymères conducteurs PCs dopés p sont appelés cathodes en raison de leur capacité à stabiliser une charge positive (niveaux d'énergie élevés HOMO) et ont fait l'objet de nombreux travaux, mais peu d'attention a été accordée aux polymères dopés n qui ont été utilisés comme anodes en raison de leur capacité à stabiliser des charges négatives (niveaux d'énergie bas LUMO).

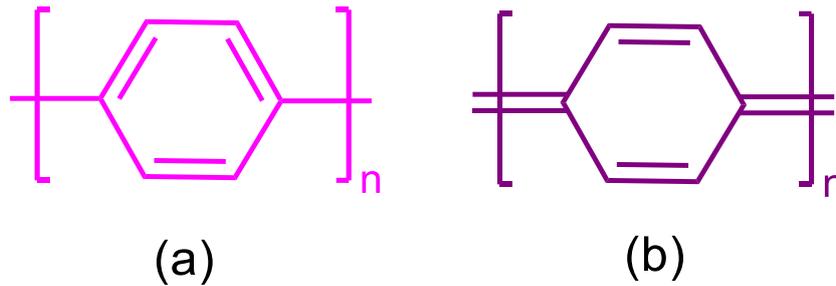
Les deux électrodes doivent être utilisées dans les batteries polymères souples et ils sont donc nécessaire de rechercher également de nouveaux matériaux d'électrode de type n. Les polymères peuvent être dopés via un processus chimique ou électrochimique. Le modèle de processus de dopage est présenté dans la Figure I.8, en tant que dopé p ou dopé n. Le dopage génère des radicaux cationiques ou des anioniques (polarons positifs/négatifs), qui sont délocalisés avec le squelette du polymère et proposent un mécanisme de conductivité.

La délocalisation des charges est couplée à une réorganisation structurale vers une forme quinoïde et une modification des vibrations moléculaires fondamentales.

A cation radical (polaron positif) est formé lors de l'oxydation, tandis qu'un anion radical (polaron négatif) est formé lors de la réduction. Des états élevés de charge peuvent conduire à la formation de bipolarons positifs et négatifs. Les cations et les anions équilibrent les charges dans la chaîne polymère [30], [31].

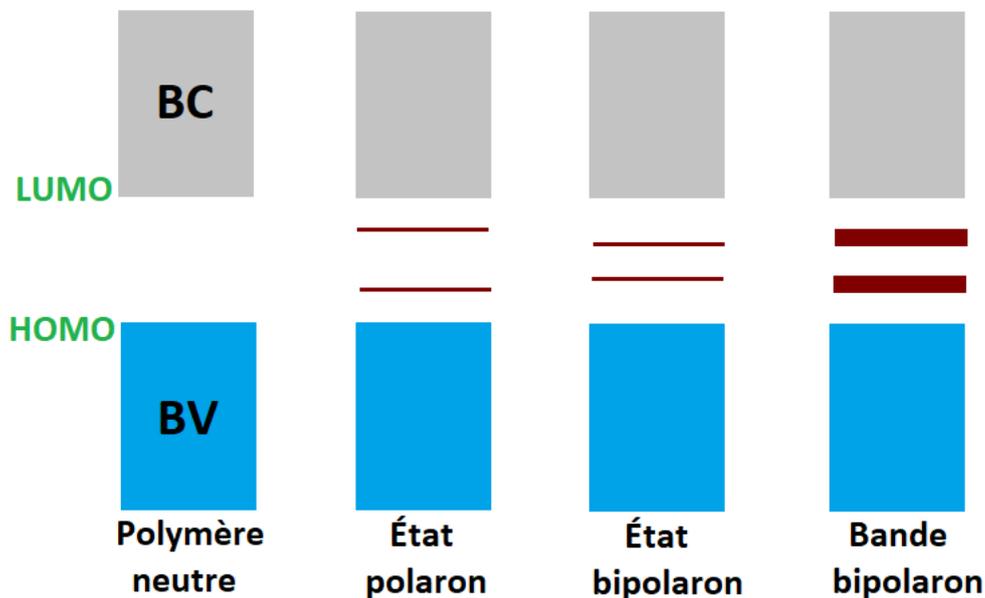


**Figure I.8.** Conception des changements structuraux électroniques et chimiques du polyphénylène pendant a) l'oxydation (dopage p) et b) la réduction (dopage n) [32].



**Figure I.9.** Structure aromatique (a) et quinoïdique (b) du polyphénylène.

De la même manière, les bipolarons forment une bande à forte concentration de dopage et la bande finit par fusionner avec les bandes de conduction et de valence pour produire une conductivité élevée.



**Figure I.10.** Théorie des bandes : polymère neutre, polaron, bipolaron, et bande bipolaron dans les polymères conducteurs [33].

## 2.5 Synthèse des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs (PCs) sont principalement synthétisés par oxydation chimique, électrochimique et photochimique, suivie du couplage des monomères chargés correspondants.

### 2.5.1 Méthode chimique

Chimiquement, les PCs sont synthétisés par l'oxydation des monomères correspondants, suivie de leur polymérisation. Il s'agit d'une méthode efficace en raison de la production de masse. Un grand nombre de méthodes de polymérisation oxydative ont été appliquées pour augmenter le rendement et la qualité du produit des PCs. Dans le processus de polymérisation chimique, la préparation des PCs est effectuée en solution en utilisant différents oxydants tels

que  $\text{FeCl}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , etc. La polymérisation chimique est la méthode la plus importante pour la préparation des PCs comme le PANI, le PPy, etc [34].

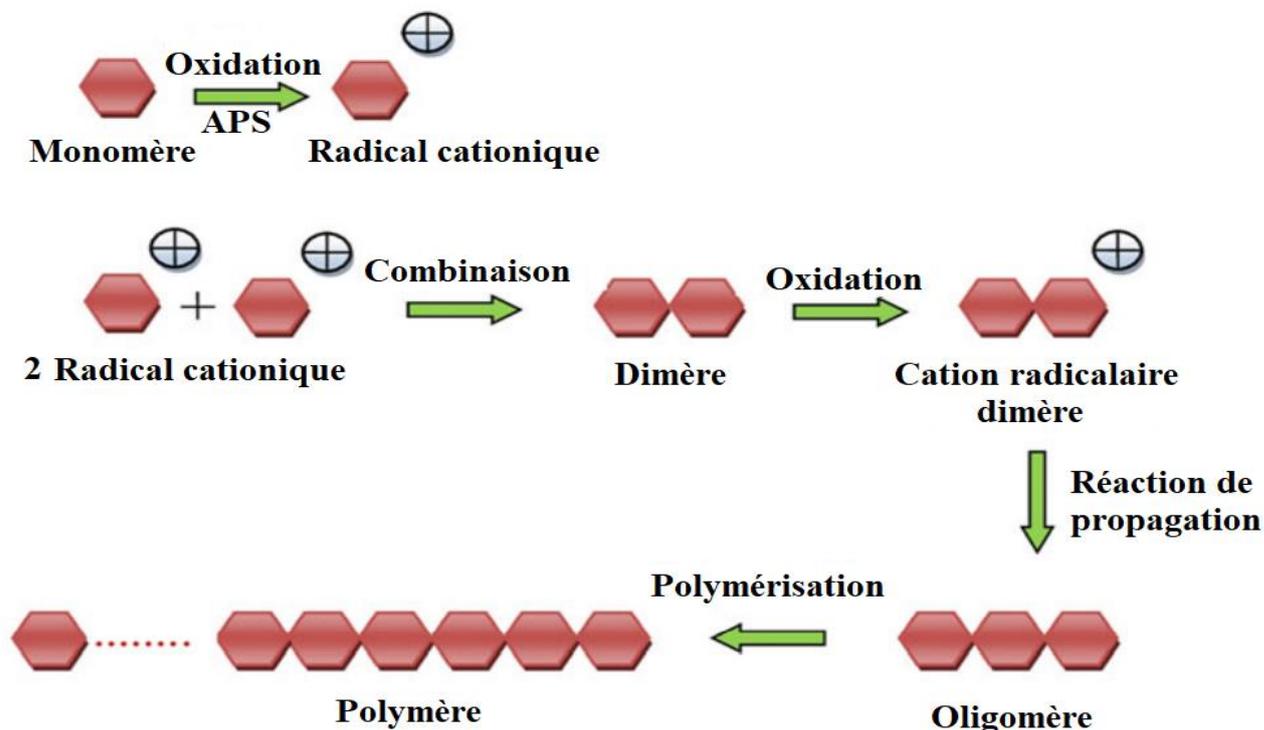


Figure I.11. Processus généralisé de polymérisation chimique [35].

## 2.5.2 Méthode électrochimique

La synthèse électrochimique est une méthode importante pour la synthèse des PCs, car elle est très simple, utile et pouvant être réalisée dans une cellule de verre à section unique avec une bonne reproductibilité. Ici aussi, le processus d'oxydation anodique est la technique électrochimique la plus répandue et plus appropriée pour la préparation des PCs.

La synthèse électrochimique des PCs est généralement réalisée par polymérisation des monomères correspondants et en appliquant un courant constant, un potentiel constant. Elle est réalisée dans une solution électrolytique, qui contient un solvant, un sel électrolytique et le monomère. Le site processus est influencé par de nombreux facteurs, tels que les solvants, les sels d'électrolyte de support, la concentration des monomères et le pH des solutions d'électrolyte, ainsi que le potentiel de polymérisation, le courant, la température, l'humidité et la pression appliqués. Parmi ces facteurs, le potentiel appliqué pour la polymérisation des monomères est le plus important. Une liste des potentiels d'oxydation des monomères les plus courants comme le pyrrole, l'aniline et le thiophène est donnée dans le tableau I.1.



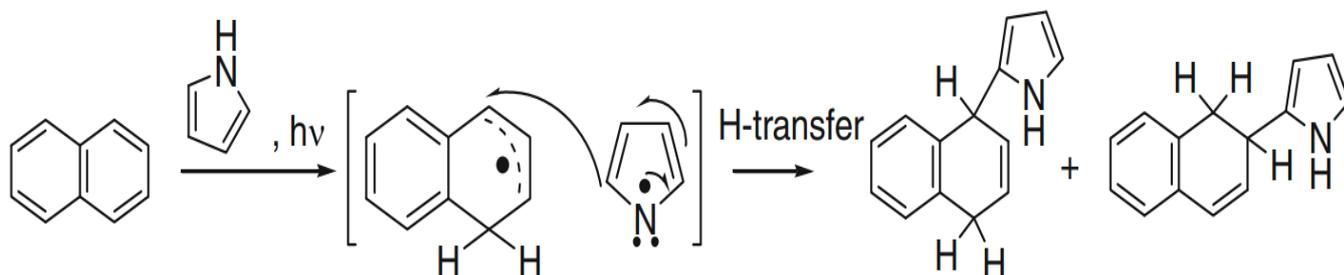
Le tableau suivant est décrit les avantages et les inconvénients de différents techniques d'approche de synthèses des PCs.

**Tableau I.2.** Études comparatives de différentes techniques de polymérisation, avec leurs avantages et leurs inconvénients [39].

Synthèse Approche	Les avantages	Les inconvénients
<b>1. Polymérisation chimique</b>	1. Cette technique est utilisée quand une grande quantité de polymère est nécessaire.	1. impossibilité à former des films minces.
<b>2. Polymérisation électrochimique</b>	1. Dans la plupart des cas, le polymère est déposé directement. 2. Capable de former des films minces. 3. L'épaisseur et la conductivité du polymère peuvent être facilement contrôlés.	1. Coûteux. 2. Seuls les films peuvent être formés.

### 2.5.3 Méthode photochimique

Il s'agit d'une méthode rapide et peu coûteuse pour synthétiser des PCs comme PPy, PANI, etc, par irradiation de lumière visible en utilisant comme photosensibilisateur ou un accepteur d'électrons approprié. Parfois, les polymérisations sont également réalisées en présence de peroxyde d'hydrogène par la manière de réactions de couplage oxydatif radicalaire initiées par la peroxydase de raifort. La méthode de polymérisation photochimique est respectueuse de l'environnement par rapport aux méthodes chimiques et électrochimiques [40].



**Figure I.13.** Mécanisme de la polymérisation photochimique des PCs aromatiques [41].

## 2.6 Domaine d'applications des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs présentent un système d'électrons  $\pi$  conjugué dans leur squelette principal, ils possèdent des propriétés électriques à la fois des métaux et des semi-conducteurs, tout en conservant les avantages des polymères tels que le faible coût, la légèreté, la flexibilité et la simplicité de traitement, ont attiré une attention considérable dans l'électronique organique et hybride organique-inorganique. Ce sont des matériaux prometteurs qui peuvent être utilisés dans un large gamme d'applications, notamment les diodes électroluminescentes organiques (OLED) [42], [43] les cellules solaires organiques (OSC) [44] les transistors organiques [45] et les photodétecteurs [46].

Dernièrement, les polymères conducteurs sont devenus largement utilisés en l'optoélectronique sur pérovskite hybride organique-inorganique (OIHP) ; par exemple, les diodes électroluminescentes en pérovskite (PeLEDs) [47] et les cellules solaires en pérovskite (PeSCs) [48].



**Figure I.14.** Applications des polymères conducteurs à l'électronique [49].

Certaines autres applications importantes des quelques polymères conducteurs et leurs hautes performances sont présentées dans le tableau I.3

Tableau I.3. Autres applications des polymères conducteurs [50].

Polymère conducteur	Propriétés	Applications
<b>Polypyrrole (PPy)</b>	Haute conductivité, matériau opaque, cassant et amorphe	Biocapteurs, antioxydants, administration de médicaments, bioactionneurs, prothèses neurales, applications cardiovasculaires.
<b>Polythiophène (PTh)</b>	Bonne conductivité électrique et bonnes propriétés optiques	Biocapteurs, industrie alimentaire
<b>Polyaniline (PANI)</b>	Semi-flexible, haute conductivité à $100 \text{ S.cm}^{-1}$	Biocapteurs, antioxydants, industrie alimentaire, administration de médicaments, applications cardiovasculaires, bioactuateurs
<b>Poly(3,4-éthylène dioxythiophène) (PEDOT)</b>	Synthèse chimique et propriétés électrochimique	Biocapteurs, antioxydants, administration de médicaments, prothèses neurologiques

### 3 Le polypyrrole (PPy)

#### 3.1 Historique sur le pyrrole

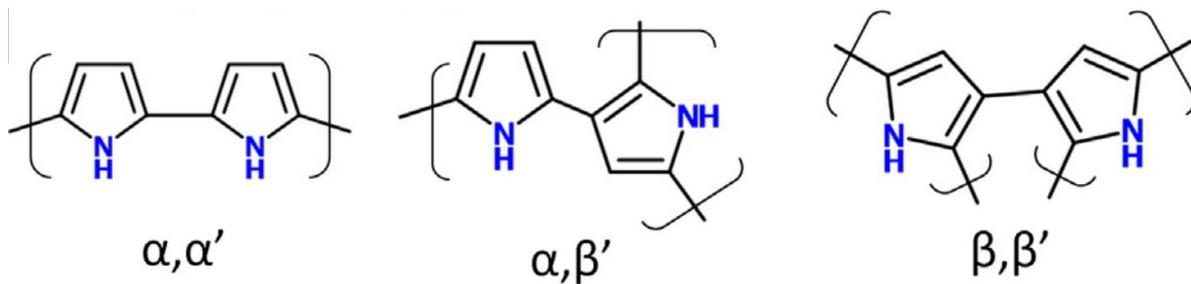
Friedlieb Ferdinand Runge, un scientifique allemand, a découvert le pyrrole en 1834. Il l'a révélé dans les huiles empyreumatiques produites par distillation à sec. Il a découvert un composant du goudron qui rougeoit lorsqu'il est exposé à l'acide chlorhydrique.

Ce produit chimique a reçu le nom de pyrrole, qui vient du mot grec pyrros, qui signifie "feu". T. Anderson a isolé le pyrrole par distillation pour la première fois en 1857, mais Bayer et Emmerling ont expliqué sa formule exacte en 1870. En combinant le pyrrole avec du peroxyde d'hydrogène, un oxydant puissant, dans de l'acide acétique, Angeli et Alessandri ont réalisé la première polymérisation chimique du pyrrole en 1916 [51], [52].

#### 3.2 Une brève introduction au polypyrrole

Le PPy est un polymère organique obtenu par polymérisation du pyrrole. En 1968, on a découvert qu'il s'agissait d'un polymère conducteur. Parmi les nombreux PCs, le polypyrrole est sans doute le polymère conducteur le plus étudié, qui peut être synthétisé facilement et de manière flexible en grandes quantités à température ambiante dans une large gamme de solvants, y compris l'eau, le PPy possède d'excellentes propriétés redox, un état oxydé stable, la capacité de donner une conductivité élevée, une solubilité dans l'eau, une disponibilité commerciale et des propriétés électriques et optiques essentielles [53], [54].

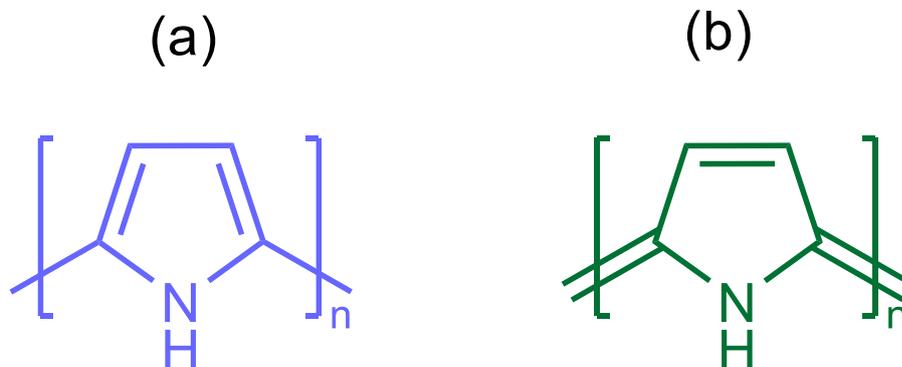
Malheureusement, une fois synthétisé, le PPy est difficile à traiter ultérieurement car sa structure moléculaire le rend non thermoplastique, mécaniquement rigide, cassant et insoluble. La morphologie ainsi l'isomérisation sont déterminées par la conformation des segments  $\alpha$  et  $\beta$  de la chaîne polymérique et la disposition des chaînes dans l'espace. Ceux-ci, à leur tour, sont précisées par la structure macromoléculaire des chaînes [55].



**Figure I.15.** Un réseau plan des monomères de pyrrole liés par des liaisons  $\alpha$ - $\alpha$  majoritaires et, dans une faible mesure, des liaisons  $\alpha$ - $\beta$  et  $\beta$ - $\beta$  [56].

### 3.3 Les propriétés électriques et les porteurs de charges de polypyrrole

L'un des caractéristiques les plus importantes pour les applications des polymères conducteurs est leur capacité électrique. Seule la forme oxydée (conductrice) du PPy présente des caractéristiques qui sont plus critiques pour leurs utilisations électriques. Ce polymère contient des structures de résonance qui peuvent être de nature aromatique ou quinoïde [57].



**Figure I.16.** Structure aromatique (a) et quinoïde (b) du polypyrrole.

Les porteurs de charge sont nécessaires à la conductivité du PPy. Un radical cationique est généré pendant l'oxydation du PPy. L'électron et la charge doivent se déplacer ensemble dans une structure quinoïde appelée polaron, qui est constituée de unités monomères du pyrrole. Cette structure quinoïde est moins stable que la structure aromatique, mais elle présente une plus forte affinité électronique. Par conséquent, lors du dopage, il faut garder compte de la structure géométrique autour du site de dopage.

La structure moléculaire du PPy dans les états neutre, polaron et bipolaron est présentée à la Figure I.17. L'état non conducteur du PPy est une structure aromatique à l'état neutre. Pendant le dopage oxydatif du PPy, il présente des états polaron et bipolaron selon la concentration du dopage.

La formation de polaron crée de nouveaux niveaux d'énergie dans la bande interdite située à environ 0,5 eV du bord des bandes de valence et de conduction, tandis que les niveaux de bipolaron se trouvent à 0,75 eV du bord des mêmes bandes dans le cas du PPy [12].

Lors d'un dopage continu, il y aura des interactions entre les états bipolaroniques créant ainsi deux bandes d'énergie. En cas de dopage plus élevé, les bandes de bipolaron supérieures et inférieures combinent avec les bandes de conduction et de valence, respectivement, ce qui donne une conductivité de type métallique au PPy [58].

Les deux états polaron et bipolaron du PPy sont sous forme oxydée, l'état bipolaron ayant une meilleure conductivité que l'état polaron. L'existence simultanée des états polaron et bipolaron est également possible et la conductivité du PPy dépend du pourcentage des états polaron et bipolaron [59].

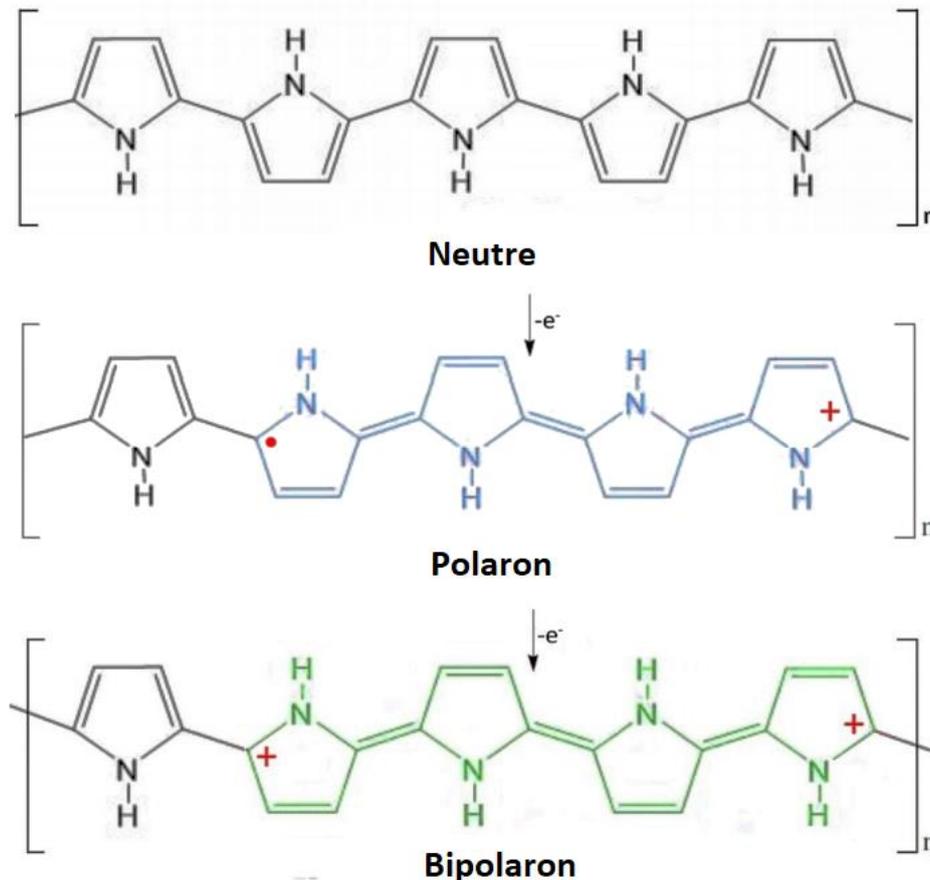
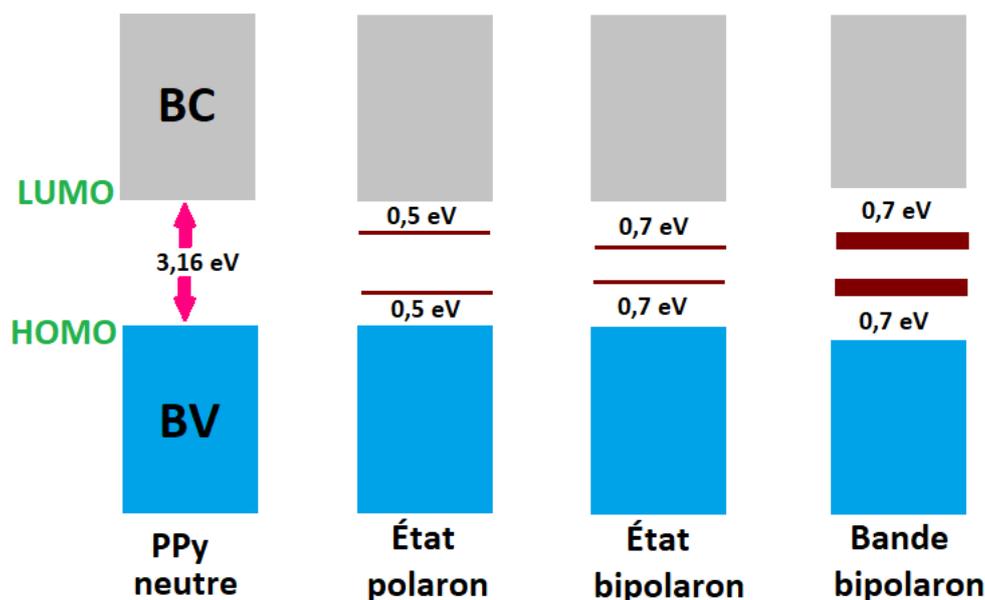


Figure I.17. Structure neutre, polaron et bipolaron du polypyrrole [60].

La structure de bande du polypyrrole avec différents niveaux de dopage a été testée. Le polypyrrole vierge non dopé agit comme un matériau semi-conducteur avec une bande interdite élevée de 3,16 eV.

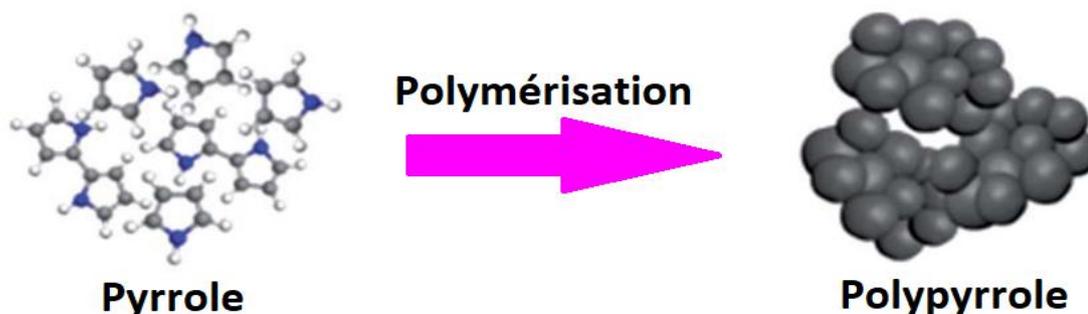
S'il est oxydé, l'énergie de bande interdite est réduite de 3,16 eV à 1,4 eV (voir la Figure I.18), nous pouvons voir la transformation d'un polypyrrole semi-conducteur en un polypyrrole métallique [61].



**Figure I.18.** Bandes électroniques du polypyrrole (PPy) neutre, polaron, bipolaron, et bande bipolaron [62].

### 3.4 Synthèse du polypyrrole

La polymérisation chimique et électrochimique sont les deux méthodes les plus répandues pour synthétiser le polypyrrole. D'autres méthodes de synthèse, telles que la lithographie [63] ou la technique à base de plasma [64], sont également disponibles, mais elles sont moins courantes.



**Figure I.19.** Illustration schématique de la procédure de formation de PPy.

### 3.4.1 Synthèse électrochimique

La synthèse électrochimique est une approche populaire pour fabriquer du polypyrrole hautement conducteur. La procédure et la technique sont similaires à celles utilisées pour d'autres polymères conducteurs. En raison de la taille réduite de l'anode, le rendement du produit est limité dans ce procédé. L'avantage fondamental de cette technologie par rapport aux autres méthodes est que l'épaisseur et la morphologie de l'électrochimie peuvent être contrôlées. Dans ce mécanisme de, un cation de radical libre est développé en raison de la déprotonation, et ce radical libre attaque l'unité de monomère neutre. Après la réoxydation du radical dimère et la perte de proton, la molécule dimère peut subir une oxydation ultérieure., ce qui entraîne la croissance de la chaîne. La libération de protons au cours de l'oxydation du pyrrole a été observée expérimentalement [65], [66].

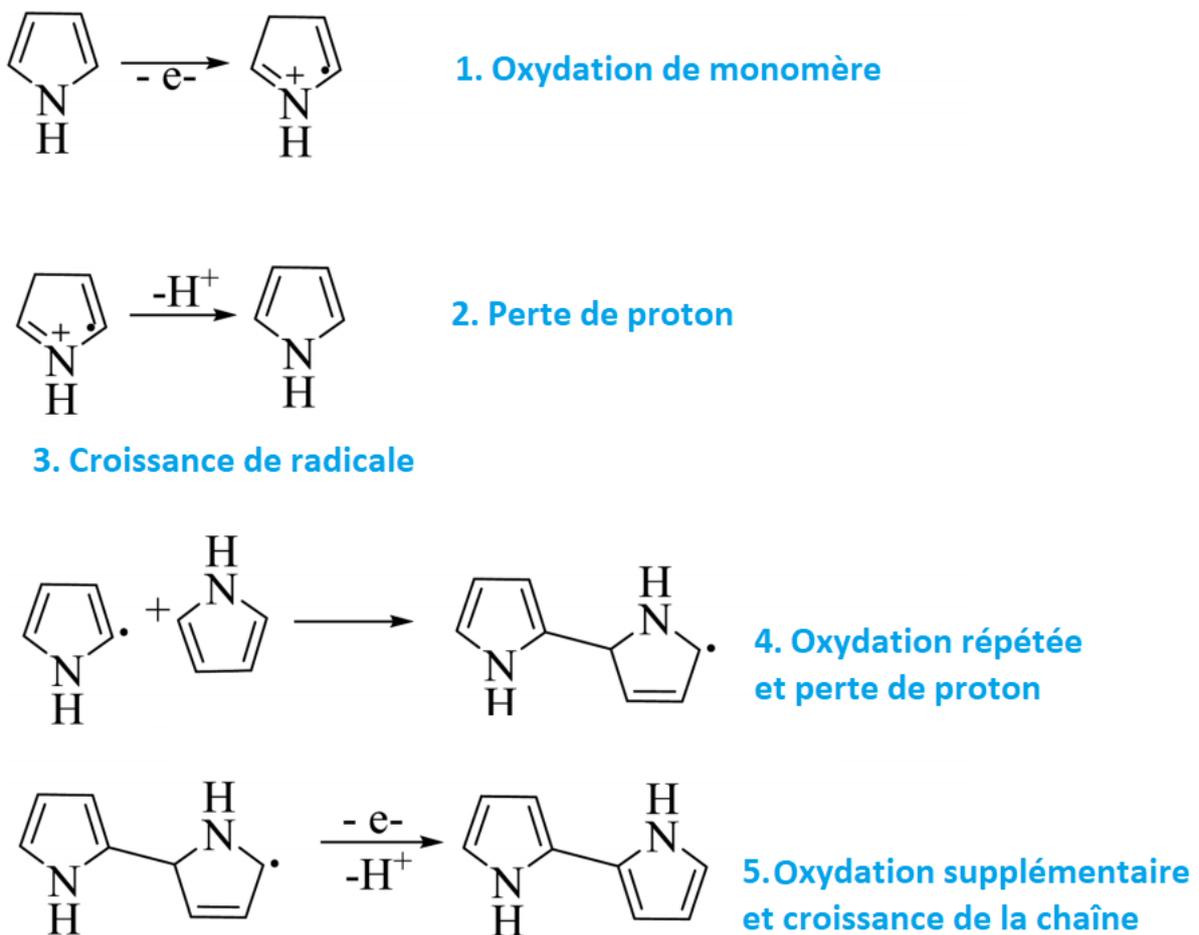


Figure I.20. Mécanisme de synthèse électrochimique du polypyrrole [67].

### 3.4.2 Synthèse chimique

Le polypyrrole est fabriqué par polymérisation oxydative, le chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3$ ) et le persulfate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) sont deux agents oxydants qui ont traditionnellement été utilisés dans la synthèse chimique du polypyrrole.

La figure I.21 décrit le mécanisme de formation de la chaîne PPy. Le ( $\text{FeCl}_3$ ) ou le ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) ont agi comme des Agents oxydants en créant des radicaux cationiques chimiquement actifs à partir des monomères. Le couplage entre deux radicaux a entraîné la formation d'une liaison entre leurs positions  $\alpha$  et la formation du dihydromère dication. La perte de deux protons a formé le dimère aromatique.

Les chaînes polymères ont continué à développer tant que le pyrrole et l'agent oxydant étaient disponibles. La chaîne de PPy présentait une structure conjuguée ultra-longue parfaite avec des liaisons C=C et des liaisons C-C disposées en alternance. Si le rapport molaire du  $\text{FeCl}_3$  au pyrrole était élevé, plus de contre-anions seraient laissés dans la solution à la fin de la réaction de polymérisation. Si le rapport molaire de  $\text{FeCl}_3$  au pyrrole est faible, le monomère peut ne pas être complètement polymérisé et les longueurs de conjugaison du PPy formé serait diminuée [68], [69].

La chaîne PPy a été simultanément dopée par HCl au cours de la polymérisation, la combinaison des protons du dopant et des atomes de carbone sur le squelette du PPy a provoqué une réduction de la densité des nuages d'électrons sur les atomes de carbone pour la conduction électrique [70].

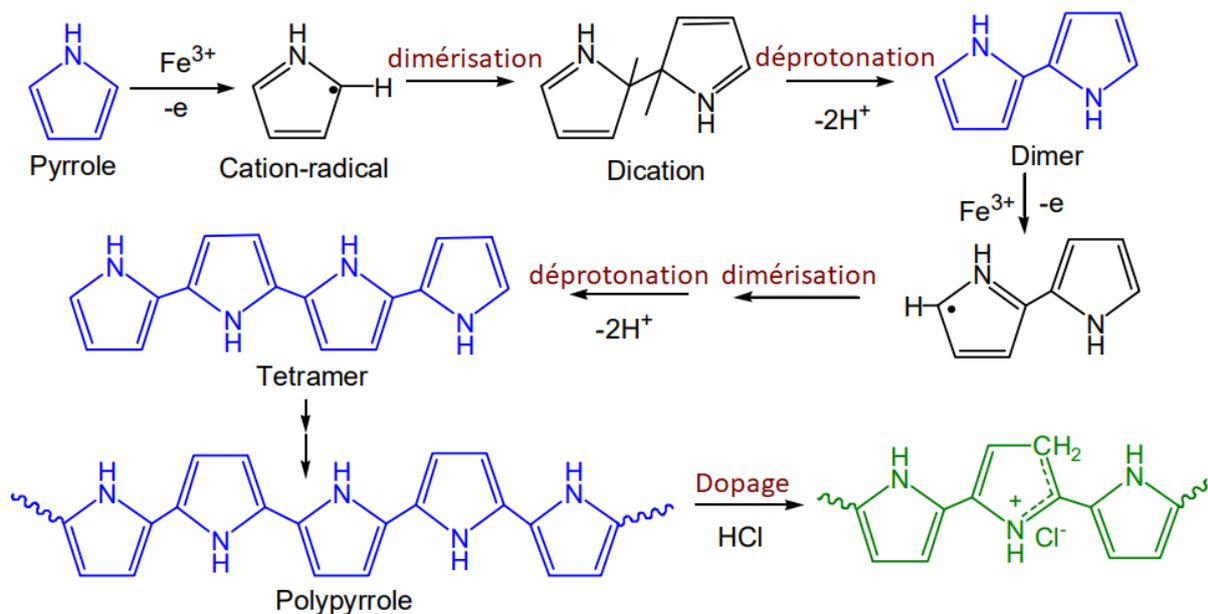


Figure I.21. Diagramme schématique de formation chimique du polypyrrole [71].

### 3.5 Solubilité de polypyrrole

La solubilité du polypyrrole est limitée par sa structure dure et sa réticulation, quelle que soit la méthode de production chimique ou électrochimique. Le polypyrrole est insoluble dans la plupart des solutions organiques ou aqueuses, Cependant, des recherches ont révélé que le polymère ne se solubilise que faiblement dans la pyridine, le diméthyle formamide et le diméthyle sulfoxyde, ce qui donne des solutions de couleur noire intense [72], [73].

### 3.6 Applications de polypyrrole

Récemment, les nanoparticules à base de polypyrrole ont fait l'objet d'une grande attention et sont devenus un domaine important de la recherche et du développement actuels. Le PPy a été démontré qu'il peut adsorber efficacement les colorants organiques ou stimuler leur décomposition photocatalytique et donc être pris en compte dans des problématiques environnementales comme le traitement de la pollution de l'eau [74].

Les nanocharges du PPy ont été reconnu par diverses applications où il : accélérer la diffusion de l'électrolyte dans les supercondensateurs, assurer une dissociation efficace de l'excitation dans les cellules solaires, améliorer la sensibilité des capteurs et réduire le temps de réponse dans les dispositifs électrochromiques [75], Le PPy est utilisé dans les batteries, les capteurs inhibiteurs de corrosion, les condensateurs électrochimiques, les photoconducteurs . D'autres applications associées à le PPy sont illustrées dans la Figure I.22.

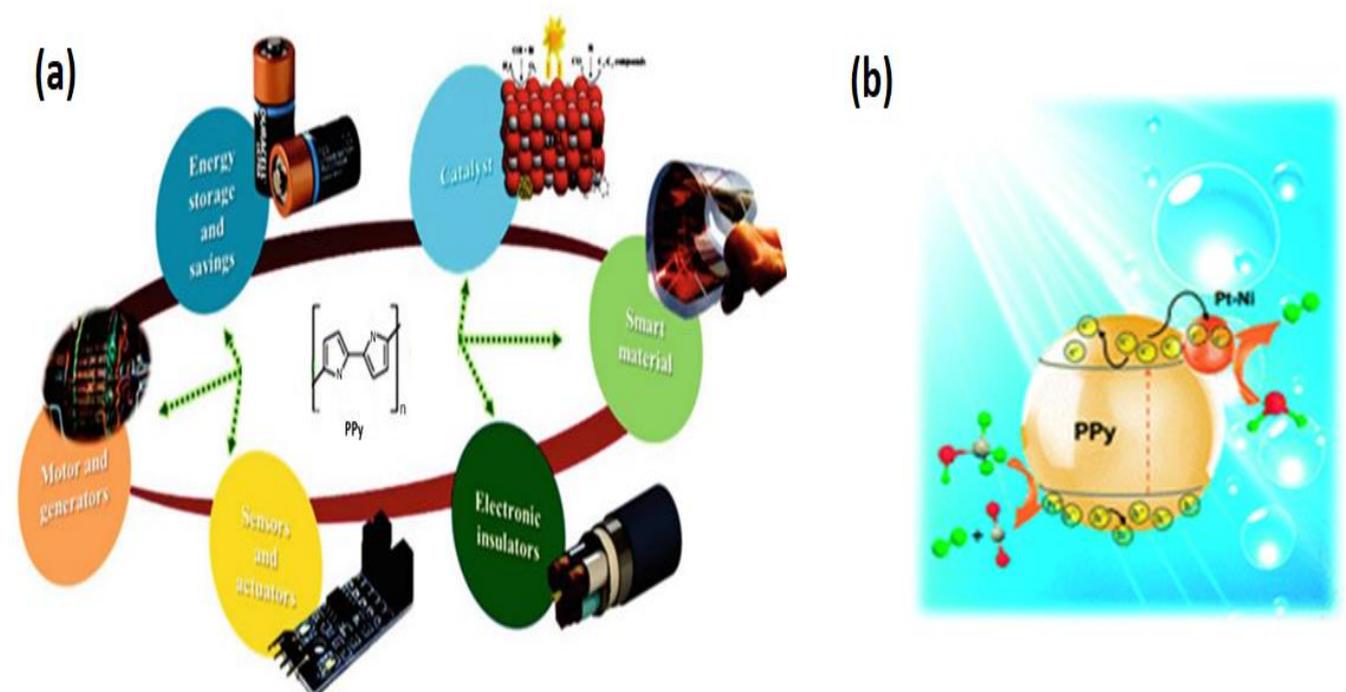


Figure I.22. (a) Différents domaine d’application de PPy [75] ; (b) Utilisation de PPy comme photocatalyseur [76].

#### 4 Le poly(N-méthyl pyrrole)

Les dérivés de N-alkyl pyrrole conviennent comme produits synthétiques pour la synthèse de produits naturels, et ils sont utilisés pour préparer des produits pharmaceutiques, des colorants, des produits chimiques photographiques, et d'autres composés organiques. Ces produits sont également utilisés comme précurseur pour le processus de polymérisation et sont donc connus pour concourir avec d'autres polymères à faible bande interdite. Aujourd'hui, une énorme variété de dérivés du pyrrole est préparée en utilisant différentes méthodes de synthèse [77].

Bien que la seule différence entre le poly (N-méthyl pyrrole) (PNMPy) et le polypyrrole (PPy) soit la N-méthylation, leurs caractéristiques sont très différentes. Par exemple, le premier a un potentiel d'oxydation plus élevé que le second. En outre, le PNMPy présente des caractéristiques électrochimiques et électriques médiocres par rapport au PPy, ce qui a été lié à la réticulation plus forte du premier [78].

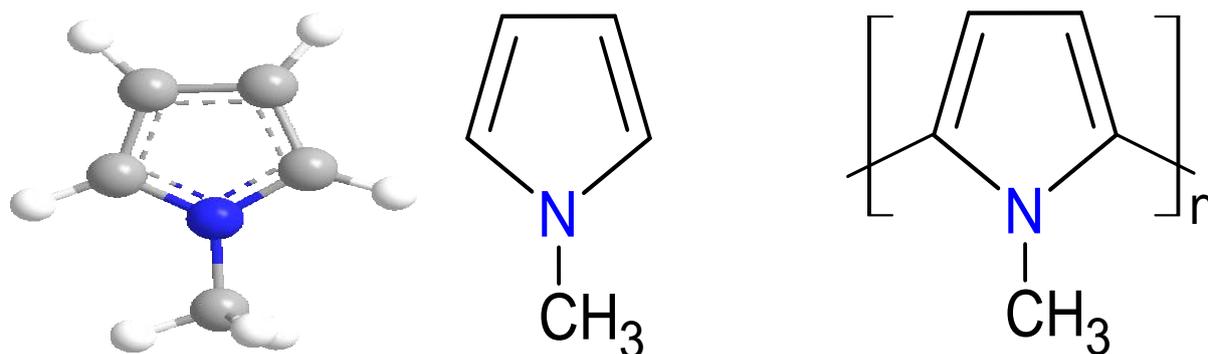
Le N-méthyl pyrrole est considéré comme ayant des avantages quand par rapport au pyrrole, en raison du groupe méthyle qui peut créer un effet hydrophobe. D'autre part, ce groupe peut également diminuer la force d'adhésion à la surface du métal [79].

Le N-méthyl pyrrole (NMPy) présente une meilleure résistance mécanique, une grande activité anodique plus élevée et des coûts de production plus faibles que le pyrrole.

La copolymérisation du Py avec NMPy est également très utile pour améliorer diverses propriétés comme la solubilité et la conductivité électrique [80].

**Tableau I.4.** Propriétés physico-chimiques de N-méthyl pyrrole

Noms alternatifs	N-Méthyl pyrrole
Pureté	≥99%
Poids moléculaire	81.12
Formule moléculaire	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N
Etat physique	Liquide
Stockage	Stocker à température ambiante
Point de fusion	-57° C
Point d'ébullition	112-113° C
Densité	0.91 g/cm <sup>3</sup> à 25° C
Couleur	Jaune-marron

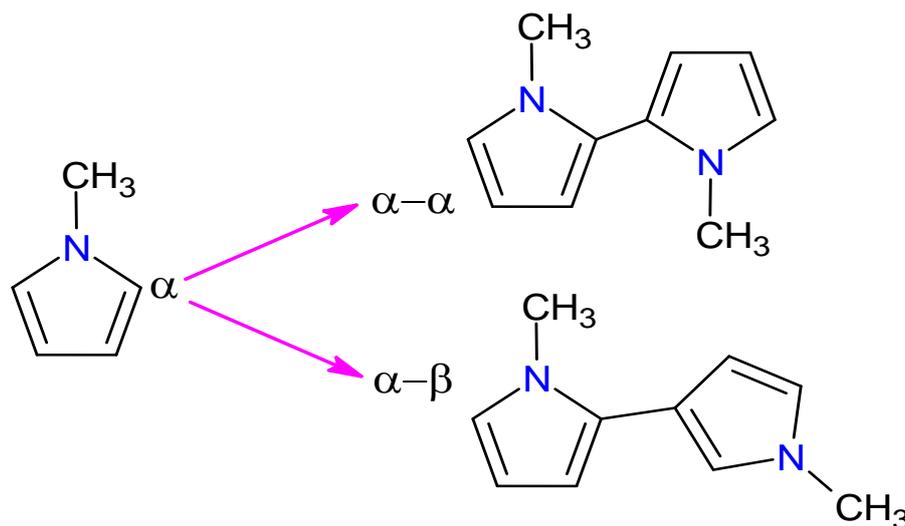


**Figure I.23.** Structure chimique de NMPy monomère et poly(NMPy).

La polymérisation a commencé en considérant la réaction de l'unité monomère ( $M^{\cdot+}$ ), qui était dans l'état de cation radicalaire, avec le monomère ( $M$ ) pour donner le dimère  $2M^{\cdot+}$ .

Le site réactif de  $M^{\cdot+}$  est la position  $\alpha$ , tandis que  $M$  peut réagir à travers les positions  $\alpha$  et  $\beta$ .

Par conséquent, deux dimères, le  $\alpha,\alpha$  et le  $\alpha,\beta$ , ont été considérés pour chaque système [79].

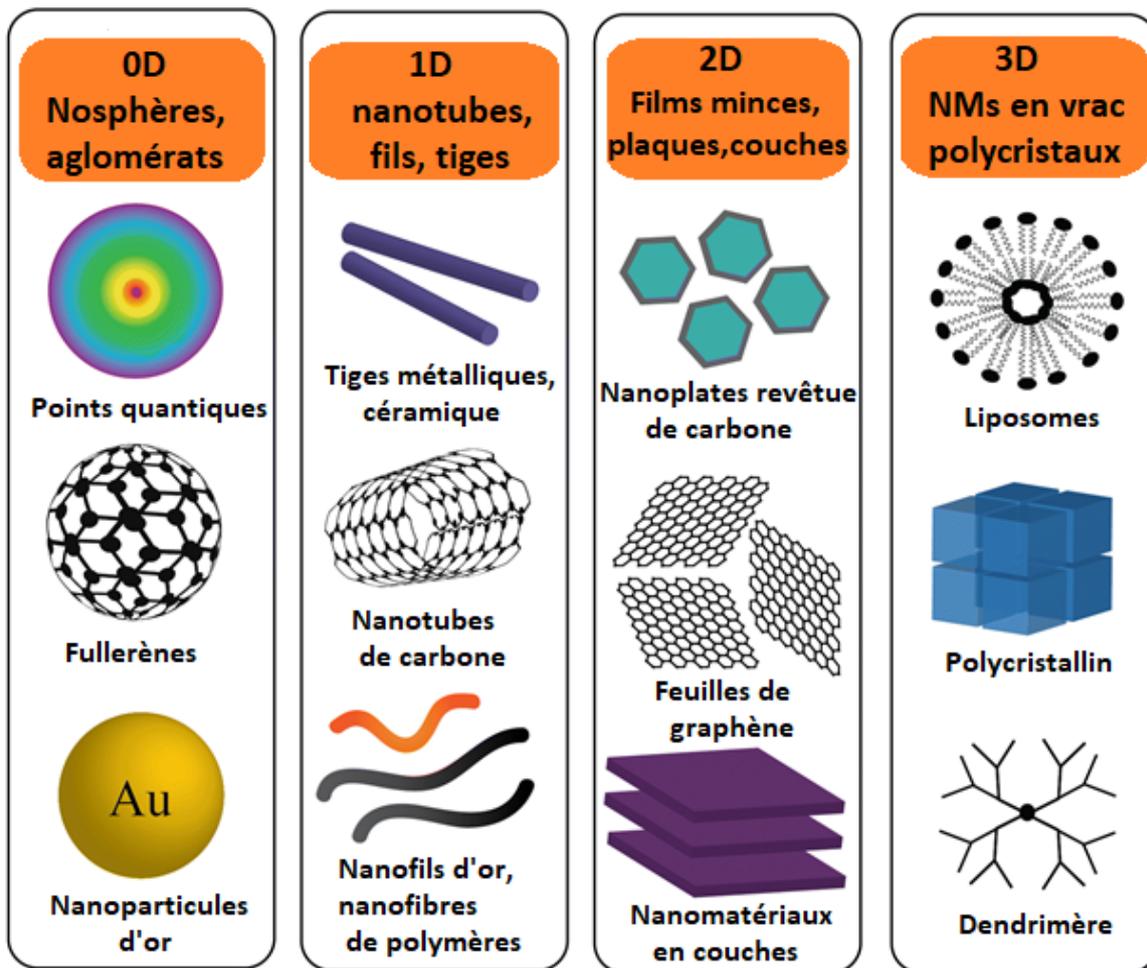


**Figure I.24.** Structure chimique  $\alpha-\alpha$  et  $\alpha-\beta$  de poly(NMPy) dimère [79].

## 5 Les charge inorganiques (nanoparticules)

### 5.1 Les nanomatériaux

En général, les matériaux nanostructurés peuvent être divisés en quatre classes en fonction des dimensions de leurs éléments structuraux (figure I.25) : les matériaux de dimension zéro (0D ; nanoclusters, nanoparticules), unidimensionnels (1D ; nanofils, tiges, nanotubes), bidimensionnels (2D ; couches et feuilles) et tridimensionnels (3D). Les nanocomposites 3D se forment lorsque deux ou plusieurs matériaux aux propriétés individuelles agissent en synergie pour créer un composite aux propriétés uniques [81].



**Figure I.25.** Schéma illustrant les dimensions relatives des nanoparticules avec des exemples de chaque catégorie [82].

Les nanomatériaux présentent des propriétés multifonctionnelles qui sont nettement différentes de celles des matériaux en vrac. Par exemple, les cristaux à l'échelle nanométrique ont un point de fusion bas, des constantes de réseau réduites, une structure cristalline différente, la disparition ou le décalage des températures de Curie (des matériaux ferroélectriques et

magnétiques), une conductivité électrique modifiée des métaux ou des oxydes, une résistance plus élevée à l'oxydation et à l'usure, et une grande sensibilité des capteurs par rapport à leurs équivalents en vrac. Les semi-conducteurs et les métaux deviennent des isolants et des semi-conducteurs, respectivement, lorsque la taille caractéristique des nanoparticules est de quelques nanomètres [83].

### 5.1.1 Approches de synthèse des nanomatériaux

Il existe deux approches, l'approche descendante et l'approche ascendante, pour la synthèse de nanomatériaux et de nanostructures. Dans l'approche descendante, un matériau de départ approprié est réduit en taille par des moyens mécaniques ou chimiques. L'approche ascendante fait référence à la construction d'une structure atome par atome, molécule par molécule, ou cluster par cluster. Dans cette approche, les blocs de construction nanostructurés (les nanoparticules) sont formés, puis assemblés pour former le matériau final à l'aide de procédures chimiques ou biologiques. L'attrition ou le broyage est une approche descendante typique pour la fabrication de nanoparticules (NPs), tandis que la dispersion colloïdale est un bon exemple d'approche ascendante pour la synthèse de nanomatériaux [84]–[87].

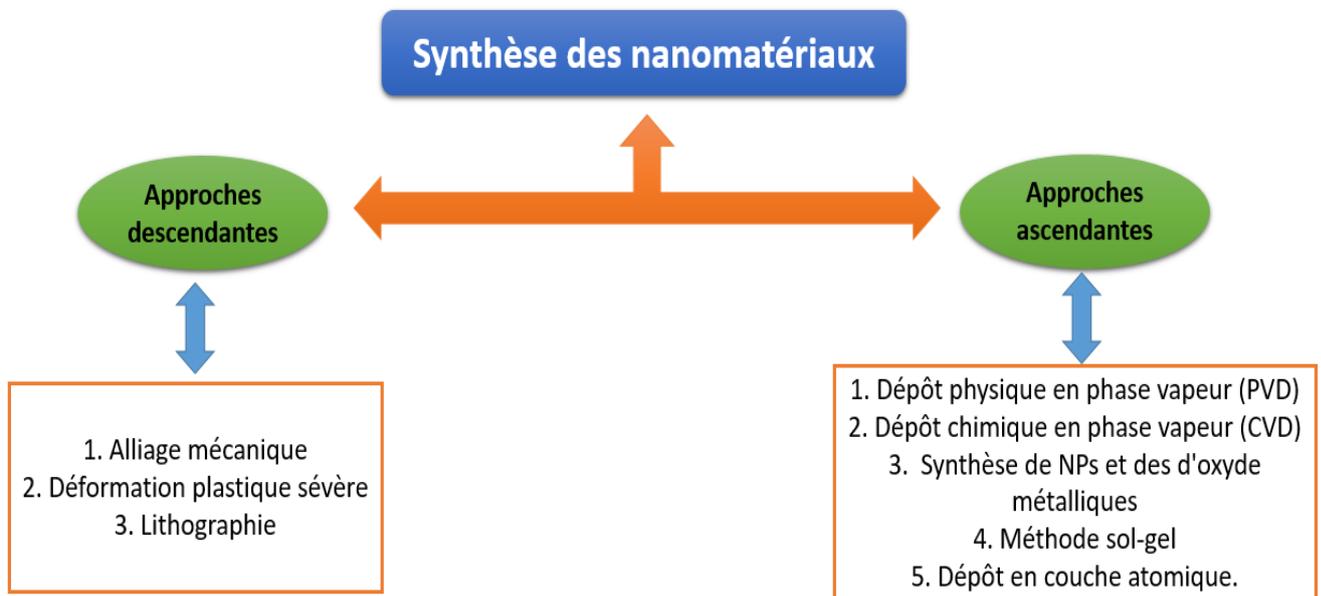


Figure I.26. Diagramme de synthèse des nanomatériaux.

### 5.1.2 Applications des nanomatériaux

Grâce à leurs propriétés thermiques, mécaniques et électriques uniques, les nanomatériaux ont été exploités pour diverses applications telles que photocatalyseurs, les nanofluides/ferrofluides, les dispositifs de stockage de l'hydrogène l'énergie solaire, les revêtements antibactériens, les capteurs à résistance magnétique géante, les transistors à

électron unique, l'industrie du bâtiment, les revêtements autonettoyants, les nanotextiles, le domaine biomédical, les filtres nanoporeux, le traitement de l'eau, le secteur automobile [88].

### 5.1.3 Les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont des matériaux qui permettent le développement d'activités importantes dans notre vie, comme le progrès des télécommunications et des transports. Un semi-conducteur est un matériau qui possède des propriétés de conductivité électrique intermédiaires entre un conducteur et un isolant. Pour mieux comprendre ce qui précède, il est possible d'utiliser la théorie des bandes, qui indique que, lorsque deux atomes forment une molécule, leurs orbitales atomiques s'assemblent pour former des orbitales moléculaires de liaison et d'anti-liaison, où les électrons de valence trouveront les orbitales de liaison remplies, de sorte que l'énergie du système est minimale [89].

Dans les matériaux conducteurs, comme les métaux, ces bandes sont pratiquement rassemblées, et dans les semi-conducteurs et les isolants, il existe un espace interdit entre les bandes, où les règles de la chimie quantique nous disent que la probabilité de trouver des électrons est nulle ; c'est ce que l'on appelle la bande interdite ( $E_g$ ). Les matériaux dont la bande interdite est supérieure à 4 eV sont considérés comme des isolants ; par contre, dans les semi-conducteurs, la bande interdite n'est pas si grande, de sorte que les électrons qui se trouvent dans la bande de valence peuvent passer dans la bande de conduction si le matériau est favorisé avec une énergie supérieure à la valeur de la bande interdite [90], [91].

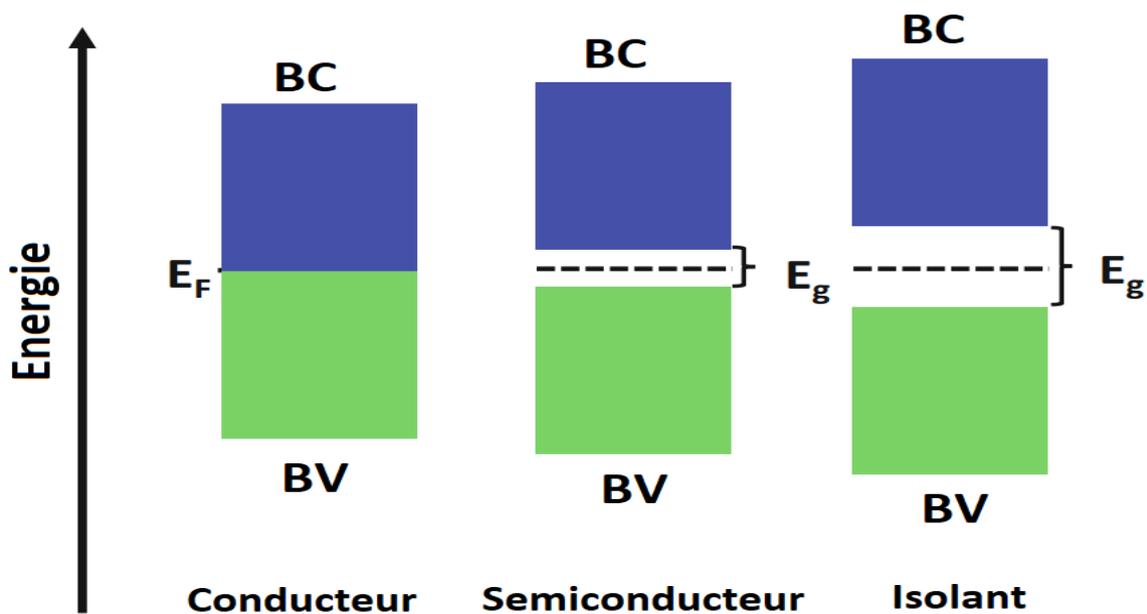


Figure I.27. Théorie des bandes dans différents types de matériaux en fonction de leur conductivité électrique.

### 5.2 Les oxydes métalliques

Divers nanomatériaux semi-conducteurs ont été synthétisés avec succès en vue de l'application de futurs dispositifs électroniques, optoélectroniques et de détection à l'échelle nanométrique. Parmi les semi-conducteurs, les oxydes métalliques apparaissent comme l'un des matériaux les plus polyvalents, en raison de leurs diverses propriétés, par exemple, activité catalytique, supraconductivité, ferroélectricité, magnétisme, la conductivité et les capacités de détection des gaz [92].

Les oxydes métalliques sont formés lorsque des ions métalliques forment des liaisons de coordination avec des oxydes, ce qui donne lieu à une structure très compacte. Les OM jouent un rôle majeur dans le domaine de la science des matériaux et dans de nombreux autres domaines. Les nanoparticules de OM présentent des propriétés physiques et chimiques extraordinaires. Les oxydes métalliques représentent une classe importante de matériaux pour la conversion de l'énergie et la détection de l'environnement, en raison de leur abondance naturelle, leur facilité de synthèse, leur faible coût et leur excellente stabilité [93].

De nos jours, des variétés d'oxydes métalliques ont été étudiés dans différents domaines, comme le  $ZnCo_2O_4$ , le  $TiO_2$ , le  $SnO_2$ , le  $ZnO$ , le  $CeO_2$ , le  $CuO$ , le  $Fe_2O_3$ , etc. En particulier, les nanomatériaux d'oxyde métallique dotés de propriétés mécaniques, électriques, bande interdite et optiques particulières ont suscité l'intérêt des chercheurs [94].

Afin d'améliorer les performances des nanomatériaux d'oxyde métallique pour la conversion photochimique et électrochimique de l'énergie et la détection environnementale, de plus en plus d'attention est portée sur les propriétés physico-chimiques intrinsèques des nanomatériaux d'oxyde métallique. Par exemple, les techniques des défauts des nanomatériaux d'oxyde métallique utilisés dans la biodétection photo-électrochimique, la photocatalyse, l'électrocatalyse [95].

En catalyse, l'activité des oxydes métalliques est améliorée lorsque la taille des particules diminue jusqu'à l'échelle nanométrique. Une meilleure activité catalytique par unité de poids. L'objectif des premières recherches était principalement d'étudier l'effet de la taille, mais il s'est récemment déplacé et amélioré à l'effet de la morphologie des particules d'oxyde lié à la méthode utilisée pour préparer le catalyseur [96].

Les dernières recherches dans le domaine de la catalyse des oxydes métalliques ont permis la synthèse de catalyseurs à haute sélectivité grâce à de nouvelles procédures de préparation et d'activation. Bien accepté aujourd'hui que la performance d'un catalyseur solide

dépend de la taille de ses particules solides, de leur forme, leur cristallinité, leur composition chimique (en vrac ou en surface), et leurs procédures de préparation et d'activation [97].

### 5.2.1 Dopage dans les oxydes métalliques

Les matériaux semi-conducteurs sont des candidats intéressants pour diverses applications en raison de l'effet de la taille de la bande interdite accordable et de la capture des porteurs de charge photogénérés. Le dopage est l'un des moyens prometteurs de moduler les propriétés optiques et électroniques du semi-conducteur, comme la bande interdite et les densités de courant souhaitables [98].

Le dopage affecte la concentration des porteurs de charge, la bande interdite, la structure cristalline, etc. Le dopage permet aux états énergétiques situés à l'intérieur de la bande interdite du semi-conducteur de se rapprocher de la bande d'énergie du type de dopant. Le dopant donneur d'électrons crée des états proches de la bande de conduction, tandis que le dopant accepteur d'électrons crée des états proches de la bande de valence (Figure I.28). La différence d'énergie entre les états introduits est la nouvelle bande interdite, qui est plus petite que la bande interdite d'origine [99].

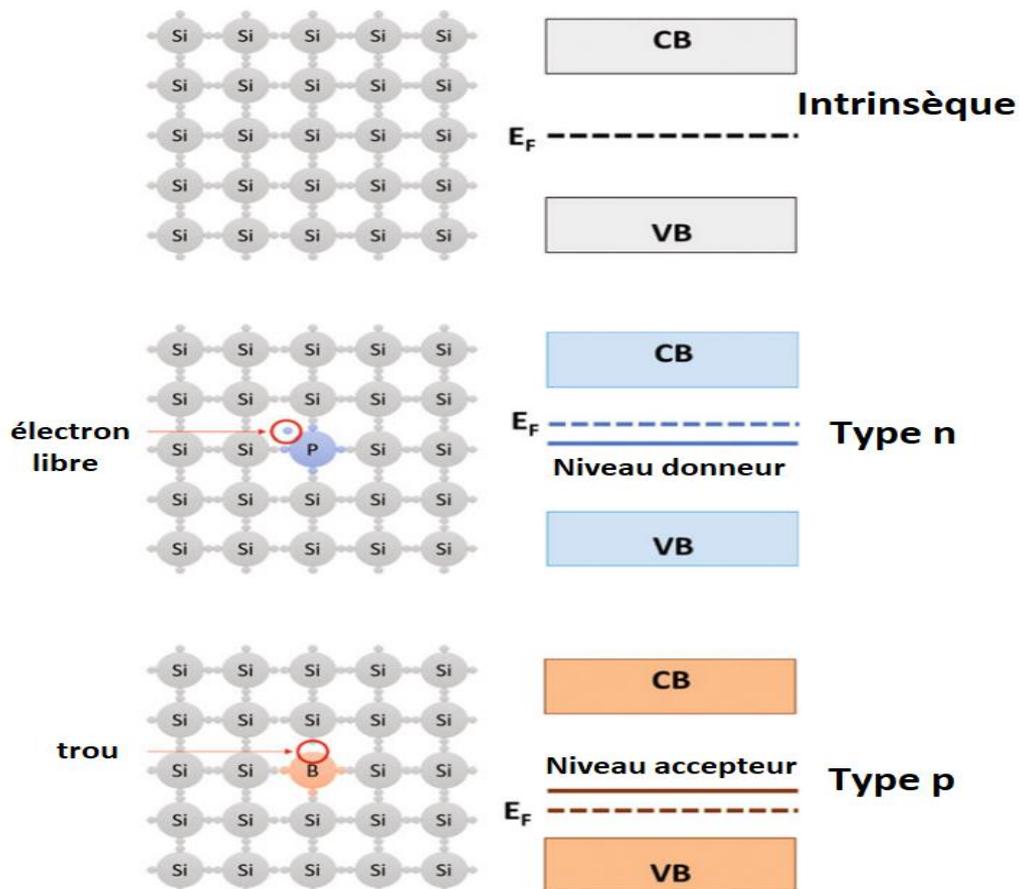


Figure I.28. Effet du dopage dans le silicium [100].

## **5.2.2 Synthèse des oxydes métalliques**

En général, les méthodes de synthèse des oxydes métalliques (OM) peuvent être divisées en deux groupes :

Les méthodes physiques telles que le broyage à billes, la pulvérisation, l'ablation au laser, l'électrospray, l'évaporation par faisceau électronique, etc.

Les méthodes chimiques telles que la méthode sol-gel, la méthode polyol, la méthode hydrothermale, méthode de co-précipitation, technique de microémulsion, dépôt chimique en phase vapeur, etc [101].

Différentes études dans la littérature indiquent que la méthode sol-gel est l'une des méthodes prometteuses pour contrôler la forme et la taille des OMs [102].

### **5.2.2.1 La méthode Sol-Gel**

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ».

La méthode sol-gel est l'une des approches synthétiques bien établies pour préparer des OMs de haute qualité ainsi que des composites d'oxydes mixtes. Cette méthode permet un excellent contrôle de la texture et les propriétés de surface des matériaux. En général, La méthode sol-gel peut être décrite en cinq étapes clés : l'hydrolyse, la polycondensation, le vieillissement, le séchage et la décomposition thermique [103].

On peut décrire de nombreux avantages du procédé sol-gel tels que (i) une meilleure homogénéité à partir des matières premières ; (ii) production de produits de haute qualité - car le précurseur organo-métallique des oxydes céramiques souhaités peut être mélangé, dissous dans un solvant spécifié, hydrolysé en un sol, puis en un gel avec une composition qui peut être hautement contrôlable ; (iii) une température de préparation plus basse, généralement comprise entre 200°C et 600°C ; (iv) bon mélange pour les systèmes à plusieurs composants ; (v) elle peut facilement façonner les matériaux en géométries complexes à l'état de gel ; (vi) peut fournir une méthode simple, économique et efficace pour produire des revêtements de haute qualité.

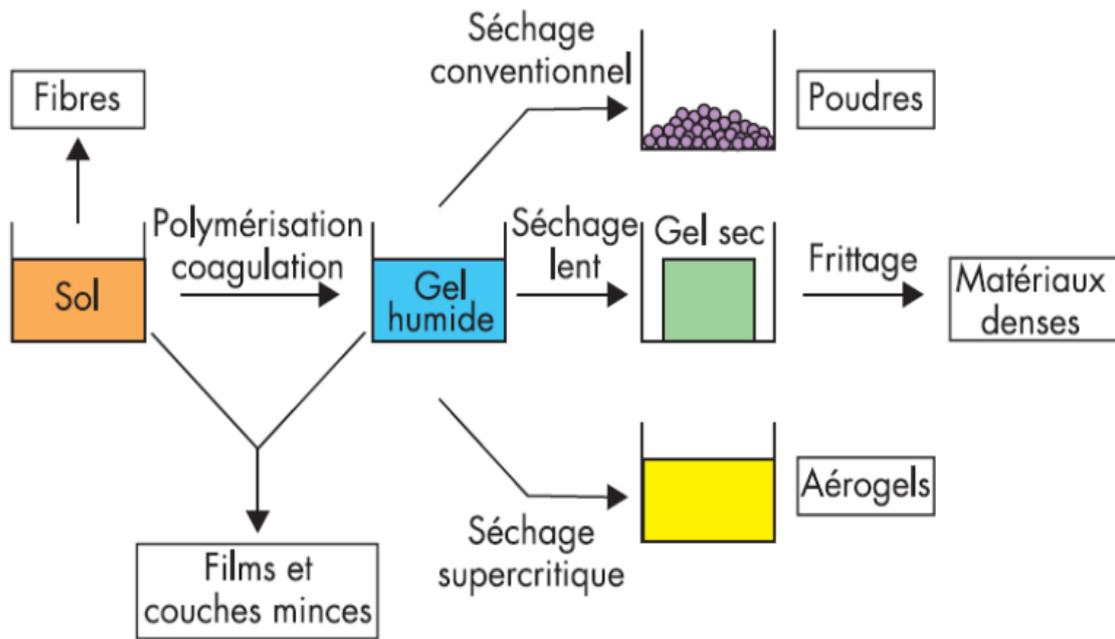


Figure I.29. Schéma de principe du procédé sol-gel [104].

### 5.2.3 Applications des oxydes métalliques

Les OM peuvent être utiles dans différents domaines allant des cosmétiques, les pigments de couleur, les revêtements d'écran, la photovoltaïque, la photocatalyse, l'administration de médicaments, etc. Les différentes applications des OM sont examinées ci-dessous :

#### 5.2.3.1 Applications de la photocatalyse

Les OM peuvent produire des porteurs de charge photogénérés lors de leur excitation avec la quantité d'énergie lumineuse requise et ont une importance technologique dans le nettoyage de l'environnement et l'électronique. Les OM ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnO}_2$  et  $\text{WO}_3$ ) ont été utilisés comme photocatalyseurs en raison de leurs propriétés optiques et électroniques contrôlables. La plupart des OM sont étudiés pour utiliser comme antibactériens et autonettoyants [105].

#### 5.2.3.2 Application de la photovoltaïque

Les technologies photovoltaïques utilisent oxydes métalliques semi-conducteurs, la flexibilité exceptionnelle de leurs propriétés optoélectroniques et la simplicité de leur méthode de préparation offrent aux oxydes métalliques une place exclusive dans la prochaine génération de dispositifs photovoltaïques. En outre, leur capacité remarquable à préserver ou à améliorer les caractéristiques du dispositif permet de les utiliser dans des applications semi-transparentes et transparentes et dans l'électronique imprimable [106], [107].

Les OMs sont utilisés pour différentes fonctions dans les cellules solaires, par exemple en tant que couche de transport d'électrons/couche de blocage de trous et en tant que matrices mésoporeuses dans les cellules solaires à pérovskite (PSC) et les cellules solaires à colorant (DSSC) [108], détection de gaz [109], production d'hydrogène [110], applications biomédicales [111], applications de stockage de l'énergie [112], photosynthèse artificielle [113].

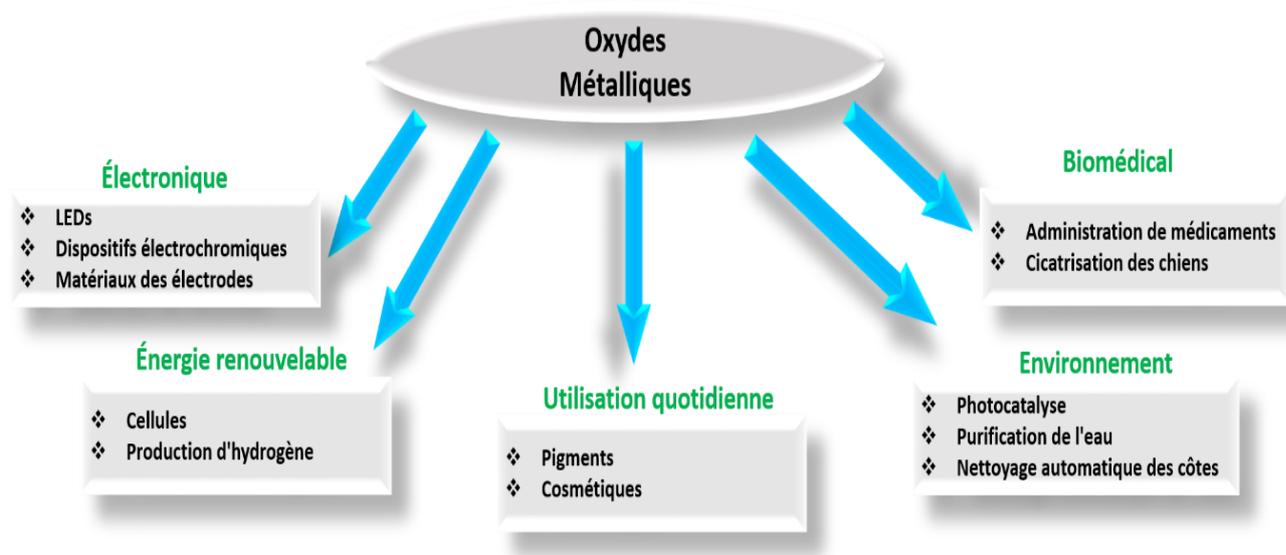


Figure I.30. Différents domaines d'applications des OMs [114].

### 5.3 La cobaltite de zinc ( $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ )

Les oxydes métalliques mixtes ont également fait l'objet de nombreuses recherches pour les activités catalytiques car ils possèdent naturellement des métaux avec des états de valence différents. Parmi ces oxydes métalliques mixtes, les oxydes de type spinelle et de type pérovskite sont les plus étudiés [115].

Les oxydes de type spinelle sont un groupe d'oxydes répondant à la formule  $\text{AB}_2\text{O}_4$  tel que ( $\text{A}^{2+}$   $\text{B}^{3+}$  et  $\text{O}^{2-}$ ) dans laquelle A est un ion métallique divalent ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , etc.) et B un ion métallique trivalent ( $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , etc.) [116].

Les structures typiques des spinelles sont généralement des oxydes cubiques à empilement serré avec deux sites tétraédriques et quatre sites octaédriques par unité de formule dans laquelle les ions  $\text{B}^{3+}$  occupent des sites octaédriques et les ions  $\text{A}^{2+}$  occupent des sites tétraédriques, la structure est appelée " cubique spinelle " [117] ; Le  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  fait partie des spinelles formés des cations  $\text{A}^{+2}$  et  $\text{B}^{+3}$ .

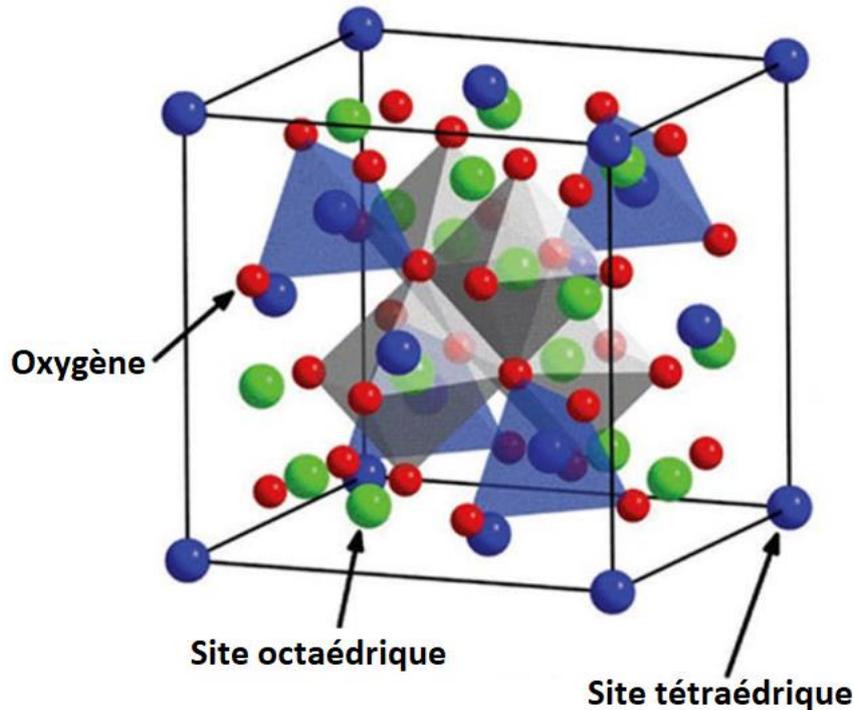


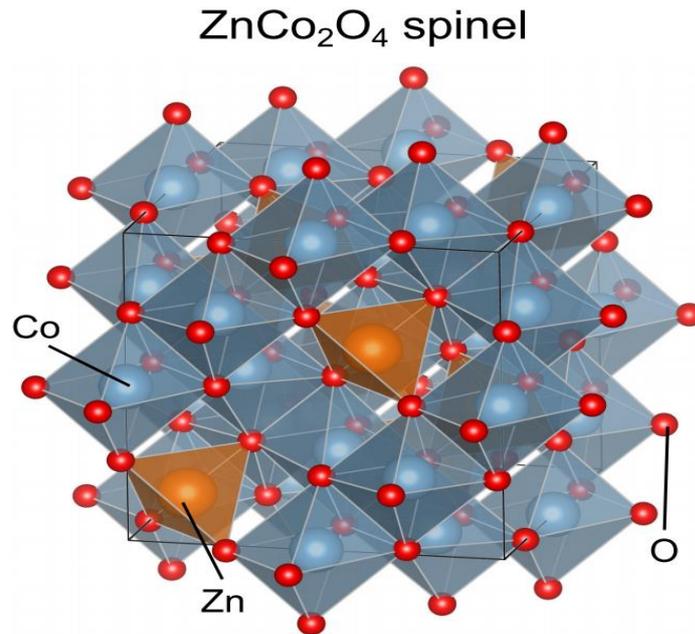
Figure I.31. Structure cristalline typique du type spinelle [118].

### 5.3.1 Propriétés de cobaltite de zinc ZCO

#### 5.3.1.1 Propriétés structurales et électriques

Les nanoparticules de  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  sont parmi les matériaux les plus prometteurs pour plusieurs applications technologiques et environnementales. Le spinelle cubique ZCO est isomorphe à la structure cristalline de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  où les sites tétraédriques  $\text{Co}^{2+}$  de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sont remplacés par  $\text{Zn}^{2+}$  tandis que la teneur en  $\text{Co}^{3+}$  dans les sites octaédriques reste inchangée, les atomes d'oxygène se trouvent aux coins des sites octaèdre/tétraèdre [119]; On pense que les défauts antisites de Zn (octaèdre) se comportent comme des accepteurs actifs, produisant les trous qui provoquent la conductivité de type p lorsqu'ils sont combinés avec des lacunes de Zn [120].

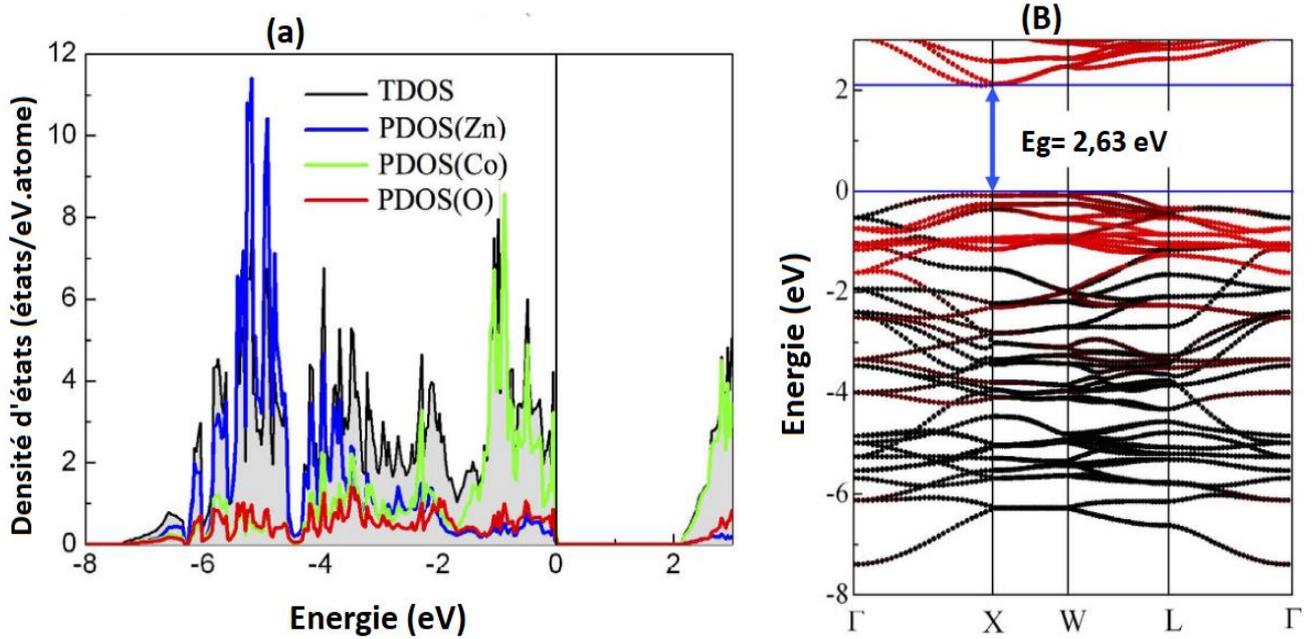
Le ZCO est un oxyde conducteur de type p avec un paramètre de réseau  $a$  de  $8,08 \text{ \AA}$  ( $a = b = c$ ) (Carte JCPDS n° 23-1390) [121], La conductivité des trous est augmentée d'un facteur  $10^4$  lorsque le Ni est dopé dans les sites du réseau de Zn et la bande interdite optique (gap indirecte) de ce semi-conducteur a été calculée d'environ  $2,63 \text{ eV}$  [122], la résistance est d'environ  $15 \text{ k}\Omega$  avec une mobilité inférieure à  $0,4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  et une densité de trous d'environ  $1,6 \cdot 10^{20} \text{ 1/cm}^3$  à température ambiante [123].



**Figure I.32.** Structure cristalline de cubique ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [124].

### 5.3.1.2 Propriétés électroniques

La densité d'états totale et partiel calculée sur la figure I.33 (a) montre que les orbitales O-2p ont une faible hybridation avec les états Co-3d juste en dessous du niveau de Fermi. Les deux orbitales Co-3d et O-2p déterminent le maximum de la bande de valence (MBV) de ZCO, tandis que le minimum de la bande de conduction (MBC) est principalement dominé par les états Co-3d dans la bande de conduction. L'atome de Zn est relativement inerte dans la détermination des extrémités de la bande de ZCO, mais il établit un pont entre les interactions entre les états Co-3d coordonnés de façon tétraédrique. Ces caractéristiques sont clairement visibles dans la structure de bande dans la Figure I.33 (b) où la couleur rouge indique les contributions de l'atome de Co. Nous voyons que le spinelle ZCO a une bande interdite directe car le maximum de la bande de valence est proche du point X le long de la direction X-W et le minimum de la bande de conduction est située au point X le long de X-W [125].



**Figure I.33.** (a) La densité totale (la ligne noire avec l'ombre grise) et la densité projetée d'états des atomes de Zn, Co et O. (b) Structure de bande, avec une couleur rouge indiquant les contributions de l'atome de Co. Les lignes bleues horizontales indiquent les positions énergétiques du MBV et du MBC [125].

### 5.3.1.3 Propriétés optiques

Les nanoparticules de  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  de type spinelle présentent une bonne absorption de la lumière de 200 nm à 600 nm. L'énergie de la bande interdite optique,  $E_g$  peut être estimée par des tracés d'expression de Tauc,  $(\alpha h\nu)^{1/n} = K(h\nu - E_g)$ , où  $h\nu$  est l'énergie photoélectrique,  $\alpha$  est le coefficient d'absorption,  $K$  est une constante relative à l'énergie photoélectrique, et  $n$  est égal à 2 pour une transition indirecte ou à 1/2 pour une transition directe. L'indice  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour déterminer la valeur de la bande interdite optique des nanoparticules de ZCO est  $E_g = 2,63$  eV [126].

### 5.3.1.4 Propriétés magnétiques

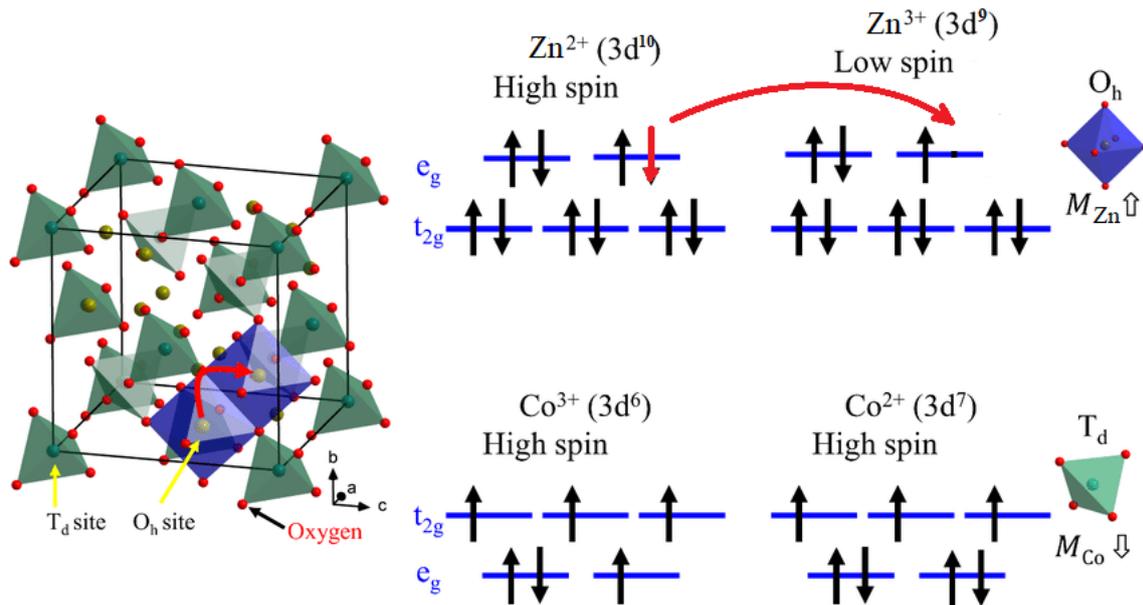
Les propriétés magnétiques observées de  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  varient largement du ferromagnétique au paramagnétique en passant par l'antiferromagnétique.

En général, ses propriétés magnétiques sont peu étudiées jusqu'à présent et seulement sur la base de quelques rapports dans la littérature. Les principaux efforts de recherche se sont jusqu'à maintenant concentrés sur l'exploration et l'utilisation de ses propriétés semi-conductrices.

Normalement, les ions  $\text{Co}^{3+}$  dans le  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  stœchiométrique sont dans un état de spin faible ( $S=0$ ), qui peut cependant être modifié par des désordres de site. Toutefois, cet état peut être modifié par une stœchiométrie insuffisante et un désordre du site [127], [128].

Ce désordre est expliqué comme suit : les sites Td sont occupés par des ions Co et les sites Oh sont partagés par des ions Zn et Co seuls les environnements locaux de deux sites Oh sont représentés par des polyèdres ombragés, tandis que les environnements locaux de tous les sites Td sont représentés.

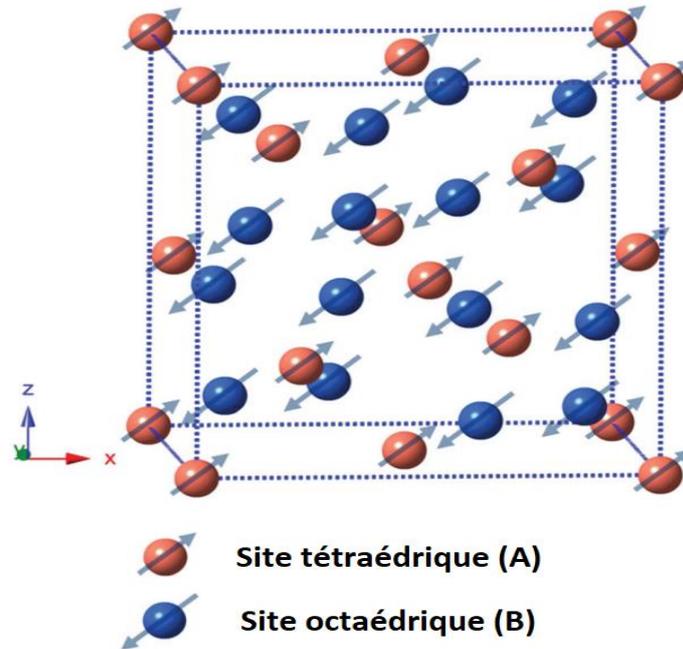
A droite : les configurations électroniques des ions Zn et Co sur les sites Oh et les sites Td respectivement, la flèche courbée indique le processus de saut entre voisins les plus proches [129].



**Figure I.34.** Gauche : Modèle atomique de la cellule unitaire de  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  dans la structure cristalline de spinelle inverse [129].

Les moments magnétiques des ferrites sont la somme des moments magnétiques des sous-réseaux individuels. Dans la structure de la ferrite spinelle, les cations situés en position tétraédrique et octaédrique représentent séparément deux sous-réseaux A et B à une intensité différente, dont l'interaction antiferromagnétique A-B (ions magnétiques occupant individuellement les sous-réseaux A et B) est la plus forte, l'interaction ferromagnétique A-A est presque dix fois plus faible que l'interaction antiferromagnétique A-B, et l'interaction ferromagnétique B-B est la plus faible [130].

La taille et la direction des moments magnétiques sont représentées par les flèches bleu clair. Les cations sont représentés par de petites sphères saumon et bleu royal aux emplacements tétraédriques et octaédriques respectivement.



**Figure I.35.** Représentation schématique de l'ordre magnétique de l'ensemble de ZCO de spinelle inversé dans une cellule unitaire [131].

### 5.3.2 Domaines d'applications des cobaltites de zinc (ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

Les cobaltites sont des oxydes mixtes de famille spinelle dont les propriétés remarquables dépendent de la structure cristallographique, de la composition chimique et de la microstructure. Leurs principales applications concernent les utilisations pour la protection de l'environnement comme les oxydes conducteurs transparents [132], les catalyseurs pour la réduction/évolution de l'oxygène [133] et les photocatalyseurs [134], comme électrode pour les batteries Li-ion [135] et dans les supercondensateurs [136]. Dans le domaine des capteurs de gaz, les dispositifs de détection basés sur les nanoparticules de ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ont montré une excellente sensibilité au gaz de pétrole liquéfié [126], au H<sub>2</sub>S [137], à l'éthanol [138], à l'acétone [139] et au formaldéhyde [140], probablement en raison de leur surface élevée. De plus, ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a également été utilisé comme capteur de gaz Cl<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, SO<sub>2</sub>, CO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, éthylène, xylène, toluène et méthanol [137]–[140].

### 5.4 L'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>)

Les matériaux conducteurs transparents (TC), y compris les oxydes conducteurs transparents (TCO) comme SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, NiO, etc, jouent un rôle essentiel dans de nombreux dispositifs optoélectroniques en raison d'une combinaison unique de conductivité électronique et de transparence dans le domaine visible. Leur capacité à conduire les charges électriques tout en permettant la transmission de la lumière, ces films d'oxydes métalliques sont

des collecteurs de courant transparents pour de nombreux dispositifs optoélectroniques tels que les écrans plats, les dispositifs photovoltaïques, les diodes électroluminescentes organiques (OLED), les fenêtres intelligentes et les cellules photoélectrochimiques [141].

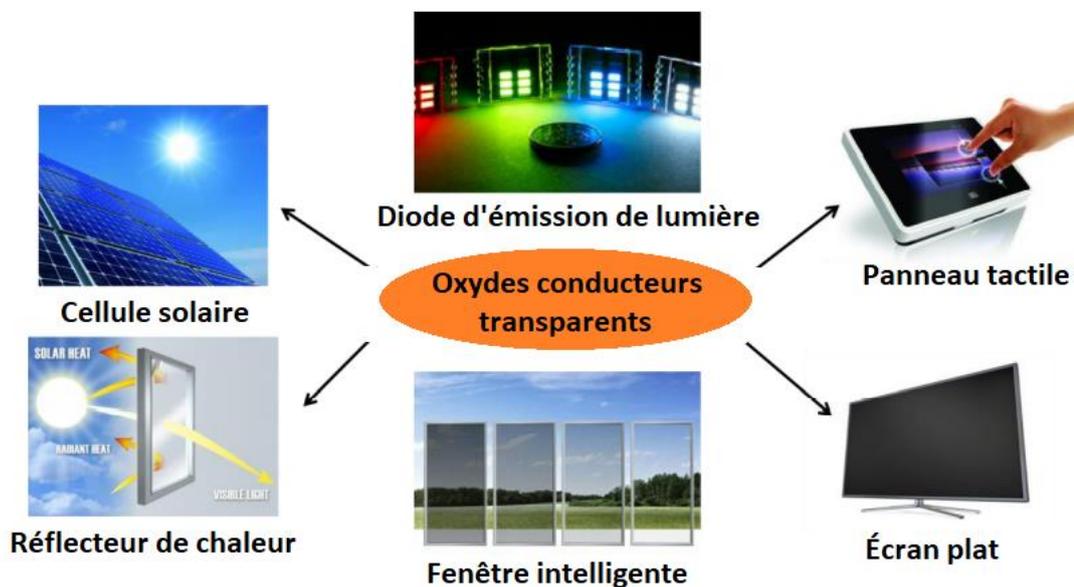


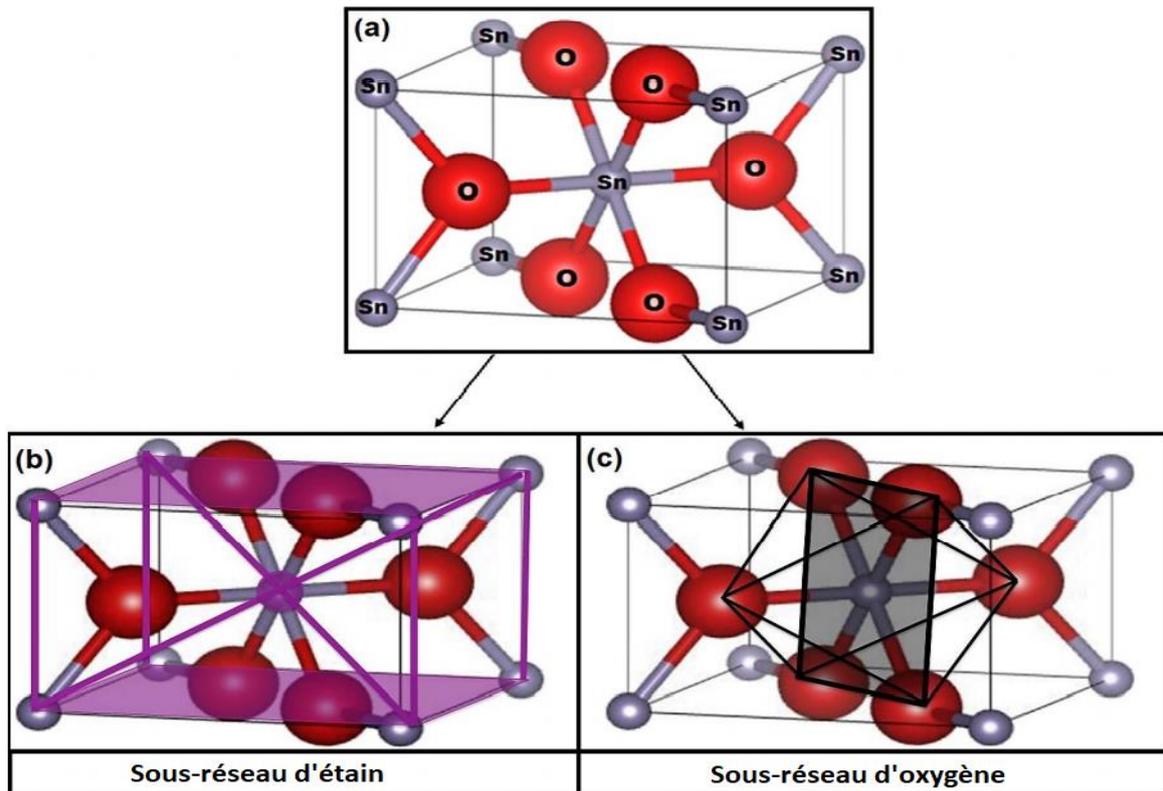
Figure I.36. Applications des oxydes conducteurs transparents dans l'optoélectronique [141].

Le dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ , oxyde stannique) est l'un des matériaux conducteurs transparents les plus étudiés en raison de sa grande disponibilité, de son faible prix et de sa grande stabilité thermique et chimique [142].

#### 5.4.1 Propriétés d'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ )

##### 5.4.1.1 Propriétés structurales

Dans la nature, il se présente sous la forme du minéral cassitérite. Il se cristallise dans une structure tétragonale de type rutile à groupe d'espace  $P4_2/mnm$ , dans laquelle chaque atome d'étain est entouré de six atomes d'oxygène dans un réseau octaédrique, et chaque atome d'oxygène est entouré de trois atomes d'étain dans un réseau plan. Outre le  $\text{SnO}_2$ , un autre oxyde d'étain connu est l'oxyde stanneux ( $\text{SnO}$ ) qu'il a la structure litharge moins courante, qui est très instable et se transforme en un mélange de  $\text{SnO}_2$  et de Sn métallique à des températures élevées [143].



**Figure I.37.** (a) Schéma de la cellule unitaire du SnO<sub>2</sub> de type rutile (b) Sous-réseau d'étain : symétrie tétragonale. (c) Sous-réseau d'oxygène : octaèdre (symétrie cubique) [144].

Les transitions de phase dans le SnO<sub>2</sub> attirent une attention particulière car le SnO<sub>2</sub> est analogue à la silice (SiO<sub>2</sub>). La découverte d'une structure de type rutile à partir de cratères d'impact a conduit à plusieurs recherches expérimentales sur la relation de stabilité de ces phases en fonction de la pression et de la température.

Des études précédentes ont montré que le SnO<sub>2</sub> subit une transition des structures cristallines sous l'effet de la pression se déroule comme suit : type rutile - Type CaCl<sub>2</sub> - Type  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> - Type pyrite - phase orthorhombique de type ZrO<sub>2</sub> I - type fluorite - type cotunnite phase orthorhombique II [145].

La figure I.38 montre les différentes phases d'oxyde d'étain : (a) Rutile (P4<sub>2</sub>/mmm) et type CaCl<sub>2</sub> (Pnm), (b) type  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> (Pbcn), (c) type pyrite (Pa3), (d) type ZrO<sub>2</sub> (Pbca), (e) type fluorite (Fm3m) et (f) type cotunnite (Pnam).

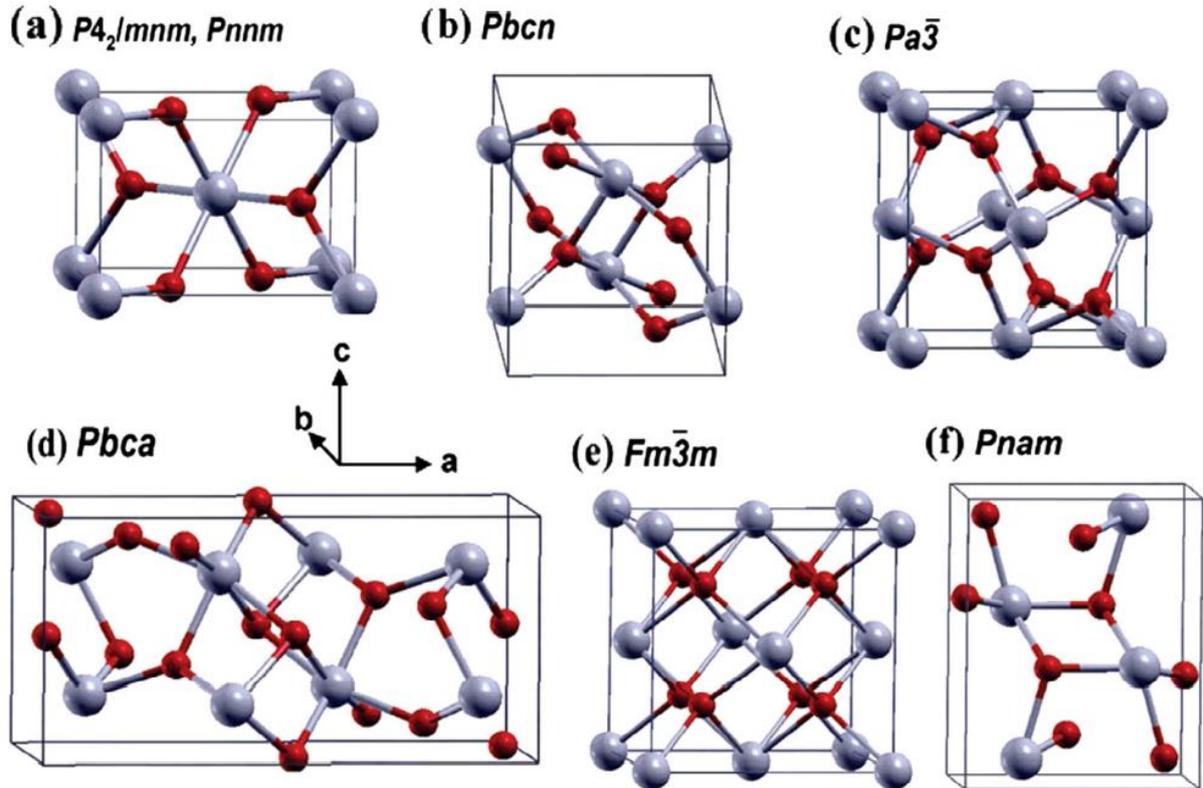


Figure I.38. Structures cristallines des polymorphes de  $\text{SnO}_2$  [146].

#### 5.4.1.2 Propriétés électriques et dopage

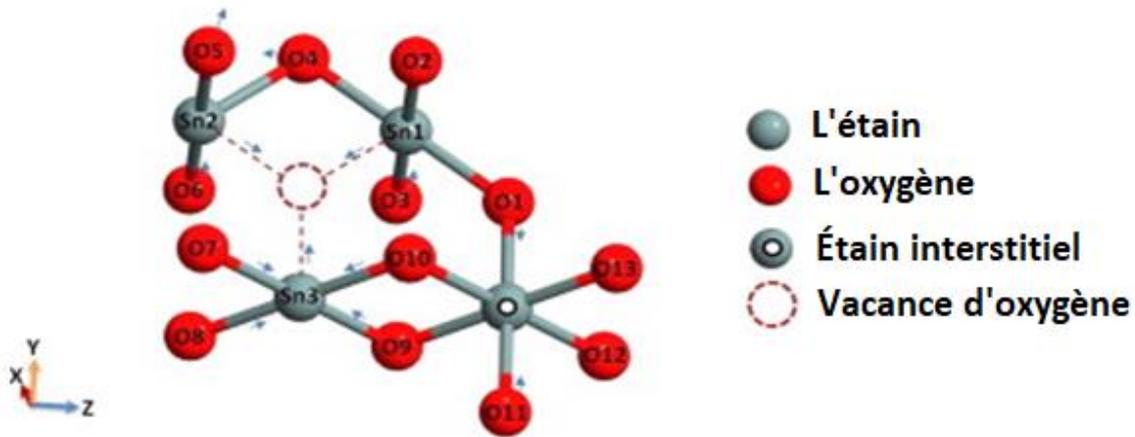
Pour les monocristaux de  $\text{SnO}_2$  ainsi que pour les fines couches amorphes de  $\text{SnO}_x$ , des concentrations élevées de porteurs de charge de  $10^{18}$ - $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  et des mobilités élevées de porteurs de charge de  $80$ - $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  ont été atteintes, les monocristaux ayant généralement des mobilités plus élevées [147].

Pour le  $\text{SnO}_2$  rutile, des constantes diélectriques statiques de 12 et 7 perpendiculaires et parallèles à l'axe  $c$  tétragonale ont été calculées [148].

Le  $\text{SnO}_2$  (comme les autres TCO) est principalement de type  $n$ . La facilité de créer des vacances d'oxygène ou des interstitiels de cations ou, alternativement, l'interaction de l'hydrogène avec des impuretés acceptrices est discutée comme une base pour cette caractéristique. L'antimoine est un dopant de type  $n$  commun, et un transport ambipolaire a été observé [149], [150].

Par conséquent, la production de  $\text{SnO}_2$  de type  $p$  suscite un grand intérêt et sa réalisation ouvrirait de nombreuses nouvelles possibilités en termes d'applications. L'utilisation de dopants accepteurs tels que le gallium, l'aluminium, l'indium ou l'azote, qui remplacent les atomes d'oxygène de la matrice  $\text{SnO}_2$  par les atomes accepteurs correspondants. Cependant, l'instabilité du  $\text{SnO}_2$  dopé à l'azote reste un problème à résoudre [151].

Le codopage à double accepteur a récemment été proposé comme un moyen d'améliorer la stabilité des dopants N dans le SnO<sub>2</sub>. Les chercheurs ont montré que le dopage GaN combiné à un traitement thermique approprié peut contrôler la polarité de la conduction et la concentration des porteurs. Ces chercheurs ont remarqué une transition n → p → n dans les films GaN : SnO<sub>2</sub>, qu'ils ont attribuée aux substitutions de N-O (n → p) et à leur rupture à des températures plus élevées (p → n) [152].



**Figure I.39.** La création des sites interstitiels d'étain et des vacances d'oxygènes dans la structure rutile de SnO<sub>2</sub> [153].

#### 5.4.1.3 Propriétés électroniques

La structure de bande de SnO<sub>2</sub> est représentée sur la figure I.40. Le SnO<sub>2</sub> est un semi-conducteur à bande interdite directe de 3,6 eV est obtenue, la transition électron-trou la plus basse en énergie se produisant au point  $\Gamma$ . Le maximum de la bande de valence (VBM) étant choisie comme énergie de référence. La différence n'apparaît que dans la sous-estimation de la bande interdite de la répulsion O (p)-métal (d), ce qui est typique de la théorie DFT [154].

Le haut de la bande de valence (BV) est principalement constitué de contributions des états O (p), tandis que le bas de la bande de conduction (BC) a un caractère anti liaison provenant des états Sn (4s) et O (p). La sous-estimation a généralement été liée à l'absence de discontinuité dans le potentiel d'échange-corrélation. La représentation précise de la structure électronique implique une approximation centrale sous la forme du remplacement de l'énergie propre de corrélation d'échange par son expansion linéaire dans l'interaction coulombienne dynamiquement blindée [155].

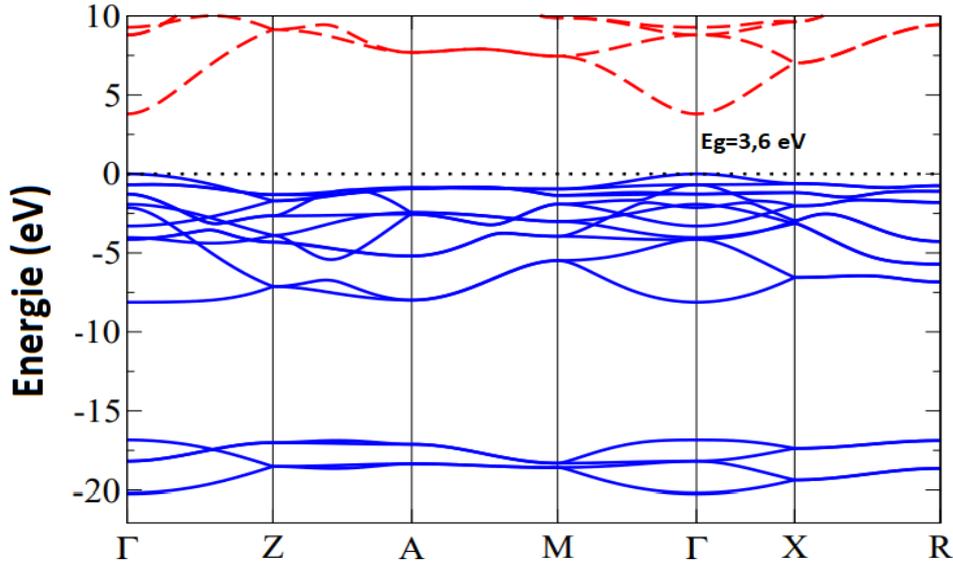


Figure I.40. La structure de bande du SnO<sub>2</sub> obtenue à partir de calcul DFT [156].

#### 5.4.1.4 Propriétés optiques

Au point  $\Gamma$ , le SnO<sub>2</sub> présente un gap optique d'environ 3,6 eV [157]. Ce vide est également connu sous le nom de gap fondamental, et il est absolument interdite. En tant que composant des TCO, sa transparence a une valeur élevée de 80% à partir de l'absorption fondamentale de 343 nm jusqu'à des longueurs d'onde d'environ 2000 nm. Le principal signal de luminescence apparaît autour de 350 nm [158].

Lorsque le dopage, le chauffage ou d'autres traitements sont appliqués au SnO<sub>2</sub>, des changements dans la valeur générale de la bande interdite de 3,6 eV sont enregistrés, les mécanismes cités comprennent la diminution de la bande interdite par l'introduction des alliages ou des autres nanoparticules [159].

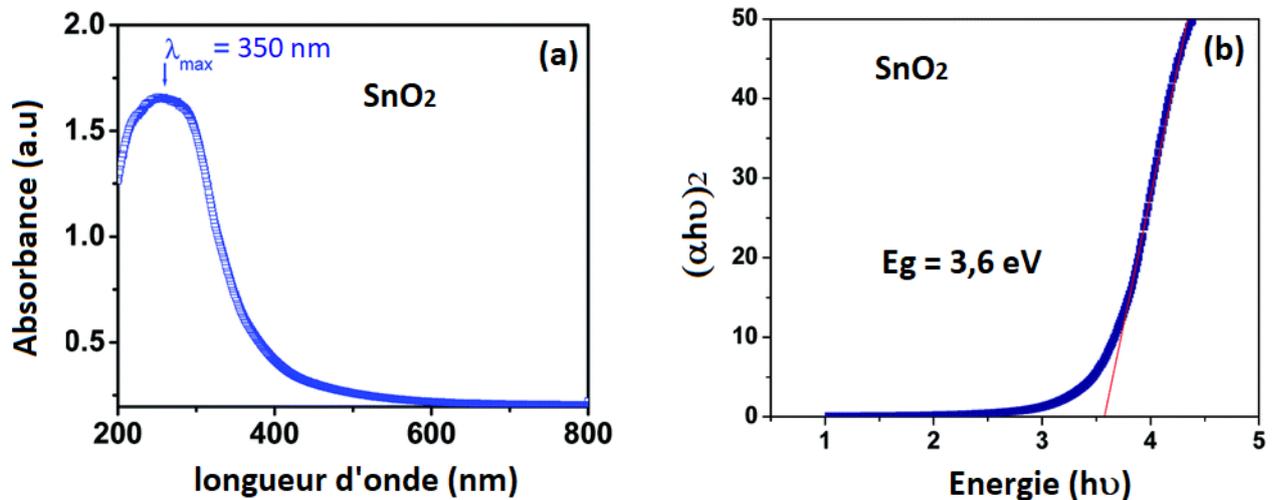
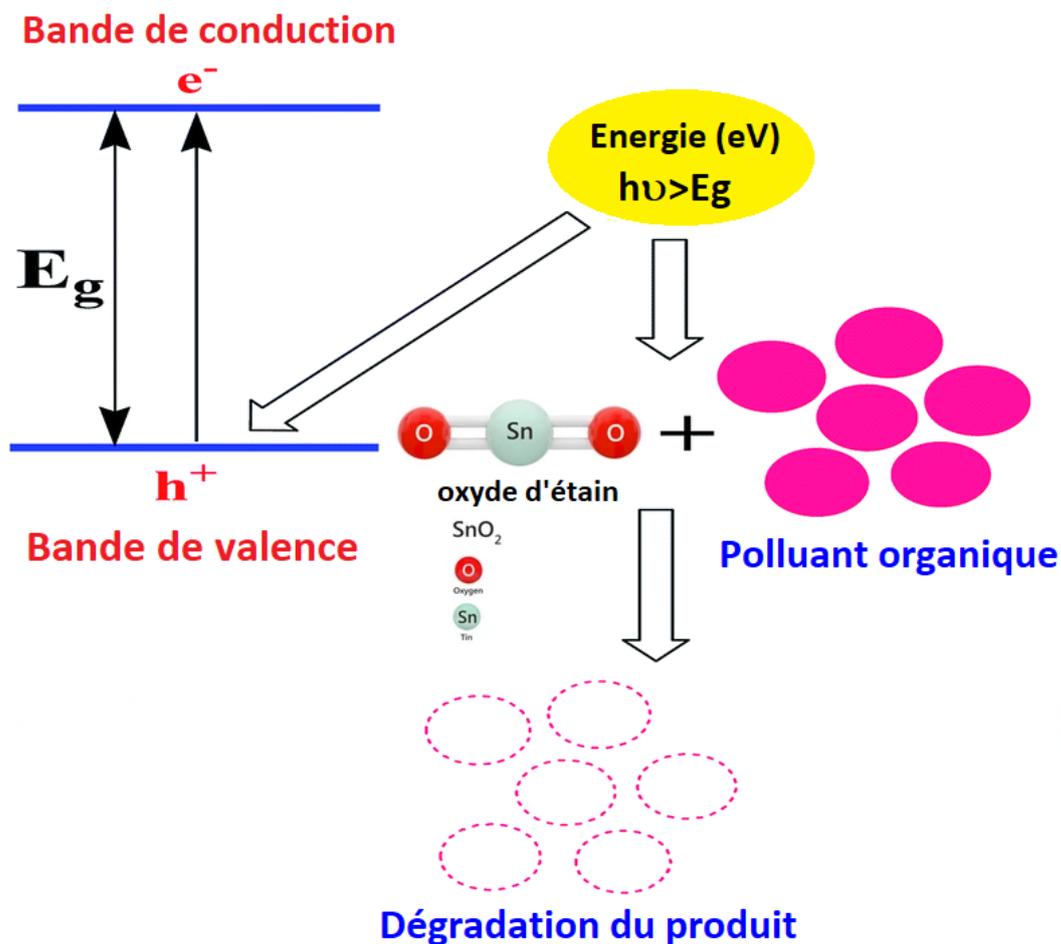


Figure I.41. (a) Spectre UV-vis de SnO<sub>2</sub>, (b) Détermination de gap optique de SnO<sub>2</sub> [160].

### 5.4.2 Domaines d'applications D'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>)

Le SnO<sub>2</sub>, en tant que semi-conducteur de type n, a suscité de nombreuses considérations en raison de sa large bande interdite (3,6 eV), la présence simultanée de transparence et de conductivité dans le SnO<sub>2</sub> est une propriété unique parmi les éléments du groupe IV du tableau périodique. Ce produit a donc été utilisé dans de nombreux domaines tels que les films conducteurs transparents, les matériaux catalytiques, la surveillance de l'environnement, les capteurs biochimiques, les batteries rechargeables au lithium, les cellules solaires à colorant, les capteurs de gaz ultrasensibles et les diodes électroluminescentes organiques [161]–[163].

En outre, le SnO<sub>2</sub> en tant que capteur d'alcool a une grande application dans l'industrie alimentaire et l'analyse de l'haleine qui sont importantes pour la santé humaine [164]. Ce semi-conducteur a une sensibilité élevée, un temps de réponse-récupération court et une bonne sélectivité, ce qui est exigé pour la détection de l'éthanol [165].



**Figure I.42.** Application photocatalytique de SnO<sub>2</sub> pour la dégradation des polluants organiques [166].

## **6 Les nanocomposites hybrides**

Les nanocomposites sont des matériaux composites dont l'une des phases a une dimension de l'ordre du nanomètre. Les nanocomposites sont des alternatives possibles aux microcomposites et aux monolithiques en raison de leurs propriétés exceptionnelles. Les matériaux hybrides sont composés de deux ou plusieurs constituants ou phases distincts ayant des propriétés physiques et chimiques différentes et sont séparés par une interface [167], [168].

Le constituant qui est généralement présent en plus grande quantité est appelé la matrice. Le constituant qui est incorporé dans le matériau de la matrice afin d'améliorer les propriétés mécaniques des nanocomposites est appelé renforcement (ou nanomatériaux). Le renforcement se présente généralement sous la forme de matériaux de remplissage de taille nanométrique. En général, les nanocomposites présentent des propriétés excellentes en raison de la combinaison de propriétés des constituants et la distribution homogène du renforcement [169].

Les jonctions organiques-inorganiques ont suscité un grand intérêt pour leur potentiel dans le développement de la photocatalyse. Les matériaux hybrides organiques/inorganiques combinent des matériaux semi-conducteurs organiques et inorganiques, avec l'intention de l'amélioration des propriétés catalytiques des deux groupes de matériaux [170].

L'utilisation de nanoparticules semi-conductrices ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnCO}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnO}$ , etc.) intégrées dans des mélanges de polymères conducteurs est prometteuse pour plusieurs raisons [171].

- ❖ Les nanoparticules semi-conductrices inorganiques peuvent avoir des coefficients d'absorption élevés et une photoconductivité plus élevée par rapport à de nombreux matériaux semi-conducteurs organiques.
- ❖ Le caractère de type n- ou p- des nanocristaux peut être modifié par des voies de synthèse.
- ❖ La bande interdite des nanoparticules inorganiques varie en fonction de leur taille. Lorsque la taille de l'excitation dans le semi-conducteur massif est inférieure à la taille des nanoparticules, la structure électronique de ces petites particules ressemble à celle de molécules gigantesques plutôt qu'à un solide étendu.
- ❖ Les propriétés électriques et optiques de ces petites particules sont influencées par leur taille ainsi que par la substance dont elles sont constituées.

Les utilisations potentielles dans l'environnement, les capteurs et les dispositifs de stockage d'énergie rendent attrayante la création de nanocomposites hybrides polymère conducteur-oxyde métallique. L'interface entre les polymères intrinsèquement conducteurs et les oxydes métalliques dans les nanocomposites hybrides génère une hétérojonction qui est utile pour

les applications catalytiques. Différentes approches chimiques sont utilisées pour la synthèse de nanocomposites polymère conducteur-oxyde métallique [172].

## 6.1 Méthodes de synthèse des nanocomposites hybrides

### 6.1.1 Traitement par fusion

Dans cette technique, aucun solvant n'est nécessaire. Dans cette méthode, la charge est largement mélangée à la matrice polymère à l'état fondu [173]. L'extrusion et le moulage par injection sont utilisés pour mélanger la charge et la matrice polymère à haute température. Cette méthode est appropriée pour les processus industriels en raison de la vitesse élevée du processus et de la simplicité de la méthode [174].

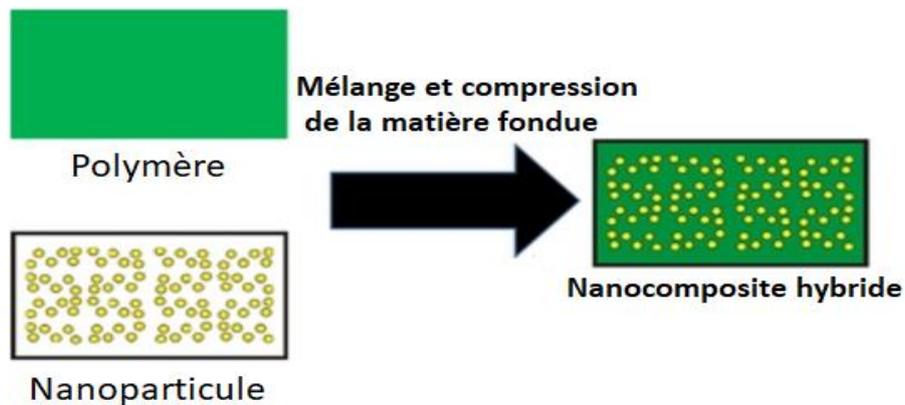


Figure I.43. Diagramme schématisé du processus de mélange par fusion pour produire des composites hybrides [175].

### 6.1.2 Préparation par mélange

Dans cette méthode, une solution appropriée de polymère est préparée et la nanocharge est dispersée dans un solvant approprié en utilisant la sonication, comme le montre la figure I.44. L'avantage de cette méthode est la facilité de la séparation de la dispersion des nanotubes ou des feuilles de graphène [176].

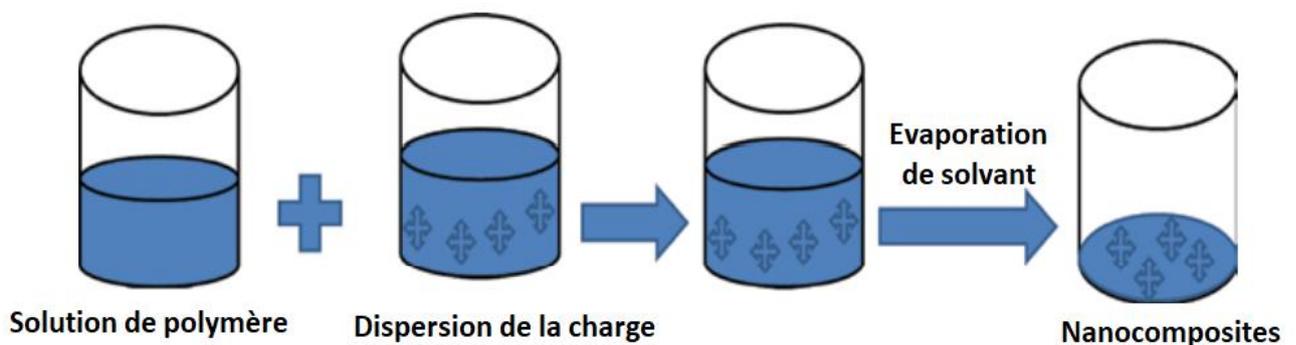


Figure I.44. Schéma illustratif de préparation par mélange des nanocomposites [177].

### 6.1.3 Technologie du latex

La technologie du latex est une méthode simple pour fabriquer des composites polymères à base de graphène et des OM. Cette méthode présente plusieurs avantages, tels qu'un traitement facile, et une dispersion homogène des charges dans la matrice polymère.

Cette méthode facilite l'incorporation directe de nanocharges essentiellement individuelles dans une matrice polymère très visqueuse [178].

La technologie du latex se compose de trois étapes principales :

- Fabrication d'une dispersion colloïdale aqueuse des nanocharges.
- Mélange avec un latex polymère
- Séchage du mélange colloïdal afin d'obtenir un composite.

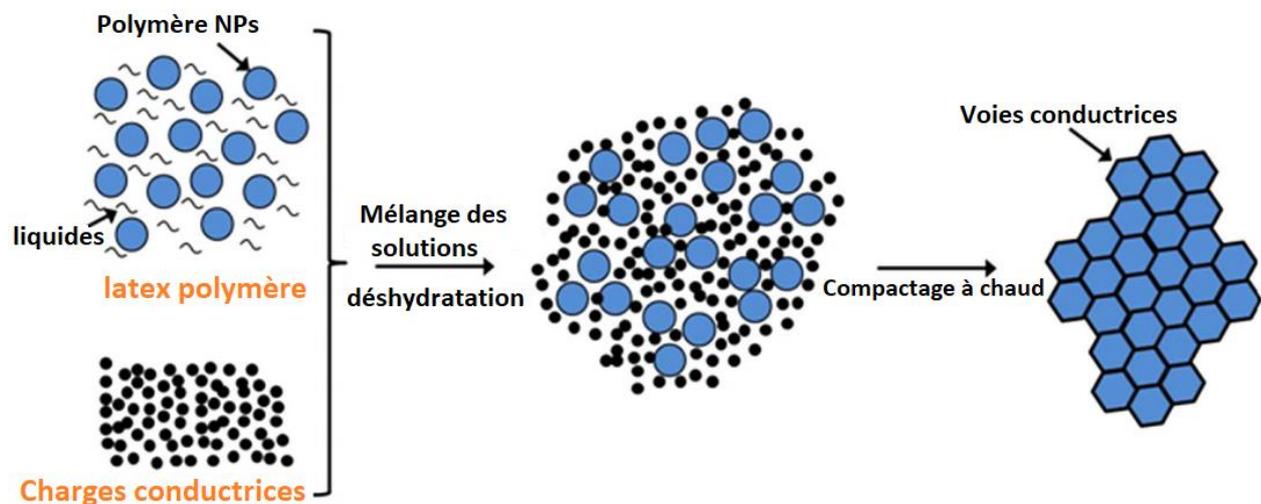


Figure I.45. Représentation schématique du procédé Technologie du latex [179].

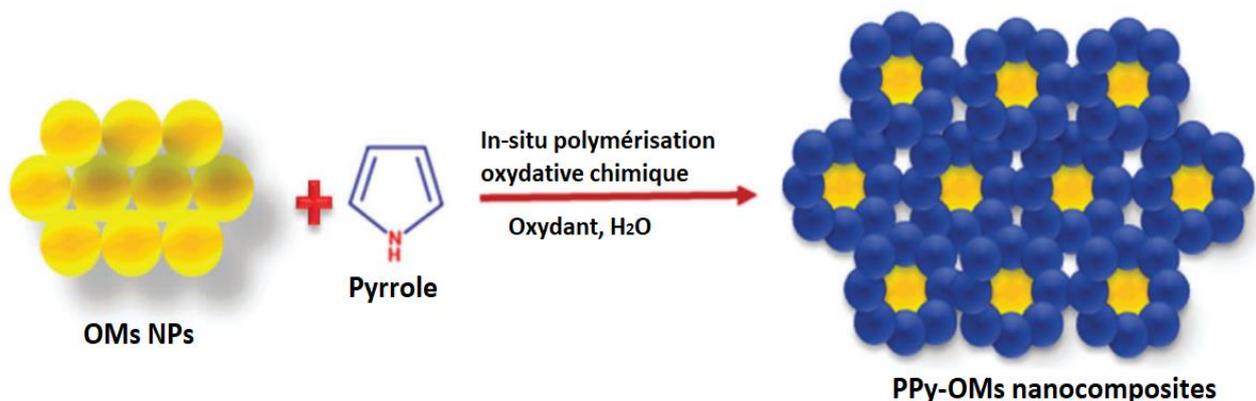
### 6.1.4 In-situ polymérisation oxydative chimique

La synthèse in-situ est un composant qui sera généré à partir des précurseurs correspondants. Cette synthèse utilise le rayonnement, la chaleur, la diffusion d'initiateur ou un initiateur organique dans son processus. Le monomère est ensuite polymérisé entre les couches intermédiaires, formant ainsi des nanocomposites exfoliés ou intercalés. La figure I.46 montre un exemple de mécanisme de polymérisation in-situ pour polymère hybride avec des nanomatériau d'OMs [180].

La synthèse in-situ présente des avantages aux des polymères hybrides, car elle permet un meilleur et plus facile contrôle du processus du matériau au niveau moléculaire. La synthèse in-situ permet également une excellente distribution spatiale qui évite l'agglomération des particules. Ceci est dû à la formation d'une liaison covalente entre le nanomatériau et la matrice. La présence de la chaîne polymérique à la surface des nanomatériaux facilite encore leur

dispersion tout en fournissant une interface solide. En outre, la structure et les propriétés du matériau PCs peuvent être facilement modifiées en ajustant simplement les paramètres souhaités tels que le temps de dépôt et la densité de courant [35], [181].

La synthèse in-situ est également considérée comme une technique polyvalente car elle permet de préparer des composites qui peuvent être dilués par d'autres techniques telles que la polymérisation chimique et électrochimique. Cependant, cette méthode de polymérisation ne permet pas de garantir une conversion complète du matériau. Le matériau non réagi dans la matrice polymère peut facilement influencer les propriétés du produit final. L'utilisation d'une température élevée dans la synthèse in-situ provoque également la décomposition du polymère [182].



**Figure I.46.** Synthèse de nanocomposites par la in-situ polymérisation oxydative chimique [183].

### 6.1.5 Ex-situ polymérisation oxydative chimique

La synthèse ex-situ n'est pas un processus simple. La méthode doit passer par plusieurs étapes ultérieures (simples ou complexes) avant de parvenir à l'hybridation des matériaux. Les PCs et les espèces de nanomatériaux sont généralement synthétisés séparément.

L'aspect le plus essentiel de la procédure de synthèse ex-situ est la tension interfaciale du matériau hybride. Une tension interfaciale élevée empêche le matériau polymère de s'introduire dans les pores du nanomatériau, ce qui entraîne un remplissage partiel et rend le matériau hybride insuffisant pour plusieurs applications. La faible dispersibilité et la faible stabilité sont d'autres limites de la synthèse ex-situ. Malgré ces limites, la synthèse ex-situ est généralement facile, simple et permet une production de masse importante, ce qui la rend plus adaptée au traitement industriel [181].

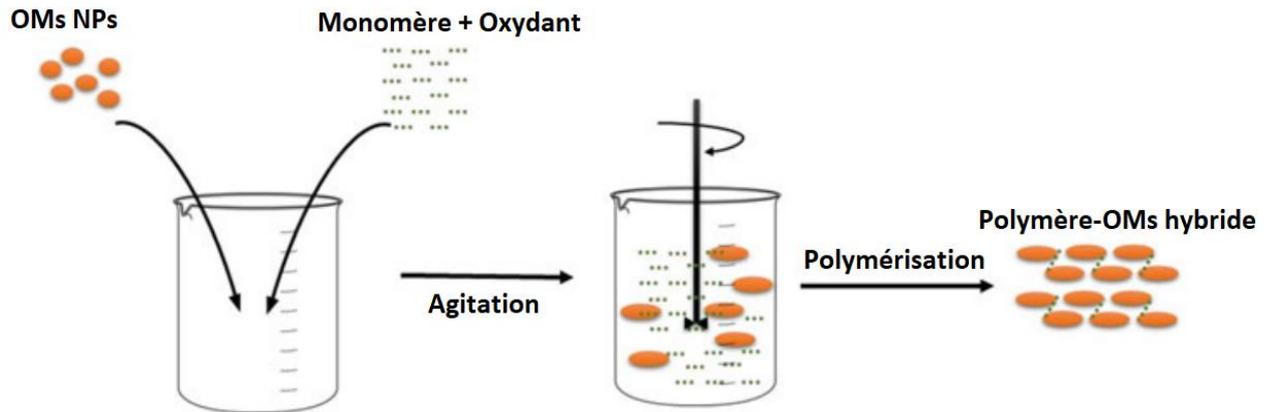


Figure I.47. La polymérisation ex-situ de polymère-OMs hybride [35].

Les différences entre ces deux synthèses (in-situ et ex-situ) sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau I.5. Différences entre la synthèse in-situ et ex-situ [181].

Synthèse in-situ	Synthèse ex-situ
<ul style="list-style-type: none"> <li>Fabrication en une seule étape dans le mélange réactionnel</li> <li>Procédé simple</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Consiste en une étape ultérieure (simple ou complexe) ; synthétisée séparément</li> <li>Pas simple</li> </ul>
<b>Avantages</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>Bon contrôle des propriétés du matériau</li> <li>Excellente distribution spatiale</li> <li>Faible agglomération</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Production de masse importante</li> <li>Convient au traitement en solution</li> <li>Méthode facile et simple</li> </ul>
<b>Inconvénients</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>Le matériau n'est pas entièrement converti</li> <li>Les qualités du produit final seront influencées par l'ingrédient qui n'a pas réagi.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Faible dispersibilité et agglomération</li> <li>Faible stabilité à long terme</li> </ul>

## 6.2 Transfert de charge dans les nanocomposites hybrides

Le processus de transfert de charge comprend l'incidence de la lumière sur le matériau hybride, les trous photo-induits, l'accumulation d'électrons sur la surface du semi-conducteur.

Dans le mécanisme photoactivité du OM/PC étudié sous irradiation UV et visible, lors la bande de valence du semi-conducteur d'oxyde métallique absorbe une énergie ( $h\nu$ ) les trous photo-induits ( $h^+$ ) généré va transférer vers l'HOMO du polymère conducteur. Lorsque le PC est exposé à une irradiation UV ou visible, une transition  $\pi$ - $\pi^*$  se produit. Cela signifie que les électrons photogénérés sont excités vers l'orbitale  $\pi^*$  de PC. Qui a la même énergie que la bande de conduction du OM, ce qui entraîne une liaison chimique. Cela permet de transférer un électron photogénéré du PC vers OM [62].

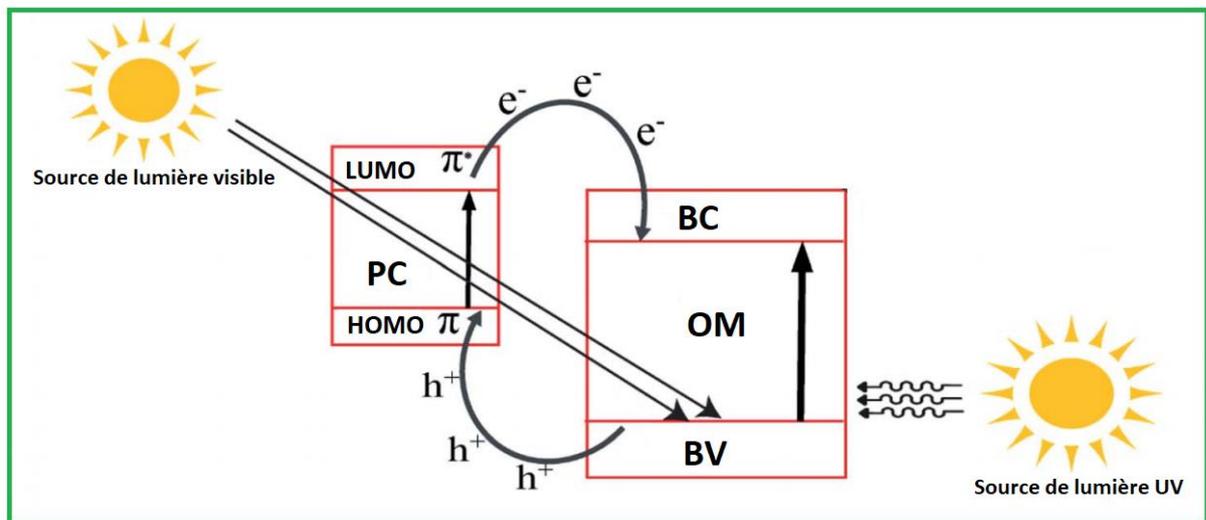


Figure I.48. Transfert de charge dans les composites hybrides [62].

## 6.3 Applications des composites hybrides

Jusqu'à présent, les matériaux hybrides ont été largement étudiés pour des applications polyvalentes allant de la purification de l'environnement, du stockage d'énergie, de l'absorption électromagnétique (EM), de la détection et de l'exploitation, du transport et de la sécurité, des systèmes de défense, de l'industrie de l'information, aux nouveaux catalyseurs, etc.

### 6.3.1 Application des hybrides à base de photocatalyseur

Le pourcentage élevé de polluants présents dans les réservoirs d'eau s'est développé de jour en jour. Cette pollution ne met pas seulement en danger la santé humaine mais perturbe également l'écosystème. La pollution de l'eau se produit lorsque des effluents indésirables sont déversés dans un système d'eau et en réduisent la qualité. La qualité de l'eau peut être affectée par de nombreux facteurs (Figure I.49). Certains de ces facteurs sont les précipitations, le changement climatique, le type de sol, la végétation, la géologie et également les activités

humaines. Les polluants provenant de l'industrie, de l'agriculture ou des ménages contiennent des contaminants émergents (Figure I.50). Les contaminants émergents sont des matériaux qui sont laissés comme sous-produits pendant le processus de fabrication et qui ont des effets néfastes sur la santé des êtres vivants [184], [185].

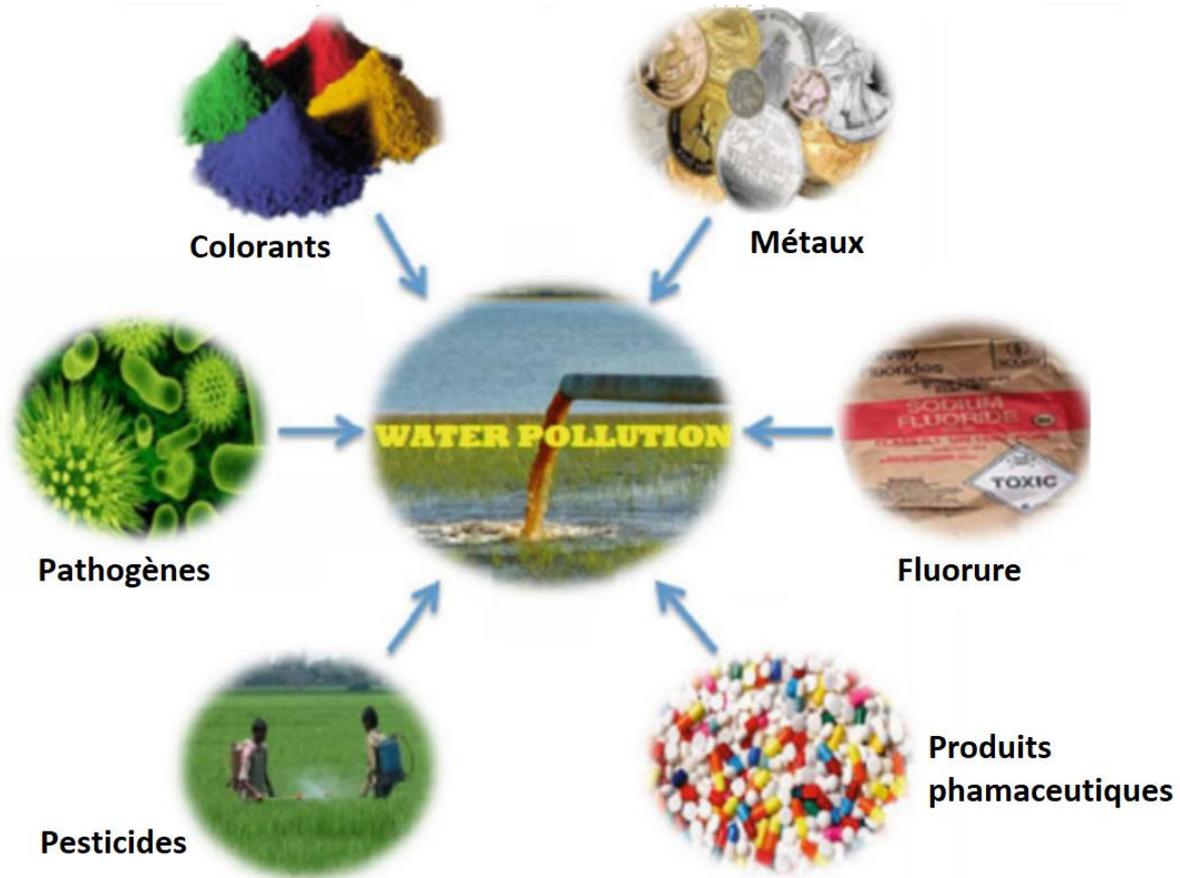


Figure I.49. Différentes sources de pollution de l'eau [185].

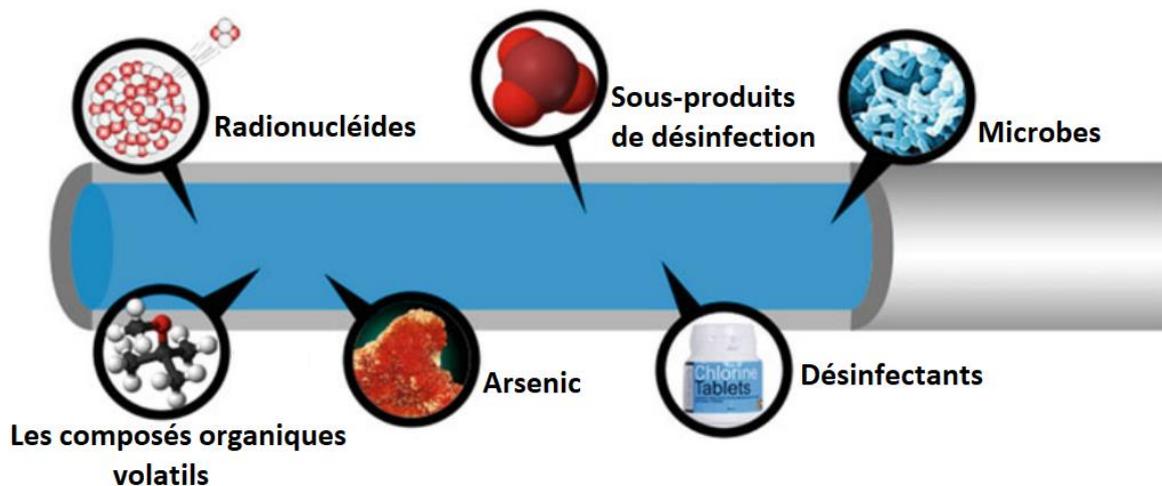
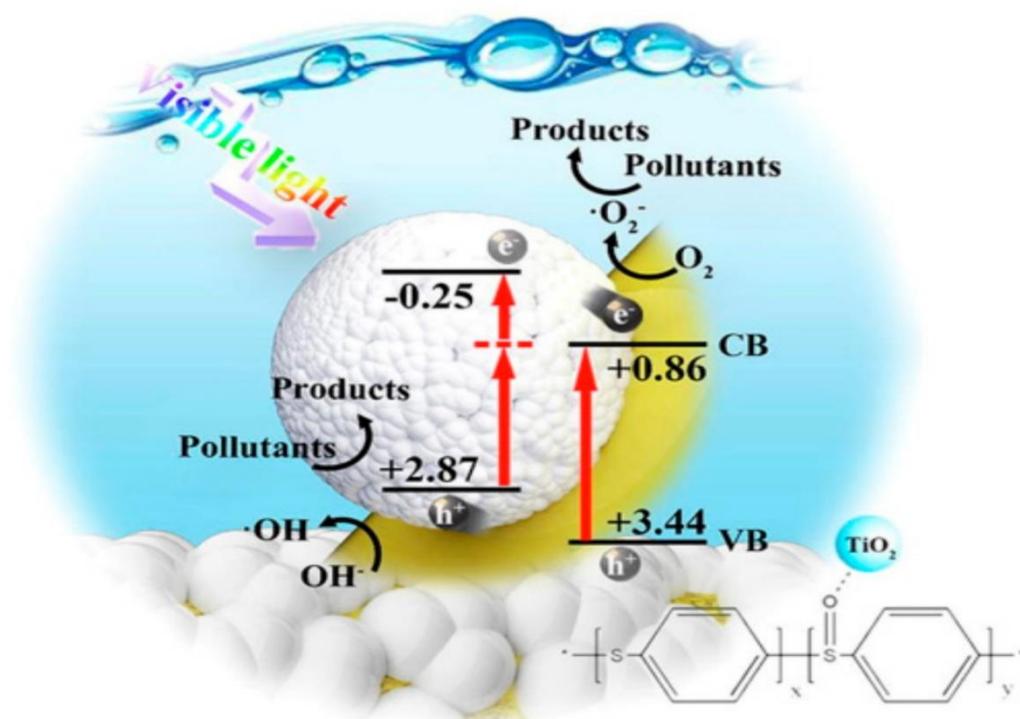


Figure I.50. Les contaminants habituels qui existent dans les eaux usées [35].

Ainsi, les phénomènes trop de pollution de l'eau dans le monde ont poussé à la recherche de solutions possibles utilisant des voies énergétiques propres. La meilleure solution pour résoudre ces phénomènes est la création du système de photocatalyse pour la détoxification de l'eau et de l'environnement. Ceci est dû à la source illimitée d'énergie solaire le soleil émet des radiations solaires. La photocatalyse est le meilleur choix pour la dépollution de l'eau [186].

Cela rend les hybrides photocatalyseurs efficaces contrôlés par la lumière visible qui peuvent améliorer l'utilisation du rayonnement solaire et augmenter la performance de la conversion d'énergie. L'absorption efficace du rayonnement solaire peut être obtenue par le processus de modification de la composition entre les PCs et le composite de nanocharges. De plus, les PCs ont fourni de nombreux avantages prometteurs dans l'étude photocatalytique. Ceux-ci comprennent une excellente conductivité, une bonne activité électrochimique, une grande surface spécifique, des voies courtes et directes pour le transport des charges [187].

## Photocatalyse



**Figure I.51.** Mécanisme photocatalytique dans les matériaux hybrides (poly (sulfure de phénylène)/TiO<sub>2</sub>) [188].

### 6.3.2 Application des composites hybrides pour les supercondensateurs

La plupart des électrodes de supercondensateurs à base de PC rapportées offrent une faible densité d'énergie en raison de leur faible capacité, malgré des capacités spécifiques théoriques élevées. Par conséquent, pour améliorer les performances des PCs, les PCs et les oxydes métalliques (OMs) ont été reconnus pour concevoir des matériaux d'électrodes composites pour les dispositifs de supercondensateurs. Les OMs sont des candidats prometteurs pour les supercondensateurs en raison de leur pseudo-capacité possible sur une large gamme de potentiel. Cependant, ils supportent généralement d'une mauvaise conductivité électrique. Par conséquent, la formation d'électrodes composites PC-oxyde métallique peut permettre d'obtenir une meilleure conductivité électrique et une meilleure accessibilité électrochimique des sites redox pour la fabrication de supercondensateurs de haute performance [189].

Les supercondensateurs ont de nombreuses applications dans les domaines industriels, principalement à des fins militaires, et dans l'industrie automobile, y compris les véhicules électriques, en raison de leurs caractéristiques écologiques, de leurs valeurs de capacité spécifique élevées, de leurs particularités de charge-décharge rapide et de leurs capacités de stockage prometteuses [190], [191].

Grâce à l'énorme développement de la technologie et de la recherche sur les supercondensateurs, et récemment grâce à l'amélioration de leurs valeurs de densité énergétique, les supercondensateurs se sont révélés être une alternative plus proche que les batteries conventionnelles [192].

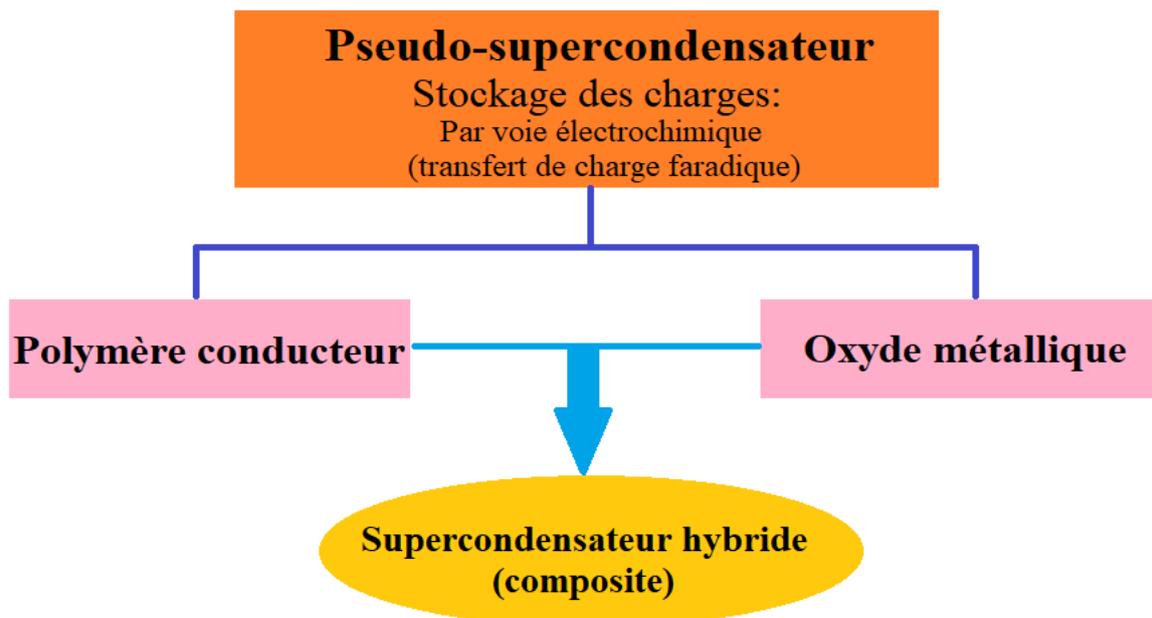


Figure I.52. Aperçu des types et de la classification des supercondensateurs [193].

Ces condensateurs sont faradiques et subissent des réactions d'oxydoréduction, c'est-à-dire que le transfert de charge se produit entre l'électrolyte et l'électrode. Ils sont préparés à l'aide de différentes méthodes, notamment l'électrofilage, les processus d'oxydoréduction et d'intercalation. Ce processus faradique conduit à des pseudo-condensateurs ayant des densités d'énergie plus élevées que les condensateurs électriques à double couche EDLC. La plupart des matériaux d'électrode de ce type de condensateur comprennent des oxydes métalliques, du carbone dopé au métal et des polymères conducteurs. Cependant, les pseudo-condensateurs ont également un cycle de vie et une densité de puissance plus courts [194], [195].

### 6.3.3 Application d'hybride (PPy/SnO<sub>2</sub>) dans les capteurs de gaz

Le PPy, l'un des polymères conducteurs les plus stables, a été largement étudié dans le domaine de la détection des gaz. Cependant, le capteur de gaz à base de PPy pur est peu efficace en raison de son faible rapport surface/volume. Nous devons donc combiner d'autres matériaux avec le PPy pour améliorer leur efficacité de détection de gaz [196].

Afin de présenter un nouveau capteur de gaz NO<sub>2</sub> flexible basé sur des nanoparticules SnO<sub>2</sub> recouvertes de PPy, nous avons combiné un substrat flexible avec PPy. Comparé à un capteur de gaz traditionnel à base de PPy vierge, le capteur flexible hybride est performant dans la détection de faibles concentrations de NO<sub>2</sub> et constitue un bon choix pour détecter de petits rassemblements de NO<sub>2</sub> à température ambiante. Les résultats montrent également que les nanoparticules de SnO<sub>2</sub> modifiées par PPy peuvent être utilisées comme matériaux de détection et ont un large gamme d'applications dans le développement de gaz et de biocapteurs [197], [198].

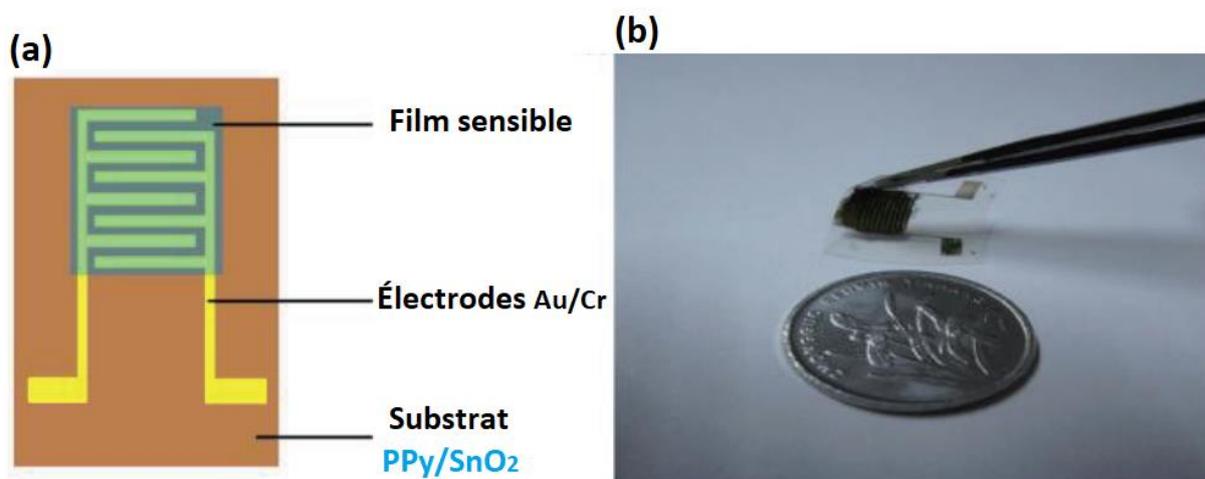


Figure I.53. (a) Structure de capteur ; (b) Image du capteur de gaz flexible [197].

## **7 Conclusions**

Aujourd'hui, une technologie plus récente exige un nouveau matériau qui possède une combinaison d'un large nombre de propriétés avantageux, ce chapitre consiste à décrire des généralités sur les polymères conducteurs, principalement le polypyrrole et leur dérivé poly (N-Méthyl pyrrole), explorer les mécanismes de synthèse de ses matériaux, déterminer des propriétés chimiques, électriques, structurales, les polymères conducteurs sont des matériaux bien connus ayant une large gamme d'applications. Le choix de (PPy) est l'un des polymères conducteurs prometteurs en raison de sa haute conductivité électrique, de sa bonne stabilité environnementale et de sa facilité de synthèse (chimique ou électrochimique).

Les nanomatériaux d'oxyde métallique représentent une classe importante de matériaux, parmi ces OMs, la cobaltite de zinc ( $ZnCo_2O_4$ ) et l'oxyde d'étain ( $SnO_2$ ) ont des caractéristiques pour la conversion de l'énergie et la détection environnementale en raison de leur abondance naturelle, de leur facilité de synthèse (la méthode sol-gel), de leur faible coût et de leur excellente stabilité. Des propriétés physicochimiques, méthode d'élaboration ainsi que des applications sont présentées dans ce travail.

Au cours des dernières décennies, des progrès notables ont été réalisés pour combiner ces de grandes matériaux (organique-inorganique), ce chapitre fait le point sur l'état de l'art des nanocomposites à base de polymères conducteurs et des oxyde métalliques. Un aperçu des différentes voies de synthèse des nanocomposites hybrides est présenté. Enfin, les applications les plus utiles des nanocomposites à base de polymères conducteurs sont mises en évidence tel que la photocatalyse, supercondensateurs et les capteurs de gaz.

## 8 Références bibliographies

- [1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, no. 16, pp. 578–580, 1977.
- [2] C. K. Chiang *et al.*, "Electrical conductivity in doped polyacetylene," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 39, no. 17, p. 1098, 1977.
- [3] C. K. Chiang, Y.-W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, and A. G. MacDiarmid, "Conducting polymers: Halogen doped polyacetylene," *J. Chem. Phys.*, vol. 69, no. 11, pp. 5098–5104, 1978.
- [4] A. Heeger, A. G. MacDiarmid, and H. Shirakawa, "Press Release: The 2000 Nobel Prize in Chemistry," *Nobelprize.org*, vol. 4, 2011.
- [5] B. A. Bolto, R. McNeill, and D. E. Weiss, "Electronic conduction in polymers. III. Electronic properties of polypyrrole," *Aust. J. Chem.*, vol. 16, no. 6, pp. 1090–1103, 1963.
- [6] S. C. Rasmussen, "The early history of polyaniline: discovery and origins," *Substantia*, vol. 1, no. 2, pp. 99–109, 2017.
- [7] O. A. Gus' kova, P. G. Khalatur, and A. R. Khokhlov, "Self-Assembled Polythiophene-Based Nanostructures: Numerical Studies," *Macromol. theory simulations*, vol. 18, no. 4-5, pp. 219–246, 2009.
- [8] W. J. E. Beek and R. A. J. Janssen, "Hybrid polymer-inorganic photovoltaic cells," in *Hybrid Nanocomposites for Nanotechnology*, Springer, 2009, pp. 321–385.
- [9] H.-K. Choi, S.-H. Jin, J.-W. Park, S. Y. Kim, and Y.-S. Gal, "Electro-optical and electrochemical properties of poly (2-ethynylthiophene)," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 18, no. 2, pp. 814–817, 2012.
- [10] H. Yoon, M. Choi, K. J. Lee, and J. Jang, "Versatile strategies for fabricating polymer nanomaterials with controlled size and morphology," *Macromol. Res.*, vol. 16, no. 2, pp. 85–102, 2008.
- [11] B. Dong *et al.*, "Fabrication of High-Density, Large-Area Conducting-Polymer Nanostructures," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 16, no. 15, pp. 1937–1942, 2006.
- [12] P. Camurlu, "RSC Adv. 2014; 4: 55832–55845. doi: 10.1039/C4RA11827H.[CrossRef][Google Sch.
- [13] L. Ghasemi-Mobarakeh *et al.*, "Application of conductive polymers, scaffolds and electrical stimulation for nerve tissue engineering," *J. Tissue Eng. Regen. Med.*, vol. 5,

- no. 4, pp. e17–e35, 2011.
- [14] L. Dai, *Intelligent macromolecules for smart devices: from materials synthesis to device applications*. Springer Science & Business Media, 2004.
- [15] Y.-T. Kim, W.-S. Kim, H.-W. Rhee, and M.-K. Song, “Iron corrosion protection by ultra-thin conductive films based on polypyrrole/poly (methyl methacrylate) composite,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 445, no. 1, pp. 193–483, 2006.
- [16] L. Tan *et al.*, “Phase-separated, conducting composites from polyaniline and benzobisthiazole rigid-rod polymer,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 39, no. 20, pp. 2539–2548, 2001.
- [17] B. Scrosati, “Conducting polymers: advanced materials for new design, rechargeable lithium batteries,” *Polym. Int.*, vol. 47, no. 1, pp. 50–55, 1998.
- [18] R. Payerne, “Structure et propriétés électroniques à différentes échelles de systèmes modèles de polymères conducteurs et semi-conducteurs.” Grenoble 1, 2004.
- [19] K. K. Kar, *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials II*. Springer, 2020.
- [20] U. Salzner, J. B. Lagowski, P. G. Pickup, and R. A. Poirier, “Comparison of geometries and electronic structures of polyacetylene, polyborole, polycyclopentadiene, polypyrrole, polyfuran, polysilole, polyphosphole, polythiophene, polyselenophene and polytellurophene,” *Synth. Met.*, vol. 96, no. 3, pp. 177–189, 1998.
- [21] M. Wan, “Conducting Polymer Nanostructures,” *Conduct. Polym. with Micro or Nanom. Struct.*, pp. 88–157, 2008.
- [22] E. Soligo, “Synthèse de copolymères fluorés à base de dicétopyrrolopyrrole pour applications en électronique organique,” 2020.
- [23] A. G. MacDiarmid, ““Synthetic metals”: a novel role for organic polymers,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 1, no. 4–5, pp. 269–279, 2001.
- [24] G. Kaur, R. Adhikari, P. Cass, M. Bown, and P. Gunatillake, “Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications,” *Rsc Adv.*, vol. 5, no. 47, pp. 37553–37567, 2015.
- [25] J. F. Rubinson and Y. P. Kayinamura, “Charge transport in conducting polymers: insights from impedance spectroscopy,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 12, pp. 3339–3347, 2009.
- [26] M. Kim, S. Park, and J. Park, “Effect of the grafting reaction of aluminum nitride on the multi-walled carbon nanotubes on the thermal properties of the poly (phenylene sulfide) composites,” *Polymers (Basel)*, vol. 9, no. 9, p. 452, 2017.

- [27] Z. A. ALOthman, M. M. Alam, M. Naushad, and R. Bushra, “Electrical conductivity and thermal stability studies on polyaniline Sn (IV) tungstomolybdate nanocomposite cation exchange material: application as Pb (II) ion-selective membrane electrode,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 10, no. 3, pp. 2663–2684, 2015.
- [28] M. H. Gharahcheshmeh and K. K. Gleason, “Texture and nanostructural engineering of conjugated conducting and semiconducting polymers,” *Mater. Today Adv.*, vol. 8, p. 100086, 2020.
- [29] L. M. Cowen, J. Atoyo, M. J. Carnie, D. Baran, and B. C. Schroeder, “Organic materials for thermoelectric energy generation,” *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 6, no. 3, p. N3080, 2017.
- [30] J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, and J. Cornil, “Charge-transfer and energy-transfer processes in  $\pi$ -conjugated oligomers and polymers: a molecular picture,” *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 11, pp. 4971–5004, 2004.
- [31] M. Mueller, M. Fabretto, D. Evans, P. Hojati-Talemi, C. Gruber, and P. Murphy, “Vacuum vapour phase polymerization of high conductivity PEDOT: Role of PEG-PPG-PEG, the origin of water, and choice of oxidant,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 53, no. 11, pp. 2146–2151, 2012.
- [32] P. Sengodu and A. D. Deshmukh, “Conducting polymers and their inorganic composites for advanced Li-ion batteries: a review,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 52, pp. 42109–42130, 2015.
- [33] S. Ahn, S. Jeong, T. Han, and T. Lee, “Conducting polymers as anode buffer materials in organic and perovskite optoelectronics,” *Adv. Opt. Mater.*, vol. 5, no. 3, p. 1600512, 2017.
- [34] S. Banerjee and K. K. Kar, “Superior water retention, ionic conductivity and thermal stability of sulfonated poly ether ether ketone/polypyrrole/aluminum phosphate nanocomposite based polymer electrolyte membrane,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 1, pp. 299–310, 2016.
- [35] S. Shahabuddin, N. A. Mazlan, S. N. A. Baharin, K. P. Sambasevam, and A. K. Pandey, “Intrinsically Conducting Polymer Based Nanocomposite in Photocatalytic Study,” in *Advances in Hybrid Conducting Polymer Technology*, Springer, 2021, pp. 19–51.
- [36] R. Kumar, S. Singh, and B. C. Yadav, “Conducting polymers: synthesis, properties and applications,” *Int. Adv. Res. J. Sci. Eng. Technol.*, vol. 2, no. 11, pp. 110–124, 2015.

- [37] A. L. Gomes, M. B. P. Zakia, J. Godoy Filho, E. Armelin, C. Aleman, and J. S. de Carvalho Campos, "Preparation and characterization of semiconducting polymeric blends. Photochemical synthesis of poly (3-alkylthiophenes) using host microporous matrices of poly (vinylidene fluoride)," *Polym. Chem.*, vol. 3, no. 5, pp. 1334–1343, 2012.
- [38] C. P. Andrieux, P. Audebert, P. Hapiot, and J. M. Saveant, "Identification of the first steps of the electrochemical polymerization of pyrroles by means of fast potential step techniques," *J. Phys. Chem.*, vol. 95, no. 24, pp. 10158–10164, 1991.
- [39] M. M. Gvozdrenović, B. Z. Jugović, J. S. Stevanović, T. L. Trišović, and B. N. Grgur, "Electrochemical polymerization of aniline," *Electropolymerization*, vol. 2011, pp. 77–96, 2011.
- [40] B. De, S. Banerjee, K. D. Verma, T. Pal, P. K. Manna, and K. K. Kar, "Carbon nanotube as electrode materials for supercapacitors," in *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials II*, Springer, 2020, pp. 229–243.
- [41] B. Dinda, "Photochemistry of Aromatic Compounds," in *Essentials of Pericyclic and Photochemical Reactions*, Springer, 2017, pp. 277–299.
- [42] T.-H. Han, W. Song, and T.-W. Lee, "Elucidating the crucial role of hole injection layer in degradation of organic light-emitting diodes," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 5, pp. 3117–3125, 2015.
- [43] T.-H. Han *et al.*, "Extremely efficient flexible organic light-emitting diodes with modified graphene anode," *Nat. Photonics*, vol. 6, no. 2, pp. 105–110, 2012.
- [44] A. R. bin Mohd Yusoff, D. Kim, H. P. Kim, F. K. Shneider, W. J. da Silva, and J. Jang, "A high efficiency solution processed polymer inverted triple-junction solar cell exhibiting a power conversion efficiency of 11.83%," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 1, pp. 303–316, 2015.
- [45] D. Khodagholy *et al.*, "High transconductance organic electrochemical transistors," *Nat. Commun.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–6, 2013.
- [46] J. Qi *et al.*, "Panchromatic small molecules for UV-Vis-NIR photodetectors with high detectivity," *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 13, pp. 2431–2438, 2014.
- [47] Z. Liu, K. Parvez, R. Li, R. Dong, X. Feng, and K. Müllen, "Transparent conductive electrodes from graphene/PEDOT: PSS hybrid inks for ultrathin organic photodetectors," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 4, pp. 669–675, 2015.

- [48] X. Zhang *et al.*, “Enhancing the brightness of cesium lead halide perovskite nanocrystal based green light-emitting devices through the interface engineering with perfluorinated ionomer,” *Nano Lett.*, vol. 16, no. 2, pp. 1415–1420, 2016.
- [49] K.-G. Lim *et al.*, “Role of ultrathin metal fluoride layer in organic photovoltaic cells: mechanism of efficiency and lifetime enhancement,” *ChemSusChem*, vol. 7, no. 4, pp. 1125–1132, 2014.
- [50] S. Rajendran, M. Naushad, L. C. Ponce, and E. Lichtfouse, *Green photocatalysts for energy and environmental process*. Springer, 2020.
- [51] T. Anderson, “XII.—Researches on some of the Crystalline Constituents of Opium. Second Series,” *Earth Environ. Sci. Trans. R. Soc. Edinburgh*, vol. 21, no. 1, pp. 195–218, 1857.
- [52] D. Cahan, “From dust figures to the kinetic theory of gases: August Kundt and the changing nature of experimental physics in the 1860s and 1870s,” *Ann. Sci.*, vol. 47, no. 2, pp. 151–172, 1990.
- [53] J. H. Burroughes *et al.*, “Light-emitting diodes based on conjugated polymers,” *Nature*, vol. 347, no. 6293, pp. 539–541, 1990.
- [54] D. L. Wise, *Electrical and optical polymer systems: fundamentals: Methods, and applications*. CRC Press, 1998.
- [55] Y. Li, K. G. Neoh, and E.-T. Kang, “Plasma protein adsorption and thrombus formation on surface functionalized polypyrrole with and without electrical stimulation,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 275, no. 2, pp. 488–495, 2004.
- [56] G. B. Street, S. E. Lindsey, A. I. Nazzal, and K. J. Wynne, “The structure and mechanical properties of polypyrrole,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 118, no. 1, pp. 137–148, 1985.
- [57] T. H. Ho, “Etude de matériaux conducteurs par couplages de mesures d’impédance électrochimique, de gravimétrie et d’angle de contact.” Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2012.
- [58] T.-H. Le, Y. Kim, and H. Yoon, “Electrical and electrochemical properties of conducting polymers,” *Polymers (Basel)*, vol. 9, no. 4, p. 150, 2017.
- [59] N. K. Guimard, N. Gomez, and C. E. Schmidt, “Conducting polymers in biomedical engineering,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 32, no. 8–9, pp. 876–921, 2007.
- [60] J. John and S. Jayalekshmi, “Polypyrrole with improved solubility, synthesized using different doping techniques for applications in energy storage devices.” Cochin University of Science and Technology, 2019.

- [61] A. Yussuf, M. Al-Saleh, S. Al-Enezi, and G. Abraham, “Synthesis and characterization of conductive polypyrrole: the influence of the oxidants and monomer on the electrical, thermal, and morphological properties,” *Int. J. Polym. Sci.*, vol. 2018, 2018.
- [62] K. Namsheer and C. S. Rout, “Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications,” *RSC Adv.*, vol. 11, no. 10, pp. 5659–5697, 2021.
- [63] P. Voisin, “Lithographie de nouvelle génération par nanoimpression assistée par UV: étude et développement de matériaux et procédés pour l’application microélectronique.” Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2007.
- [64] R. Hernandez, A. F. Diaz, R. Waltman, and J. Bargon, “Surface characteristics of thin films prepared by plasma and electrochemical polymerizations,” *J. Phys. Chem.*, vol. 88, no. 15, pp. 3333–3337, 1984.
- [65] O. I. Istakova, D. V. Konev, A. T. Glazkov, T. O. Medvedeva, E. V. Zolotukhina, and M. A. Vorotyntsev, “Electrochemical synthesis of polypyrrole in powder form,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 23, no. 1, pp. 251–258, 2019.
- [66] P. M. Koinkar, S. S. Patil, T. Moriga, and M. A. More, “Electrochemical Synthesis of Conducting Polypyrrole Film on Tin Substrate: Structural, Chemical and Field Emission Investigations,” in *Journal of Nano Research*, 2016, vol. 36, pp. 44–50.
- [67] X. Tang *et al.*, “An ammonia sensor composed of polypyrrole synthesized on reduced graphene oxide by electropolymerization,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 305, p. 127423, 2020.
- [68] B. H. Patil, R. N. Bulakhe, and C. D. Lokhande, “Supercapacitive performance of chemically synthesized polypyrrole thin films: effect of monomer to oxidant ratio,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 25, no. 5, pp. 2188–2198, 2014.
- [69] Y. Tan and K. Ghandi, “Kinetics and mechanism of pyrrole chemical polymerization,” *Synth. Met.*, vol. 175, pp. 183–191, 2013.
- [70] S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, and G. Sabouraud, “The mechanisms of pyrrole electropolymerization,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 29, no. 5, pp. 283–293, 2000.
- [71] Y. Chen *et al.*, “Design and optimization of flexible polypyrrole/bacterial cellulose conductive nanocomposites using response surface methodology,” *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 6, p. 960, 2019.
- [72] E. J. Oh and K. S. Jang, “Synthesis and characterization of high molecular weight, highly soluble polypyrrole in organic solvents,” *Synth. Met.*, vol. 119, no. 1–3, pp. 109–110,

- 2001.
- [73] D. Aradilla, F. Estrany, and C. Aleman, “Symmetric supercapacitors based on multilayers of conducting polymers,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 16, pp. 8430–8438, 2011.
- [74] J. Stejskal, “Interaction of conducting polymers, polyaniline and polypyrrole, with organic dyes: polymer morphology control, dye adsorption and photocatalytic decomposition,” *Chem. Pap.*, vol. 74, no. 1, pp. 1–54, 2020.
- [75] S. Shahabuddin, A. K. Pandey, M. Khalid, and P. Jagadish, *Advances in Hybrid Conducting Polymer Technology*. Springer, 2021.
- [76] X. Yuan *et al.*, “Polypyrrole nanostructures modified with mono-and bimetallic nanoparticles for photocatalytic H<sub>2</sub> generation,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, no. 1, pp. 268–277, 2020.
- [77] G. Kurtay, T. Soganci, K. Sarikavak, M. Ak, and M. Güllü, “Synthesis and electrochemical characterization of a new benzodioxocine-fused poly (N-methylpyrrole) derivative: a joint experimental and DFT study,” *New J. Chem.*, vol. 44, no. 43, pp. 18929–18941, 2020.
- [78] R. Oliver, A. Muñoz, C. Ocampo, C. Alemán, E. Armelin, and F. Estrany, “Electrochemical characteristics of copolymers electrochemically synthesized from N-methylpyrrole and 3, 4-ethylenedioxythiophene on steel electrodes: Comparison with homopolymers,” *Chem. Phys.*, vol. 328, no. 1–3, pp. 299–306, 2006.
- [79] C. Alemán *et al.*, “Cross-linking in polypyrrole and poly (N-methylpyrrole): Comparative experimental and theoretical studies,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 49, no. 4, pp. 1066–1075, 2008.
- [80] T. Tueken, G. Tansuğ, B. Yazıcı, and M. Erbil, “Poly (N-methyl pyrrole) and its copolymer with pyrrole for mild steel protection,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 1, pp. 146–154, 2007.
- [81] D. Fattakhova-Rohlfing, A. Zaleska, and T. Bein, “Three-dimensional titanium dioxide nanomaterials,” *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 19, pp. 9487–9558, 2014.
- [82] T. Y. Poh *et al.*, “Inhaled nanomaterials and the respiratory microbiome: clinical, immunological and toxicological perspectives,” *Part. Fibre Toxicol.*, vol. 15, no. 1, pp. 1–16, 2018.
- [83] R. K. Goyal, *Nanomaterials and nanocomposites: synthesis, properties, characterization techniques, and applications*. CRC Press, 2017.

- [84] D. Vollath, “Nanomaterials an introduction to synthesis, properties and application,” *Environ. Eng. Manag. J.*, vol. 7, no. 6, pp. 865–870, 2008.
- [85] G. Cao, *Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & applications*. Imperial college press, 2004.
- [86] R. W. Siegel, “Synthesis and properties of nanophase materials,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 168, no. 2, pp. 189–197, 1993.
- [87] C. C. Koch, I. A. Ovid’Ko, S. Seal, and S. Veprek, *Structural nanocrystalline materials: fundamentals and applications*. Cambridge University Press, 2007.
- [88] M. W. Ullah, S. Manan, W. A. Khattak, A. Shahzad, M. Ul-Islam, and G. Yang, “Biotemplate-Mediated Green Synthesis and Applications of Nanomaterials,” *Curr. Pharm. Des.*, vol. 26, no. 45, pp. 5819–5836, 2020.
- [89] M. Grundmann, *Physics of semiconductors*, vol. 11. Springer, 2010.
- [90] J. M. Coronado, F. Fresno, M. D. Hernández-Alonso, and R. Portela, *Design of advanced photocatalytic materials for energy and environmental applications*. Springer, 2013.
- [91] B. D. Fahlman, “Solid-state chemistry,” in *Materials Chemistry*, Springer, 2018, pp. 23–169.
- [92] 이준섭, “Fabrication of Multidimensional Metal/Conducting Polymer Hybrid Nanoparticles and Their Chem/Bio Sensor Applications.” 서울대학교 대학원, 2015.
- [93] V. Dusastre, *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group*. World Scientific, 2010.
- [94] J. Zhang, X. Liu, G. Neri, and N. Pinna, “Nanostructured materials for room-temperature gas sensors,” *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 5, pp. 795–831, 2016.
- [95] G. Ou *et al.*, “Boosting the electrocatalytic water oxidation performance of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by surface defect engineering,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 4, pp. 3978–3983, 2019.
- [96] J. C. Védrine, “Metal oxides in heterogeneous oxidation catalysis: State of the art and challenges for a more sustainable world,” *ChemSusChem*, vol. 12, no. 3, pp. 577–588, 2019.
- [97] X. Carrier, S. Royer, and E. Marceau, “Synthesis of metal oxide catalysts,” in *Metal oxides in heterogeneous catalysis*, Elsevier, 2018, pp. 43–103.
- [98] F. Gao, “Effects of quantum confinement and shape on band gap of core/shell quantum dots and nanowires,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 19, p. 193105, 2011.

- [99] P. Yadav, P. K. Dwivedi, S. Tonda, R. Boukherroub, and M. V. Shelke, “Metal and non-metal doped metal oxides and sulfides,” in *Green Photocatalysts*, Springer, 2020, pp. 89–132.
- [100] S. Estrada-Flores, A. Martínez-Luévanos, T. A. Esquivel-Castro, and T. E. Flores-Guia, “Doped Semiconductor Nanomaterials: Applications in Energy and in the Degradation of Organic Compounds,” *Handb. Nanomater. Nanocomposites Energy Environ. Appl.*, pp. 1–24, 2020.
- [101] I. A. Rahman and V. Padavettan, “Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites—a review,” *J. Nanomater.*, vol. 2012, 2012.
- [102] M. Catauro, E. Tranquillo, G. Dal Poggetto, M. Pasquali, A. Dell’Era, and S. Vecchio Cipriotti, “Influence of the heat treatment on the particles size and on the crystalline phase of TiO<sub>2</sub> synthesized by the sol-gel method,” *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 12, p. 2364, 2018.
- [103] S. Gupta and M. Tripathi, “A review on the synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by solution route,” *Open Chem.*, vol. 10, no. 2, pp. 279–294, 2012.
- [104] F. Messouaf and A. Aksas, “Elaboration et caractérisations de l’alumine par sol-gel.” Université Abderrahmane Mira, 2017.
- [105] R. Selvaraj, K. R. Kalimuthu, and V. Kalimuthu, “A type-II MoS<sub>2</sub>/ZnO heterostructure with enhanced photocatalytic activity,” *Mater. Lett.*, vol. 243, pp. 183–186, 2019.
- [106] R. Singh *et al.*, “Non-hydrolytic sol-gel route to synthesize TiO<sub>2</sub> nanoparticles under ambient condition for highly efficient and stable perovskite solar cells,” *Sol. Energy*, vol. 185, pp. 307–314, 2019.
- [107] H. Xie *et al.*, “Solvothermal synthesis of highly crystalline SnO<sub>2</sub> nanoparticles for flexible perovskite solar cells application,” *Mater. Lett.*, vol. 234, pp. 311–314, 2019.
- [108] Z. Zheng *et al.*, “Exquisite modulation of ZnO nanoparticle electron transporting layer for high-performance fullerene-free organic solar cell with inverted structure,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 8, pp. 3570–3576, 2019.
- [109] A. Dey, “Semiconductor metal oxide gas sensors: A review,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 229, pp. 206–217, 2018.
- [110] X. Chen, S. Shen, L. Guo, and S. S. Mao, “Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation,” *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 11, pp. 6503–6570, 2010.

- [111] Z. Sadowski and A. Pawlowska, “Synthesis of metal oxide nanoparticles and its biomedical applications,” in *Nanotechnology Applied To Pharmaceutical Technology*, Springer, 2017, pp. 91–111.
- [112] K. O. Oyedotun, T. M. Masikhwa, S. Lindberg, A. Matic, P. Johansson, and N. Manyala, “Comparison of ionic liquid electrolyte to aqueous electrolytes on carbon nanofibres supercapacitor electrode derived from oxygen-functionalized graphene,” *Chem. Eng. J.*, vol. 375, p. 121906, 2019.
- [113] N. S. Lewis, “Developing a scalable artificial photosynthesis technology through nanomaterials by design,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 11, no. 12, pp. 1010–1019, 2016.
- [114] K. Mahmood, S. Sarwar, and M. T. Mehran, “Current status of electron transport layers in perovskite solar cells: materials and properties,” *Rsc Adv.*, vol. 7, no. 28, pp. 17044–17062, 2017.
- [115] Z.-L. Wang, D. Xu, J.-J. Xu, and X.-B. Zhang, “Oxygen electrocatalysts in metal–air batteries: from aqueous to nonaqueous electrolytes,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 22, pp. 7746–7786, 2014.
- [116] C. Wei, Z. Feng, G. G. Scherer, J. Barber, Y. Shao-Horn, and Z. J. Xu, “Cations in octahedral sites: a descriptor for oxygen electrocatalysis on transition-metal spinels,” *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 23, p. 1606800, 2017.
- [117] D. Pletcher, X. Li, S. W. T. Price, A. E. Russell, T. Sönmez, and S. J. Thompson, “Comparison of the spinels  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  as bifunctional oxygen catalysts in alkaline media,” *Electrochim. Acta*, vol. 188, pp. 286–293, 2016.
- [118] Y. Zhou *et al.*, “Superexchange effects on oxygen reduction activity of edge-sharing  $[\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_6]$  octahedra in spinel oxide,” *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 11, p. 1705407, 2018.
- [119] B. Liu *et al.*, “Controlled synthesis of hollow octahedral  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  nanocages assembled from ultrathin 2D nanosheets for enhanced lithium storage,” *Nanoscale*, vol. 9, no. 44, pp. 17174–17180, 2017.
- [120] Y. Shi *et al.*, “Self-doping and electrical conductivity in spinel oxides: Experimental validation of doping rules,” *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 5, pp. 1867–1873, 2014.
- [121] M. Stoica and C. S. Lo, “P-type zinc oxide spinels: application to transparent conductors and spintronics,” *New J. Phys.*, vol. 16, no. 5, p. 55011, 2014.
- [122] H. J. Kim *et al.*, “Growth and characterization of spinel-type magnetic semiconductor  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  by reactive magnetron sputtering,” *Phys. status solidi*, vol. 241, no. 7, pp.

- 1553–1556, 2004.
- [123] L. Fang, J. Liu, S. Ju, F. Zheng, W. Dong, and M. Shen, “Experimental and theoretical evidence of enhanced ferromagnetism in sonochemical synthesized BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 24, p. 242501, 2010.
- [124] B. Henne, “Structure, valence and magnetism of the Zn-Co-O system above the coalescence limit: from wurtzite Co: ZnO to the ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel/eingereicht von: Bastian Henne, M. Sc.” Universität Linz, 2017.
- [125] W.-W. Liu, M. T. Jin, W. M. Shi, J. G. Deng, W.-M. Lau, and Y. N. Zhang, “First-principles studies on the structural stability of spinel ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as an electrode material for lithium-ion batteries,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–7, 2016.
- [126] C. R. Mariappan, R. Kumar, and G. V. Prakash, “Functional properties of ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles obtained by thermal decomposition of a solution of binary metal nitrates,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 34, pp. 26843–26849, 2015.
- [127] M. N. Amini, H. Dixit, R. Saniz, D. Lamoen, and B. Partoens, “The origin of p-type conductivity in ZnM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M= Co, Rh, Ir) spinels,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 6, pp. 2588–2596, 2014.
- [128] H. J. Kim *et al.*, “Electrical and magnetic properties of spinel-type magnetic semiconductor ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> grown by reactive magnetron sputtering,” *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 11, pp. 7387–7389, 2004.
- [129] C. Zhen *et al.*, “Nanostructural origin of semiconductivity and large magnetoresistance in epitaxial NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 14, p. 145308, 2018.
- [130] D. S. Mathew and R.-S. Juang, “An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions,” *Chem. Eng. J.*, vol. 129, no. 1–3, pp. 51–65, 2007.
- [131] X. Zeng *et al.*, “Direct observation of cation distributions of ideal inverse spinel CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanofibres and correlated magnetic properties,” *Nanoscale*, vol. 9, no. 22, pp. 7493–7500, 2017.
- [132] H. Kawazoe and K. Ueda, “Transparent conducting oxides based on the spinel structure,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 12, pp. 3330–3336, 1999.
- [133] Q. Zhao, Z. Yan, C. Chen, and J. Chen, “Spinels: controlled preparation, oxygen reduction/evolution reaction application, and beyond,” *Chem. Rev.*, vol. 117, no. 15, pp. 10121–10211, 2017.

- [134] X. Rena and L. Denga, “Spinel photocatalysts for environmental remediation, hydrogen generation, CO<sub>2</sub> reduction and photoelectrochemical water splitting,” 2018.
- [135] L. Huang *et al.*, “Controllable interior structure of ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> microspheres for high-performance lithium-ion batteries,” *Nano Energy*, vol. 11, pp. 64–70, 2015.
- [136] C. Wu *et al.*, “Direct growth of urchin-like ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> microspheres assembled from nanowires on nickel foam as high-performance electrodes for supercapacitors,” *Electrochim. Acta*, vol. 169, pp. 202–209, 2015.
- [137] X. Niu, W. Du, and W. Du, “Preparation and gas sensing properties of ZnM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M= Fe, Co, Cr),” *Sensors actuators B Chem.*, vol. 99, no. 2–3, pp. 405–409, 2004.
- [138] T. Liu *et al.*, “Synthesis, characterization and enhanced gas sensing performance of porous ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano/microspheres,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 46, pp. 19714–19721, 2015.
- [139] X. Zhou *et al.*, “Porous ZnO/ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hollow spheres: synthesis, characterization, and applications in gas sensing,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 41, pp. 17683–17690, 2014.
- [140] H. Long *et al.*, “Nanowire-assembled hierarchical ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> microstructure integrated with a low-power microheater for highly sensitive formaldehyde detection,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 46, pp. 31764–31771, 2016.
- [141] K. Peters, “Nanostructured current collectors for electrochemical applications based on transparent conducting oxides.” lmu, 2017.
- [142] H. Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, Ü. Özgür, and H. Morkoç, “Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 48, no. 5, pp. 458–484, 2010.
- [143] Ç. Kılıç and A. Zunger, “Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO<sub>2</sub>,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, no. 9, p. 95501, 2002.
- [144] F. Grinblat *et al.*, “Compressibility and structural behavior of pure and Fe-doped SnO<sub>2</sub> nanocrystals,” *Solid State Sci.*, vol. 64, pp. 91–98, 2017.
- [145] S. Das and V. Jayaraman, “SnO<sub>2</sub>: A comprehensive review on structures and gas sensors,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 66, pp. 112–255, 2014.
- [146] L. Gracia, A. Beltrán, and J. Andrés, “Characterization of the high-pressure structures and phase transformations in SnO<sub>2</sub>. A density functional theory study,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 23, pp. 6479–6485, 2007.
- [147] D. Choi, W. J. Maeng, and J.-S. Park, “The conducting tin oxide thin films deposited via atomic layer deposition using Tetrakis-dimethylamino tin and peroxide for transparent flexible electronics,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 313, pp. 585–590, 2014.

- [148] M. Dou and C. Persson, “Comparative study of rutile and anatase SnO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>: Band-edge structures, dielectric functions, and polaron effects,” *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 8, p. 83703, 2013.
- [149] S. Lany and A. Zunger, “Dopability, intrinsic conductivity, and nonstoichiometry of transparent conducting oxides,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, no. 4, p. 45501, 2007.
- [150] E. Shanthi, V. Dutta, A. Banerjee, and K. L. Chopra, “Electrical and optical properties of undoped and antimony-doped tin oxide films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 12, pp. 6243–6251, 1980.
- [151] S. S. Pan *et al.*, “P-type conduction in nitrogen-doped SnO<sub>2</sub> films grown by thermal processing of tin nitride films,” *Appl. Phys. A*, vol. 109, no. 2, pp. 267–271, 2012.
- [152] Y. Zhou *et al.*, “GaN codoping and annealing on the optoelectronic properties of SnO<sub>2</sub> thin films,” *J. Alloys Compd.*, vol. 732, pp. 555–560, 2018.
- [153] L. Villamagua, A. Stashans, P.-M. Lee, Y.-S. Liu, C.-Y. Liu, and M. Carini, “Change in the electrical conductivity of SnO<sub>2</sub> crystal from n-type to p-type conductivity,” *Chem. Phys.*, vol. 452, pp. 71–77, 2015.
- [154] P. D. Borges, L. M. R. Scolfaro, H. W. L. Alves, and E. F. da Silva, “DFT study of the electronic, vibrational, and optical properties of SnO<sub>2</sub>,” *Theor. Chem. Acc.*, vol. 126, no. 1, pp. 39–44, 2010.
- [155] F. Bechstedt, F. Fuchs, and G. Kresse, “Ab-initio theory of semiconductor band structures: New developments and progress.” Wiley Online Library, 2009.
- [156] F. Trani, M. Causà, D. Ninno, G. Cantele, and V. Barone, “Density functional study of oxygen vacancies at the SnO<sub>2</sub> surface and subsurface sites,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, no. 24, p. 245410, 2008.
- [157] B. Falabretti and J. Robertson, “Electronic structures and doping of SnO<sub>2</sub>, CuAlO<sub>2</sub>, and CuInO<sub>2</sub>,” *J. Appl. Phys.*, vol. 102, no. 12, p. 123703, 2007.
- [158] Z. Galazka *et al.*, “Growth, characterization, and properties of bulk SnO<sub>2</sub> single crystals,” *Phys. status solidi*, vol. 211, no. 1, pp. 66–73, 2014.
- [159] H. S. So, J.-W. Park, D. H. Jung, K. H. Ko, and H. Lee, “Optical properties of amorphous and crystalline Sb-doped SnO<sub>2</sub> thin films studied with spectroscopic ellipsometry: optical gap energy and effective mass,” *J. Appl. Phys.*, vol. 118, no. 8, p. 85303, 2015.
- [160] A. K. Sinha, P. K. Manna, M. Pradhan, C. Mondal, S. M. Yusuf, and T. Pal, “Tin oxide with ap–n heterojunction ensures both UV and visible light photocatalytic activity,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 1, pp. 208–211, 2014.

- [161] M. L. NEJATI, B. K. A. ESMAEILI, N. M. SALAVATI, and H. Safardoust, “Synthesis and characterization of SnO<sub>2</sub> nanostructures prepared by a facile precipitation method,” 2015.
- [162] Y. Tan, C. Li, Y. Wang, J. Tang, and X. Ouyang, “Fast-response and high sensitivity gas sensors based on SnO<sub>2</sub> hollow spheres,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 21, pp. 7840–7843, 2008.
- [163] C. Ma and X. Sun, “Preparation of nanocrystalline metal oxide powders with the surfactant-mediated method,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 5, no. 10, pp. 751–755, 2002.
- [164] C. Guo, M. Cao, and C. Hu, “A novel and low-temperature hydrothermal synthesis of SnO<sub>2</sub> nanorods,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 7, no. 7, pp. 929–931, 2004.
- [165] E. Callone *et al.*, “The hydrolytic route to Co-porphyrin-doped SnO<sub>2</sub> gas-sensing materials: Chemical study of Co-porphyrin versus Sn (IV) oxide interactions,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 361, no. 1, pp. 79–85, 2008.
- [166] D. Mohanta and M. Ahmaruzzaman, “Tin oxide nanostructured materials: an overview of recent developments in synthesis, modifications and potential applications,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 112, pp. 110996–111015, 2016.
- [167] W. S. Khan, N. N. Hamadneh, and W. A. Khan, “Polymer nanocomposites—synthesis techniques, classification and properties,” *Sci. Appl. Tailored Nanostructures*, p. 50, 2016.
- [168] L. Stander and L. Theodore, “Environmental implications of nanotechnology—an update,” *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 8, no. 2, pp. 470–479, 2011.
- [169] R. Asmatulu, W. S. Khan, R. J. Reddy, and M. Ceylan, “Synthesis and analysis of injection-molded nanocomposites of recycled high-density polyethylene incorporated with graphene nanoflakes,” *Polym. Compos.*, vol. 36, no. 9, pp. 1565–1573, 2015.
- [170] T. Xu and Q. Qiao, “Conjugated polymer–inorganic semiconductor hybrid solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 8, pp. 2700–2720, 2011.
- [171] L. C. P. Almeida, *Conducting polymers: synthesis, properties and applications*. Nova Science Publishers, Inc., 2013.
- [172] P. A. Basnayaka and M. K. Ram, “A review of supercapacitor energy storage using nanohybrid conducting polymers and carbon electrode materials,” *Conduct. Polym. hybrids*, pp. 165–192, 2017.
- [173] E. A. Stefanescu, C. Daranga, and C. Stefanescu, “Insight into the broad field of polymer nanocomposites: from carbon nanotubes to clay nanoplatelets, via metal nanoparticles,”

- Materials (Basel)*., vol. 2, no. 4, pp. 2095–2153, 2009.
- [174] C. Garzón and H. Palza, “Electrical behavior of polypropylene composites melt mixed with carbon-based particles: Effect of the kind of particle and annealing process,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 99, pp. 117–123, 2014.
- [175] S. Najeeb, Z. Khurshid, J. P. Matinlinna, F. Siddiqui, M. Z. Nassani, and K. Baroudi, “Nanomodified peek dental implants: Bioactive composites and surface modification—A review,” *Int. J. Dent.*, vol. 2015, 2015.
- [176] T. Gurunathan, C. R. K. Rao, R. Narayan, and K. Raju, “Polyurethane conductive blends and composites: synthesis and applications perspective,” *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 1, pp. 67–80, 2013.
- [177] A. Silvestri *et al.*, “Polyurethane-based biomaterials for shape-adjustable cardiovascular devices,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 122, no. 6, pp. 3661–3671, 2011.
- [178] N. Grossiord, M.-C. Hermant, and E. Tkalya, “Electrically Conductive Polymer–Graphene Composites Prepared Using Latex Technology,” in *Polymer-Graphene Nanocomposites*, Royal Society of Chemistry, 2012, pp. 66–85.
- [179] Y. Li *et al.*, “A review of the electrical and mechanical properties of carbon nanofiller-reinforced polymer composites,” *J. Mater. Sci.*, vol. 54, no. 2, pp. 1036–1076, 2019.
- [180] D. N. Nguyen and H. Yoon, “Recent advances in nanostructured conducting polymers: from synthesis to practical applications,” *Polymers (Basel)*., vol. 8, no. 4, p. 118, 2016.
- [181] Q. Guo *et al.*, “Comparison of in situ and ex situ methods for synthesis of two-photon polymerization polymer nanocomposites,” *Polymers (Basel)*., vol. 6, no. 7, pp. 2037–2050, 2014.
- [182] X. Xia *et al.*, “Controllable growth of conducting polymers shell for constructing high-quality organic/inorganic core/shell nanostructures and their optical-electrochemical properties,” *Nano Lett.*, vol. 13, no. 9, pp. 4562–4568, 2013.
- [183] U. Baig, M. A. Gondal, M. F. Alam, A. A. Laskar, M. Alam, and H. Younus, “Enzyme immobilization and molecular modeling studies on an organic–inorganic polypyrrole–titanium (IV) phosphate nanocomposite,” *New J. Chem.*, vol. 39, no. 9, pp. 6976–6986, 2015.
- [184] U. Riaz, S. M. Ashraf, and J. Kashyap, “Enhancement of photocatalytic properties of transitional metal oxides using conducting polymers: A mini review,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 71, pp. 75–90, 2015.

- [185] F. N. Chaudhry and M. F. Malik, “Factors affecting water pollution: a review,” *J Ecosyst Ecography*, vol. 7, no. 225, pp. 1–3, 2017.
- [186] S. Ghosh, T. Maiyalagan, and R. N. Basu, “Nanostructured conducting polymers for energy applications: towards a sustainable platform,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 13, pp. 6921–6947, 2016.
- [187] C. Wang, Z. Xie, K. E. deKrafft, and W. Lin, “Light-harvesting cross-linked polymers for efficient heterogeneous photocatalysis,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 4, pp. 2288–2294, 2012.
- [188] V. Melinte, L. Stroea, and A. L. Chibac-Scutaru, “Polymer nanocomposites for photocatalytic applications,” *Catalysts*, vol. 9, no. 12, p. 986, 2019.
- [189] B. De *et al.*, “Transition metal oxide/electronically conducting polymer composites as electrode materials for supercapacitors,” in *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials II*, Springer, 2020, pp. 353–385.
- [190] R. Genc *et al.*, “High-capacitance hybrid supercapacitor based on multi-colored fluorescent carbon-dots,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–13, 2017.
- [191] S. Repp *et al.*, “Synergetic effects of Fe<sup>3+</sup> doped spinel Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> nanoparticles on reduced graphene oxide for high surface electrode hybrid supercapacitors,” *Nanoscale*, vol. 10, no. 4, pp. 1877–1884, 2018.
- [192] E. Öztuna, Ö. Ünal, E. Erdem, H. Yağcı Acar, and U. Ünal, “Layer-by-layer grown electrodes composed of cationic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and graphene oxide nanosheets for electrochemical energy storage devices,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, no. 6, pp. 3393–3401, 2019.
- [193] S. Najib and E. Erdem, “Current progress achieved in novel materials for supercapacitor electrodes: mini review,” *Nanoscale Adv.*, vol. 1, no. 8, pp. 2817–2827, 2019.
- [194] M. Vangari, T. Pryor, and L. Jiang, “Supercapacitors: review of materials and fabrication methods,” *J. Energy Eng.*, vol. 139, no. 2, pp. 72–79, 2013.
- [195] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, and R. S. Ruoff, “Graphene-based ultracapacitors,” *Nano Lett.*, vol. 8, no. 10, pp. 3498–3502, 2008.
- [196] Y. Wang *et al.*, “Ammonia gas sensor using polypyrrole-coated TiO<sub>2</sub>/ZnO Nanofibers,” *Electroanal. An Int. J. Devoted to Fundam. Pract. Asp. Electroanal.*, vol. 21, no. 12, pp. 1432–1438, 2009.

- [197] X. Chen, D. Li, S. Liang, X. Li, S. Zhan, and M. Liu, “Novel flexible room temperature NO<sub>2</sub> gas sensor based on polypyrrole coated SnO<sub>2</sub> nanoparticles,” in *The 8th Annual IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems*, 2013, pp. 266–269.
- [198] K. Kabel, A. Al-Sabagh, T. Sharara, A. M. Badawi, A. Abdel-Rahman, and W. Gado, “Fabrication of H<sub>2</sub>S gas sensor based on PPy/CuO and PPy/SnO<sub>2</sub> nanocomposites at room temperature,” *Egypt. J. Chem.*, vol. 63, no. 7, pp. 2763–2774, 2020.

---

# *C* *HAPITRE II.*

## Matériels et Méthodes

---

## **1 Introduction**

L'objectif de cette thèse est de développer des systèmes hybrides (organiques/inorganiques) à base de polymères conducteurs et des oxyde métalliques (mono-oxyde, oxyde mixte). Dans une première étape, on a visé à la synthèse individuelle d'une multitude de polymères qui seront par la suite assimilés à une série des matériaux hybrides à base des mêmes polymères synthétisés.

Dans la synthèse des composites hybrides par la in-situ polymérisation oxydative chimique à base de matrice polymère conducteur, les renforts employés sont des matériaux de remplissage inorganiques synthétiques ou naturels utilisés pour améliorer les propriétés des nanocomposites ainsi que le dioxyde d'étain et la cobaltite de zinc qui est isomorphe à la structure cristalline de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et semble être une alternative prometteuse en raison de sa conductivité plus élevée et de ses réactions redox plus riches, causée par le couplage des deux espèces métalliques.

Des efforts ont été faites pour copolymériser le pyrrole (Py) avec d'autres monomères hétérocycliques afin d'améliorer les propriétés du produit résultant. Dans cette étude, nous avons utilisé le pyrrole et le N-méthyl pyrrole qui sont synthétisés par la polymérisation oxydative chimique.

Dans cette partie, l'objectif principal est d'exprimer les protocoles expérimentaux utilisés pour synthétiser nos matériaux ainsi que de présenter les différentes techniques d'analyse. Nous indiquerons tout d'abord la série de réactifs appliqués lors des différentes étapes de ce travail et leur origine. Nous avons ensuite présenté les procédures de synthèse des charges inorganiques et des polymères conducteurs, y compris le protocole pour l'élaboration de matériaux hybrides.

Les procédures de caractérisation permettant d'établir les propriétés physico-chimiques des matériaux synthétisés seront également présentées dans ce travail. Dans le cas de l'élaboration de matériaux hybrides, ces approches analytiques expérimentales ont également permis d'étudier l'influence de la dispersion des renforts inorganiques dans la matrice polymère.

## 2 Synthèse des matériaux

### 2.1 Produits chimiques

Dans le tableau suivant nous présentons les produits qui nous avons utilisé au cours de ces expériences.

**Tableau II.1.** Produits chimiques utilisés.

<b>Les monomères</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Le pyrrole (Sigma-Aldrich) est un composé organique aromatique hétérocyclique, un cycle à cinq chaînons de formule <math>C_4H_5N</math>. C'est un liquide volatil incolore qui fonce facilement à l'exposition à l'air.</li> <li>Le N-méthyl pyrrole (Sigma-Aldrich) est l'un des dérivés substitués de pyrrole, est un composé organique aromatique hétérocyclique de formule <math>C_5H_7N</math>.</li> </ul>
<b>Les charges</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Les cobaltites de zinc sont une série de composés inorganiques synthétiques de zinc et de cobalt de formule <math>ZnCo_2O_4</math> synthétisé par la méthode sol-gel, apparaît comme un solide cristallin de couleur noir qui est insoluble dans l'eau.</li> <li>Le dioxyde d'étain (Sigma-Aldrich) est un composé chimique de formule <math>SnO_2</math>. Il se présente sous la forme d'une poudre cristallisée blanche qui est pratiquement insoluble dans l'eau.</li> </ul>
<b>L'oxydant</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Le persulfate d'ammonium (Sigma-Aldrich), ou encore APS, est un composé chimique de formule <math>(NH_4)_2S_2O_8</math>. C'est un oxydant fort, très soluble dans l'eau froide, c'est un oxydant très puissant et un amorceur radicalaire : il peut produire des radicaux sous des conditions douces et entraîner des réactions de polymérisation radicalaire.</li> </ul>
<b>Le dopant</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>L'acide chlorhydrique (HCl, 36.5-38%) (Sigma-Aldrich)</li> </ul>
<b>Le dédopant</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>L'hydroxyde d'ammonium (<math>NH_4OH</math>) (Sigma-Aldrich)</li> </ul>
<b>Autre produits</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>L'eau distillée est obtenue à partir du système Elga Labwater Purelab Ultra</li> <li>Nitrate de zinc tétrahydraté (<math>Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O</math>) (Sigma-Aldrich)</li> <li>Nitrates de cobalt hexahydratés (<math>Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O</math>) (Merck)</li> <li>L'acide oxalique dihydrate <math>C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O</math> (Sigma-Aldrich)</li> </ul>

- L'acide nitrique HNO<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich)
- Hydroxide de sodium NaOH
- Bleu de méthylène C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S
- Chlorure de sodium NaCl

---

**Les solvants**

- L'éthanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 99.7%) (Sigma-Aldrich)
- N-Méthyl-2-pyrrolidone (NMP) (Sigma-Aldrich)
- Tétrahydro furane (THF) (Sigma-Aldrich)
- Chloroforme (Sigma-Aldrich)
- Dichloro méthane (Sigma-Aldrich)
- Diméthyle sulfoxyde (Sigma-Aldrich)
- Diméthyle formamide (Sigma-Aldrich)

---

**2.2 Synthèse des polymères**

Pour la polymérisation oxydative chimique, 0,05 mol de persulfate d'ammonium (APS) ont été dissous dans 50 ml d'acide chlorhydrique (HCl) [0,1 M] et agités pendant 10 minutes. 0,05 mol de pyrrole et/ou N-Méthyl Pyrrole ont été fondus dans 50 ml de HCl (0,1 M) et remués pendant 10 minutes ; Rapport molaire monomère/oxydant (1:1), rapport molaire Py/NMPy (50:50). La solution d'APS a ensuite été ajoutée goutte à goutte à la solution des monomères, maintenue à température entre 0-5 °C, et le mélange a été agité pendant 24 heures.

Le précipité obtenu a été filtré et lavé avec de l'éthanol, l'eau, et l'hydroxyde d'ammonium. Après avoir séché le précipité dans une étuve à vide à 60 °C, une poudre noire de polypyrrole, poly(N-Méthyl pyrrole), et Poly(Py-co-NMPy) ont été obtenue [1].

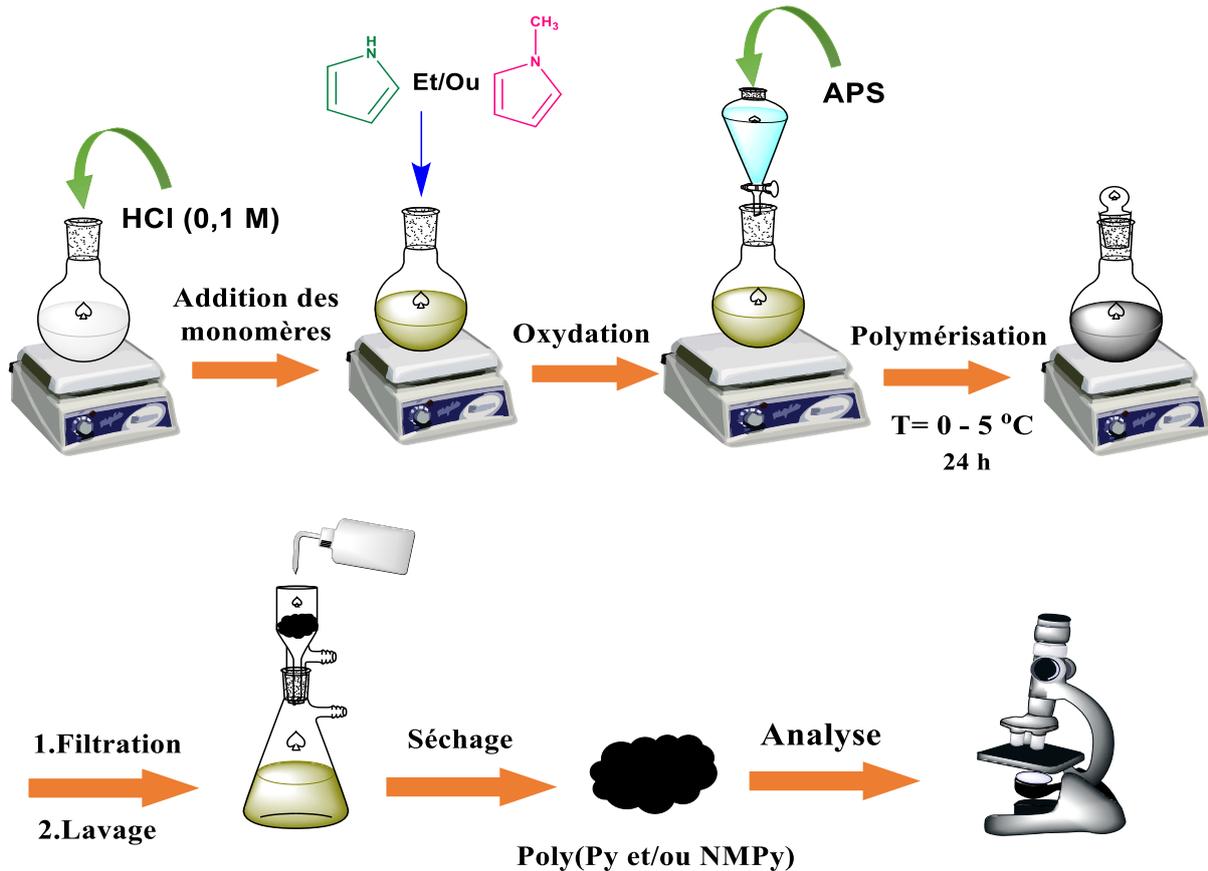


Figure II.1. Synthèse de poly(Py-co-NMP) par la polymérisation chimique.

### 2.3 Synthèse des charges

La solution de cobaltite de zinc ( $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ ) est obtenue par la méthode Solution-Gélification (Sol-Gel) sous deux types de préparations. La première préparation est obtenue par la dissolvant de 2,11 g d'une poudre de nitrate de zinc tétrahydraté ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) dans 20 ml d'éthanol, l'agitation magnétique pendant 10 minutes conduit la formation d'une solution incolore. La deuxième préparation est la dissolution de 4,70 g de nitrates de cobalt hexahydratés ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) dans 30 ml d'éthanol donnant une solution d'éthanol de nitrate de cobalt, cette solution est caractérisée par une couleur pourpre foncé. Après avoir mélangé les deux préparations, une solution d'acide oxalique préparée en dissolvant 7 mg de  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  dans 50 ml d'éthanol est ajoutée goutte à goutte au mélange.

Le mélange est chauffé lentement à  $80\text{ °C}$  pendant 2 heures sous agitation magnétique. La solution de  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  est séchée à  $120\text{ °C}$  pendant 12 heures, puis calciné à  $600\text{ °C}$  pendant 2 heures pour obtenir une poudre noire bien cristallisée [2].

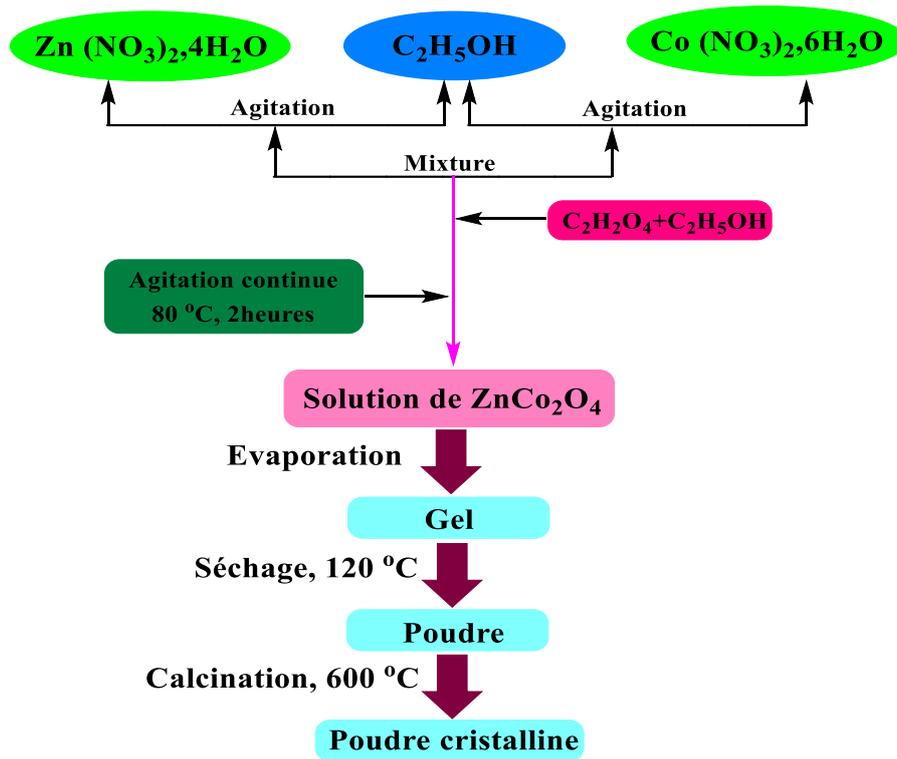


Figure II.2. Processus de synthèse sol-gel de  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$

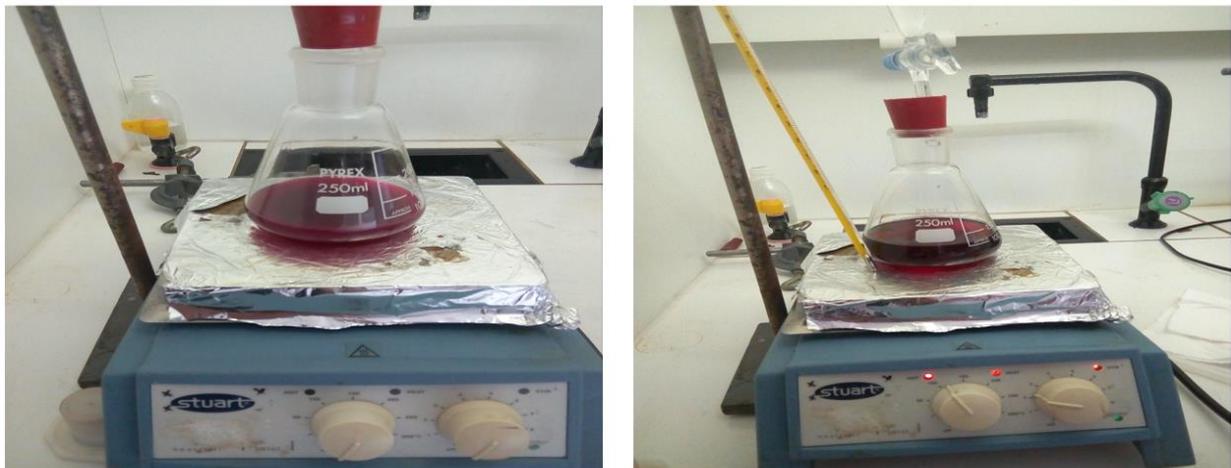


Figure II.3. Montage de préparation du solution  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ .

## 2.4 Synthèse des nanocomposites hybrides

Les nanocomposites polymères/charges ont été préparés par la méthode de polymérisation in-situ oxydative chimique. Tout d'abord, les nanoparticules de  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  et  $\text{SnO}_2$  sont dispersées dans  $\text{HCl}$  (1M) sous agitation mécanique pendant 1h pour activer la surface des nanocharges.

Dans des conditions acides, la charge de surface des nanoparticules ( $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  et  $\text{SnO}_2$ ) devient positive et des ions  $\text{Cl}^-$  sont adsorbés sur leur surface pour équilibrer la charge, formant ainsi les nanoparticules fonctionnalisées par  $\text{HCl}$ .

Après activation par HCl, les charges ont été séchées dans un four à 110°C pendant 12 heures et conservées pour le bilan de caractérisation et de synthèse prochaine [3].

Afin de synthétiser les matériaux hybrides, une masse de 1g de ( $ZnCo_2O_4$  et  $SnO_2$ ) fonctionnalisés ont été dispersés dans 50 ml d'une solution aqueuse de HCl (0.1M), suivis par l'ajout d'une quantité équimolaire contenant 0,05 mol de monomère Py et NMPy, rapport molaire (50 :50). Le mélange réactionnel a été agité magnétiquement pendant 1 heure.

Ensuite, pour la polymérisation oxydative, une solution aqueuse d'APS (0,05 mol), rapport molaire (monomère/oxydant) (1:1), a été ajoutée goutte-à-goutte au mélange, maintenue à température entre 0-5 °C, et sous agitation pendant 24 heures [4].

Les précipités de polymère-charge ont été filtré puis lavés, tout d'abord, avec de l'éthanol jusqu'à ce que le filtrat devienne incolore puis avec de l'eau trois fois, et enfin avec l'hydroxyde d'ammonium  $NH_4OH$ . Les précipités ont été séchés sous vide à 60°C avant d'être caractérisés [5].

Grâce à cette procédure, six échantillons différents de nanocomposites polymère-charge, nommés PPy- $ZnCo_2O_4$ , PNMPy-  $ZnCo_2O_4$ , (PPy-co-PNMPy) -  $ZnCo_2O_4$ , PPy- $SnO_2$ , PNMPy- $SnO_2$ , (PPy-co-PNMPy) -  $SnO_2$ , ont été synthétisés.

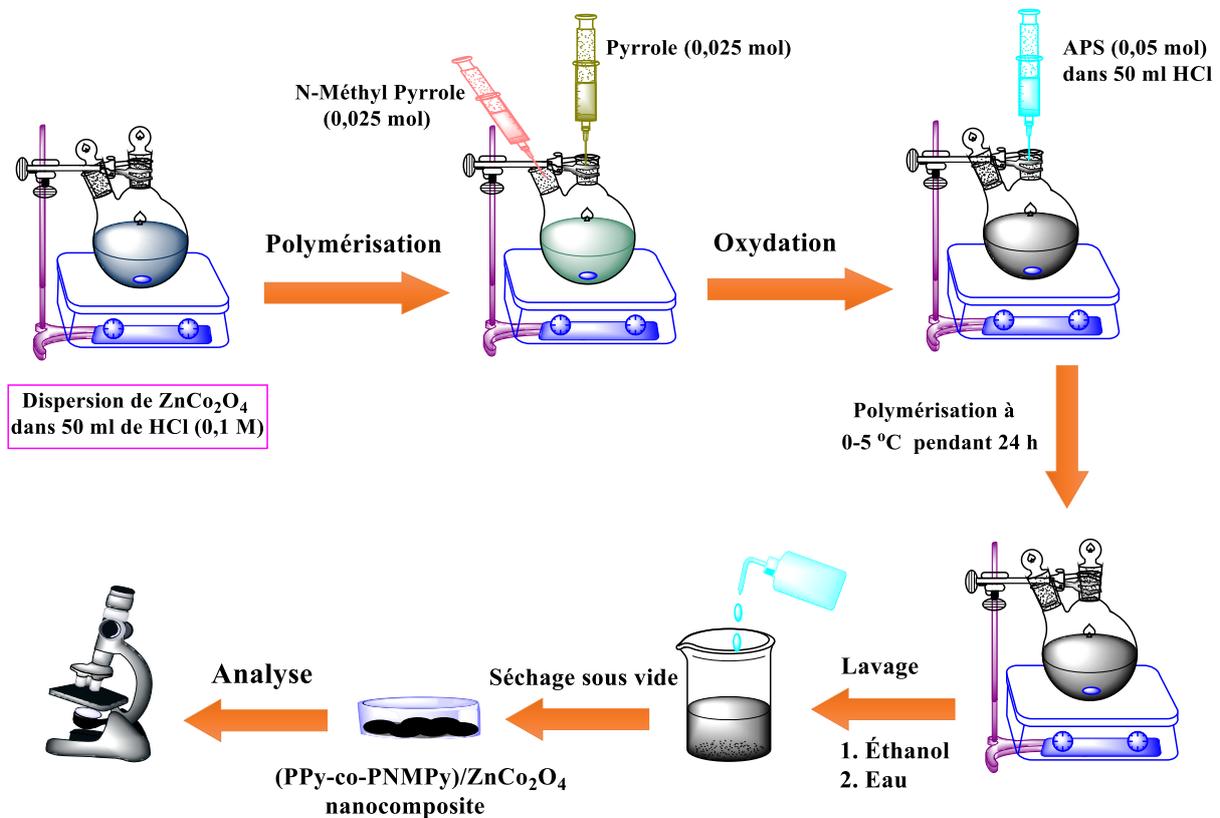


Figure II.4. Processus de synthèse des nanocomposites (PPy-co-PNMPy) - $ZnCo_2O_4$ .

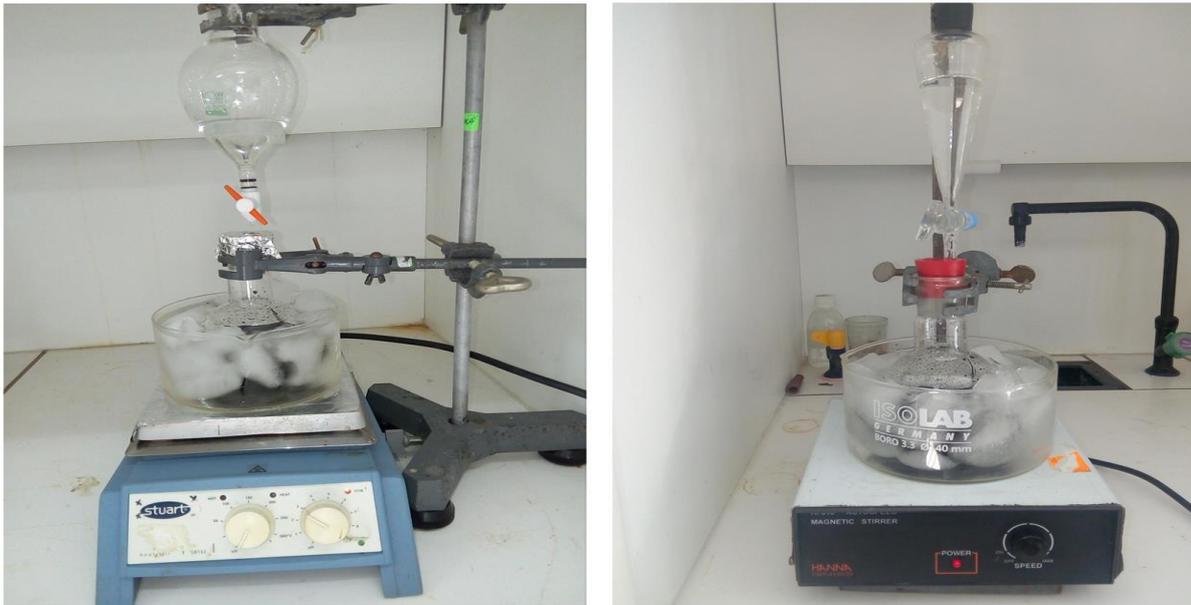


Figure II.5. Montage de préparation de solution polymère-charge.

### 3 Techniques de caractérisations

Cette section traite des techniques de caractérisation utilisées dans ce travail (DRX, IRTF, UV-Vis, et ATG), ainsi que des observations (MEB et EDX) et des équipements employés. L'objectif est de fournir les concepts généraux qui ont été employés pour obtenir et comprendre les résultats.

Des polymères, des oxydes métalliques et des matériaux hybrides ont été étudiés à l'aide des approches décrites afin d'étudier leur forme, leurs propriétés physico-chimiques et leurs performances catalytiques.

#### 3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X sur poudre (DRX) est une technique analytique rapide principalement utilisée pour l'identification de la phase d'un matériau cristallin et peut fournir des informations sur les dimensions des cellules unitaires [6]. La méthode de diffraction des poudres est approuvée donc parfaitement pour la caractérisation et l'identification des phases polycristallines. Le matériau analysé est finement broyé, homogénéisé, et la composition moyenne en vrac est déterminée [7]. Environ 95 % de tous les matériaux solides peuvent être décrits comme cristallins. Lorsque les rayons X interagissent avec une substance cristalline (phase), on obtient une image de diffraction [8].

### 3.1.1 Principe de DRX

Comme l'illustre la figure II.6, la diffraction est causée par une interférence constructive entre les rayons X dispersés à partir de plans de réseau voisins dans un matériau ordonné. Cette diffusion est un mécanisme élastique dans lequel le rayonnement entrant fait vibrer un électron de valence à la même fréquence que le rayonnement et le transférer ensuite au même niveau d'énergie [9].

La différence de trajet entre les deux rayons doit être égale à un nombre entier de longueurs d'onde pour que l'interférence constructive se produise, c'est-à-dire  $n\lambda = 2d \sin\theta$ . Étant donné que cette différence de trajet peut être exprimée en termes d'angle entre le plan et le faisceau entrant, on arrive alors à l'équation de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{Equation II.1})$$

Où  $n$  est l'ordre de diffraction,  $d$  est l'espacement interplanaire,  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X (généralement  $\text{Cu K}\alpha$   $\lambda = 1,540562 \text{ \AA}$ ) et  $\theta$  est l'angle d'incidence. Pour capter les réflexions de tous les plans parallèles au substrat, le détecteur de rayons X doit se déplacer à la même vitesse angulaire que la source de rayons X, comme le montre la figure II.6. La configuration  $2\theta$  est le nom d'une telle disposition [10]. Pour les mesures de DRX, un diffractomètre Rigaku MINIFLEX 600 a été utilisé, avec des durées de balayage ajustées en fonction de la cristallinité globale prévue de l'échantillon :

- ❖ Polymères : balayage sur des angles  $2\theta$  de  $3-30^\circ$ ,
- ❖ Oxydes métalliques : balayage entre  $20-80^\circ$ .

Les diffractogrammes ultérieurs ont été analysés avec le programme origine pro pour éliminer du bruit de fond des polymères.

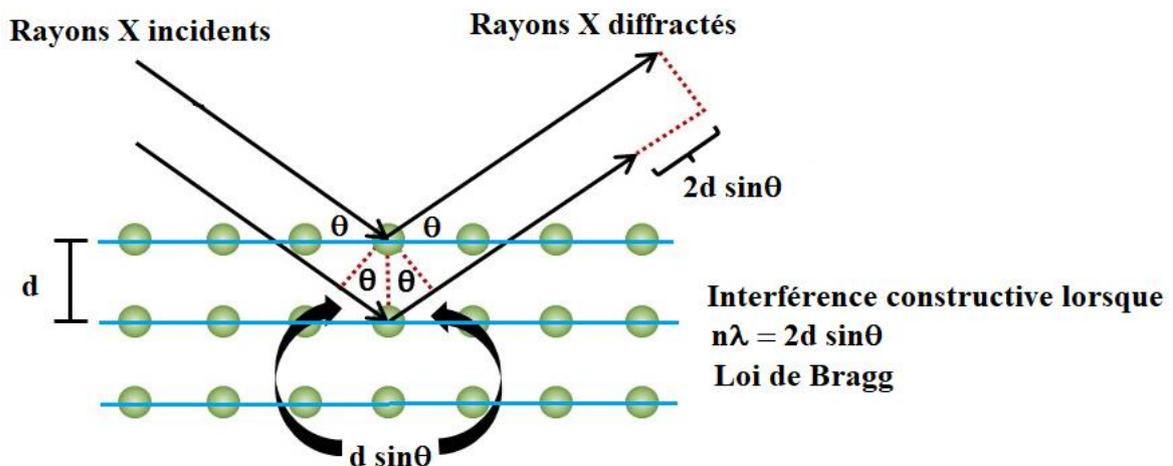


Figure II.6. Diffraction des rayons X par un cristal [11].

Les composants de base d'un spectromètre à rayons X sont illustrés à la figure II.7. Une paire de collimateurs de faisceau, dont le fonctionnement est similaire à celui des fentes dans un instrument optique, et un élément de dispersion constituent le monochromateur. Ce dernier est un monocristal installé sur un goniomètre, ou table tournante, qui permet de faire varier et de déterminer avec précision l'angle  $\theta$  entre la face du cristal et le faisceau incident collimaté. L'équation de Bragg montre clairement que seules quelques longueurs d'onde sont diffractées pour chaque réglage angulaire donné du goniomètre  $\lambda$ ,  $\lambda/2$ ,  $\lambda/3, \dots, \lambda/n$ , où  $\lambda = 2d \sin\theta$  [11].

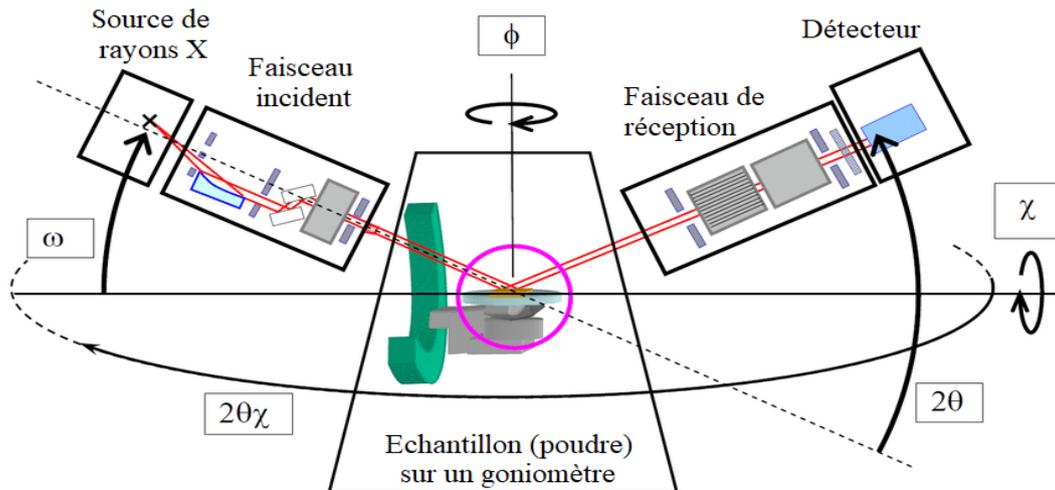


Figure II.7. Illustration schématique de l'équipement d'un diffractomètre à rayons X [12].



Figure II.8. Diffractomètre Rigaku MINIFLEX 600.

### 3.1.2 Calcul de la taille des particules (D)

L'intensité des rayons X diffractés est calculée en fonction de l'orientation de l'échantillon et de l'angle de diffraction  $2\theta$ . La DRX est une technique non destructive qui ne nécessite aucune préparation spécifique de l'échantillon. L'élargissement des pics de diffraction dépend de la taille des domaines de la phase cristalline, ce qui permet d'obtenir des informations

sur la structure cristalline ainsi que des informations sur la taille des cristaux. La taille des cristallites peut être estimée à partir de la largeur du pic en utilisant l'équation de Scherrer [13].

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Equation II.2})$$

Où D est la taille des cristallites,  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X,  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur (FWHM) d'un pic de diffraction,  $\theta$  est l'angle de diffraction et k est la constante de Scherrer ( $k = 0,9$ ).

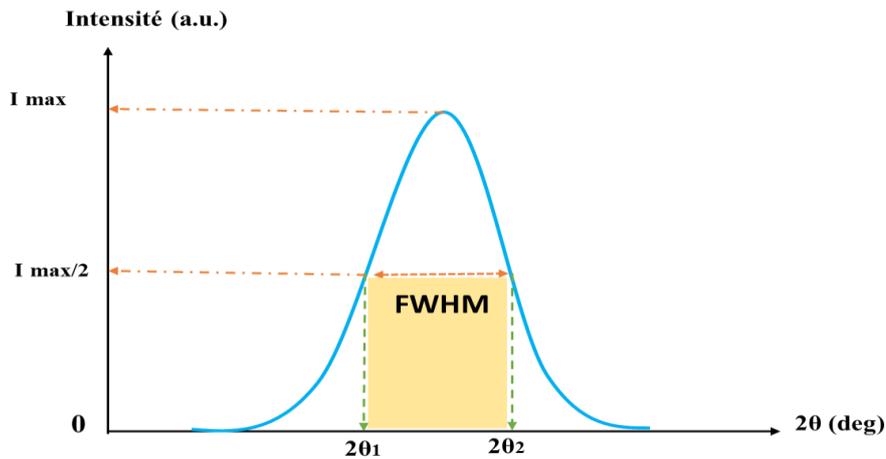


Figure II.9. La détermination de la largeur à mi-hauteur (FWHM).

### 3.1.3 Applications

L'utilisation la plus courante de la diffraction des poudres (polycristallines) est l'analyse chimique. Il peut s'agir de l'identification de phases à haute/basse température, de solutions solides et de la détermination des paramètres des cellules unitaires de nouveaux matériaux. La diffraction des rayons X sur poudre est le plus souvent utilisée pour l'identification de matériaux cristallins inconnus (par exemple, des minéraux, des composés inorganiques). La détermination de solides inconnus est essentielle pour les études en géologie, en science environnementale, en science des matériaux, en ingénierie et en biologie.

Certains des points forts et des limites de la technique de DRX sont énumérés ci-dessous.

**Tableau II.2.** Présentation de quelques points fortes et des limites de DRX [14].

Points forts	Limites
<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Technique puissante et rapide (&lt; 20 min) pour l'identification d'un minéral inconnu.</li> <li>❖ Dans la plupart des cas, il fournit un minéral sans incertitude.</li> <li>❖ Une préparation minimale de l'échantillon est nécessaire.</li> <li>❖ Les unités DRX sont largement disponibles.</li> <li>❖ L'interprétation des données est relativement simple.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Un matériau homogène et monophasé est le meilleur pour l'identification d'un échantillon inconnu.</li> <li>❖ Doit avoir accès à un fichier de référence standard de composés inorganiques (espacements d, hkl).</li> <li>❖ Il faut des dixièmes de gramme de matière qui doit être réduit en poudre.</li> <li>❖ Pour les matériaux mélangés, la limite de détection est de ~ 2% de l'échantillon.</li> <li>❖ Pour la détermination des cellules unitaires, l'indexation des modèles pour les systèmes cristallins non isométriques est compliquée.</li> <li>❖ Une superposition de pics peut se produire et s'augmenter pour les "réflexions" à angle élevé.</li> </ul>

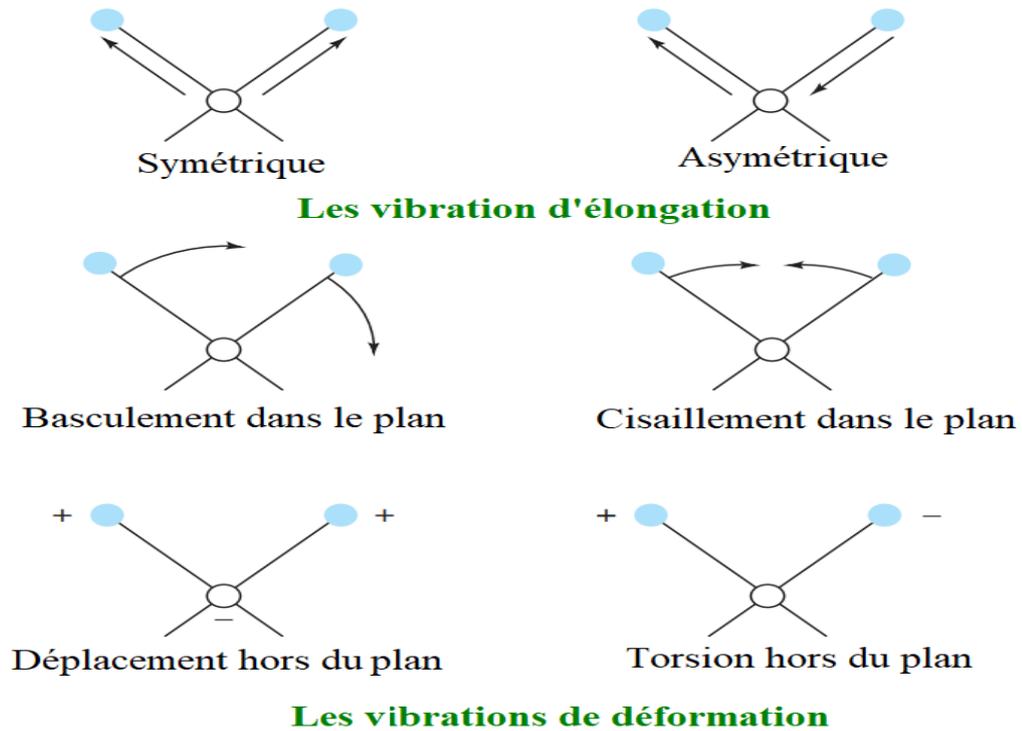
### 3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est l'une des techniques les plus couramment utilisées pour détecter les groupes fonctionnels dans les composés purs et les mélanges. Elle permet de collecter des données à haute résolution spectrale sur une large gamme de nombres d'onde, de 200-4000  $\text{cm}^{-1}$ , et ce en même temps. L'énergie vibrationnel d'atomes individuels ou de groupes d'atomes dans une substance est le sujet de la spectroscopie infrarouge. Il est extrêmement impossible que deux substances aient des spectres infrarouges identiques. Par conséquent, l'empreinte digitale d'une molécule est appelée spectre IRTF [15].

#### 3.2.1 Principe de IRTF

La spectroscopie infrarouge donne des informations sur les modes de mouvement vibrationnel et rotationnel d'une molécule et constitue donc une technique importante pour

l'identification et la caractérisation d'une substance. Le spectre infrarouge provient du mouvement vibratoire de la molécule. Les fréquences vibratoires sont une sorte d'empreinte digitale des composés. Cette propriété est utilisée pour la caractérisation des composés organiques, inorganiques et biologiques. L'intensité des bandes est proportionnelle à la concentration du composé, ce qui permet des estimations qualitatives. En général, les composés organiques et de nombreux composés inorganiques donnent des résultats utiles. IRTF est donc une technique importante pour l'identification et la caractérisation d'une substance [16].



**Figure II.10.** Types de vibrations moléculaires. Notez que + indique le mouvement de la page vers le lecteur et que - indique le mouvement du lecteur [17].

### 3.2.2 RTA-IRTF

La réflexion totale atténuée (RTA) est une technique qui permet l'examen direct d'échantillons à l'état solide ou liquide sans préparation supplémentaire lors de l'utilisation de la spectroscopie infrarouge. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est utilisée pour étudier l'absorption ou l'émission du spectre infrarouge de particules solides, liquides ou gazeuses. Combinée à l'RTA, elle permet une analyse plus rapide des échantillons [18].

Cette méthode utilise la caractéristique de réflexion interne totale d'un cristal à haut indice de réfraction, qui produit une onde évanescente lorsqu'un laser infrarouge le traverse.

Selon le type d'expérience à réaliser, les matériaux cristallins sont généralement des Ge, Si, ZnS ou KRS-5. La pente de la lumière incidente qui est supérieure à l'angle critique provoque la réflexion totale du faisceau infrarouge dans l'élément de réflexion interne, qui dépend de l'indice de réfraction du matériau. L'échantillon est posé directement sur la surface du cristal pour absorber l'onde évanescente qui le pénètre entre 0,5 et 2  $\mu\text{m}$ . Les tests sont généralement effectués en lumière polarisée [19].

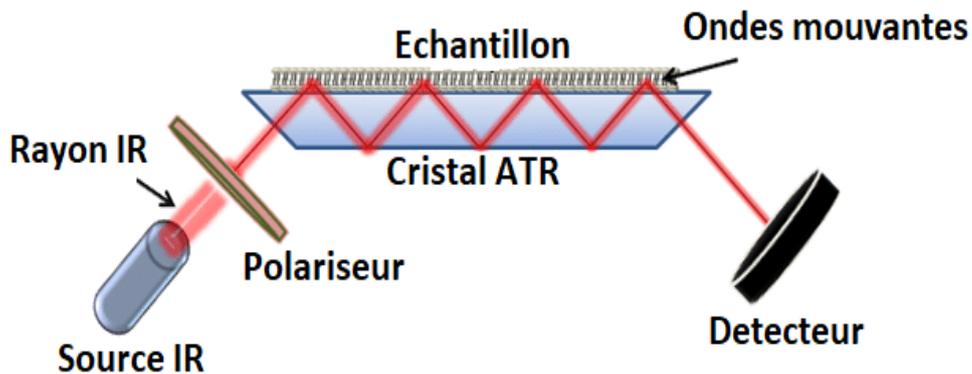


Figure II.11. Représentation schématique d'un système RTA-IRTF [19].



Figure II.12. Spectromètre RTA-IRTF

### 3.2.3 Applications

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est particulièrement bien adaptée à l'obtention de spectres dans des situations où l'énergie est limitée (petits échantillons, traces d'impuretés dans les mélanges, échantillons faiblement absorbants, etc.) et dans des situations où les instruments dispersifs classiques ne parviennent pas à produire les spectres souhaités. L'application de la IRTF dans les laboratoires de recherche, d'analyse et de contrôle de la qualité a donné à tous les utilisateurs des capacités nouvelles et étendues.

- ✓ **Propriétés physiques** : Epaisseur, cristallinité, polymérisation, vulcanisation, changement de phase, liaison hydrogène.
- ✓ **Cinétique des réactions** : Études de dégradation, photochimie, spectroscopie à résolution temporelle.
- ✓ **Théorique** : Orientation moléculaire. Interactions moléculaires, rotation pure.
- ✓ **Basse énergie** : RTA, forte diffusion, forte absorption, les applications typiques comprennent la chimie et le génie chimique, les industries des polymères et du caoutchouc, les laboratoires médico-légaux, les laboratoires pharmaceutiques, les industries alimentaires, l'agriculture, les industries pétrolières et la nanotechnologie.

### 3.3 Spectroscopie d'absorption moléculaire ultraviolet-visible

La spectroscopie d'absorption moléculaire dans les régions spectrales de l'ultraviolet et du visible est largement utilisée pour la détermination quantitative d'un grand nombre d'espèces inorganiques, organiques, et biologiques. Ce chapitre présente les bases de la spectroscopie d'absorption moléculaire basée sur le rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueurs d'onde ultraviolette (10 - 400 nm) et de la lumière visible (400 - 800 nm) [20].

La spectroscopie d'absorption moléculaire est basée sur la mesure de la transmittance  $T$  ou de l'absorbance  $A$  de solutions contenues dans des cellules transparentes ayant une longueur de trajet de  $l$  (en centimètres). Normalement, la concentration d'un analyte absorbant est linéairement liée à l'absorbance, comme le montre la loi de Beer-Lambert :

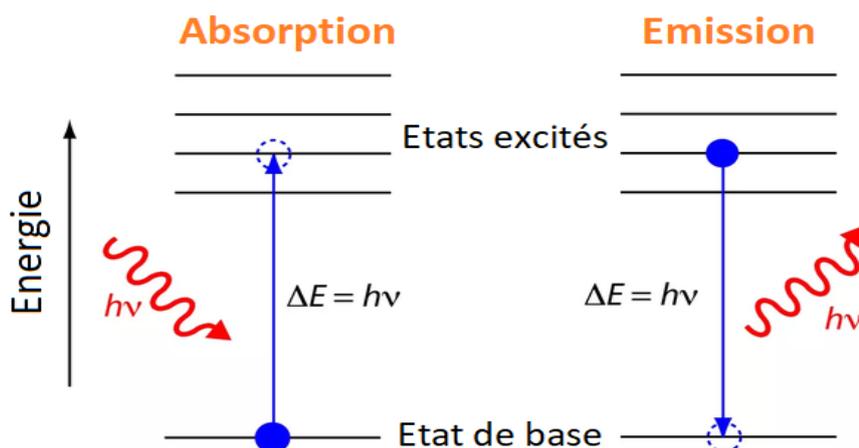
$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon l C \quad (\text{Equation II.3})$$

Toutes les variables de cette équation sont définies ci-dessous.

$A$  est l'absorbance,  $T$  est la transmittance,  $I_0$  est l'intensité incidente,  $I$  est l'intensité transmise,  $\epsilon$  est le coefficient d'absorption molaire,  $l$  est la longueur du chemin de l'échantillon, et  $C$  est la concentration d'absorbant.

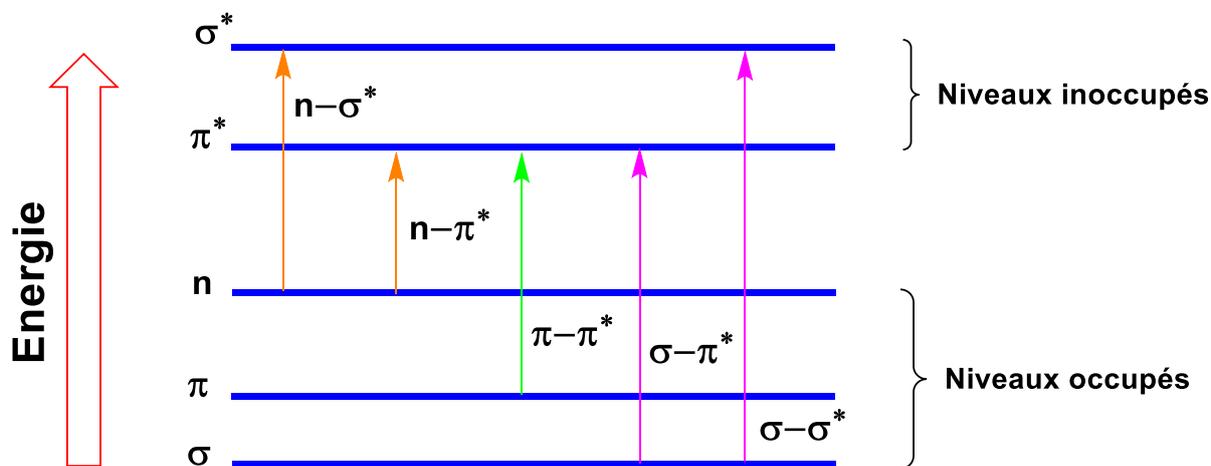
#### 3.3.1 Théorie et principe de la spectroscopie UV-visible

En général, le rayonnement électromagnétique dans la région UV-Vis interagit avec la matière et provoque des transitions électroniques (excitation des électrons de l'état fondamental à un état de haute énergie) et en relaxant les électrons de l'état excité à l'état fondamental (émission). Cette approche peut être utilisée pour déterminer les caractéristiques d'absorption des matériaux liquides et solides de manière quantitative et qualitative [21].



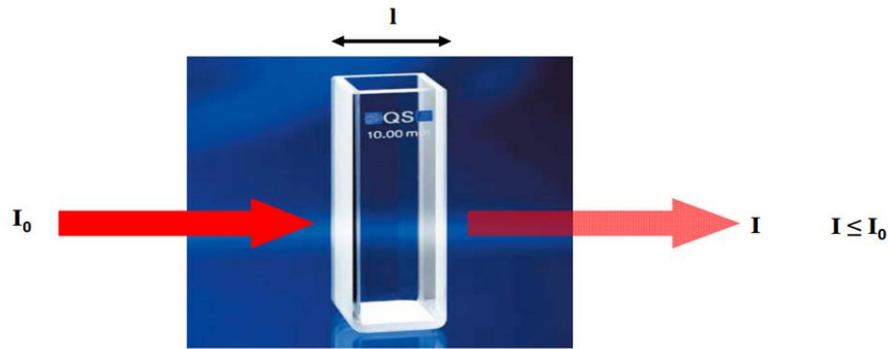
**Figure II.13.** Représentations schématiques de phénomènes d'absorption et d'émission.

Selon le type de liaisons à l'intérieur d'une molécule, une variété d'absorptions d'énergie est possible. Les électrons des molécules organiques peuvent être dans des liaisons sigma ( $\delta$ ) fortes, des liaisons pi ( $\pi$ ) plus faibles, ou des liaisons non liantes ( $n$ ). Lorsque de l'énergie est absorbée, tous ces types d'électrons peuvent être élevés à des états d'anti-liaison, comme le montre la figure II.14. Les absorptions  $\pi \rightarrow \pi^*$  et  $n \rightarrow \pi^*$  des composés organiques se produisent surtout dans la région du proche ultraviolet/visible et résultent de la présence dans les molécules de groupes insaturés fournissant des électrons  $\pi$  [22].



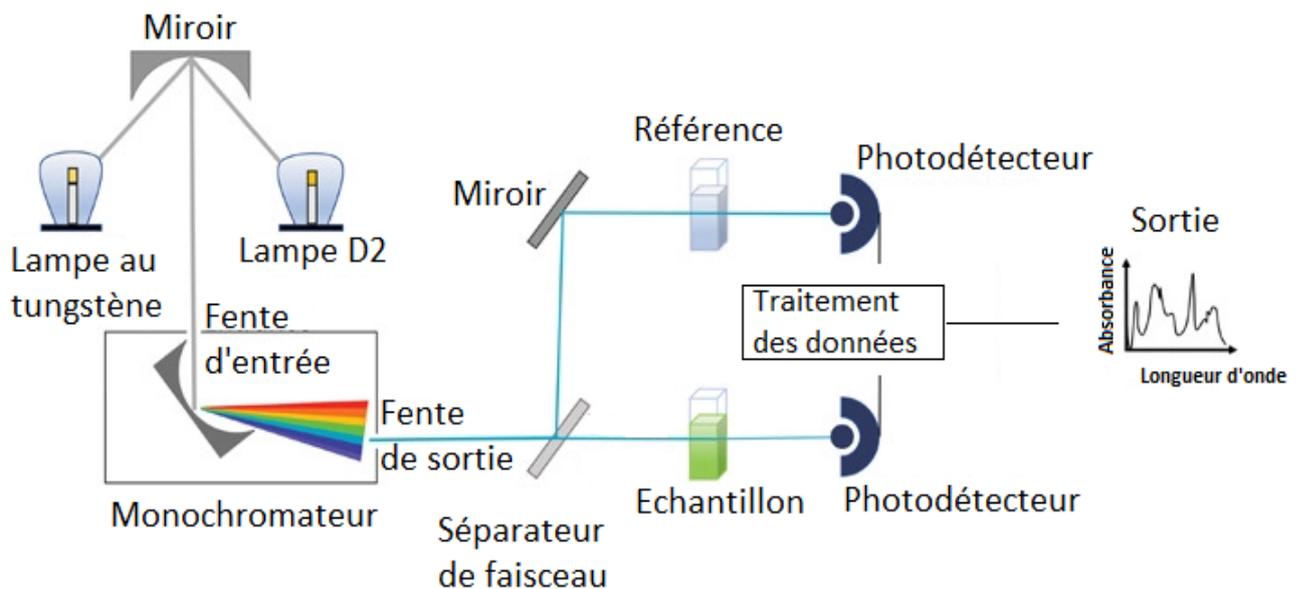
**Figure II.14.** Transitions énergétiques entre les liaisons et les anti-liaisons.

En spectrophotométrie d'absorption moléculaire, on choisit des photons de fréquence  $\nu_0$  qui peuvent être absorbés par la molécule étudiée. Par conséquent, lorsqu'un faisceau d'intensité  $I_0$  traverse une solution moléculaire absorbante, le faisceau transmis a une intensité  $I$  inférieure à  $I_0$ .



**Figure II.15.** Principe de la spectrophotométrie d'absorption moléculaire.

Les spectrophotomètres UV-vis dirigent une source de lumière à travers un échantillon et un détecteur sur le côté opposé enregistre la lumière transmise. Particulièrement, la lampe au tungstène émet de la lumière visible tandis que la lampe D2 génère de la lumière ultraviolette. Le rayonnement électromagnétique est dirigé vers un monochromateur qui choisit les longueurs d'onde en fonction de l'échantillon. Les graphiques des données ont la ligne de base en bas, les pics pointant vers le haut, et ils indiquent la longueur d'onde en nanomètres (nm) sur l'axe des x et l'absorbance (A) sur l'axe des y (sans unités). La transmittance représente la quantité de lumière est absorbée à chaque longueur d'onde et nous sommes plus intéressés par le pic  $\lambda_{\max}$  le plus élevé [23]. Les spectres d'absorptions UV-Vis ont été examinés à l'aide d'un spectrophotomètre SHIMADZU UV / VIS-1650PC.



**Figure II.16.** Schéma d'un spectrophotomètre UV-vis pour un instrument à double faisceau [23].



Figure II.17. Spectrophotomètre SHIMADZU UV / VIS-1650PC.

### 3.3.2 Calcul de l'énergie de gap ( $E_g$ )

La bande interdite est généralement obtenue à partir de l'énergie du bord d'absorption ; définie comme étant l'énergie photonique minimale requise pour exciter un électron de la BV à la BC. Il existe deux types de transitions : directe et indirecte.

La bande interdite optique des matériaux semi-conducteurs a été évaluée à partir des spectres de transmission. Ensuite, la détermination de l'énergie de gap optique se fait par l'extrapolation de la courbe de  $T_{auc}$  [24] à partir de :

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = B (h\nu - E_g) \quad (\text{Equation II.4})$$

Dans l'équation ci-dessus,  $n=1/2$  pour les transitions directes autorisées,  $n=2$  pour les transitions indirectes autorisées. Où  $B$  est une constante indépendante de l'énergie et  $h$  est la constante de Planck,  $h\nu$  est l'énergie du photon et  $\alpha$  est le coefficient d'absorption. Pour déterminer la bande interdite par extrapolation de la courbe de  $T_{auc}$ , la valeur de  $\alpha$  doit être connue. Le coefficient d'absorption optique peut être calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$\alpha = -\frac{1}{x} \ln(T) \quad (\text{Equation II.5})$$

Où  $x$  est l'épaisseur de la cuve et  $T$  est la transmittance. Une courbe est tracée de  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  en fonction de  $(h\nu)$ , l'extrapolation donne une bonne fixation en ligne droite au bord d'absorption et fournit la valeur de la bande interdite optique à partir de l'axe  $h\nu$ .

### 3.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique puissante pour déterminer le comportement thermique d'un échantillon. Dans une analyse thermogravimétrique (ATG), la masse d'un échantillon dans un environnement contrôlé est constamment enregistrée en fonction de la température ou du temps, à mesure que la température de l'échantillon augmente (généralement de façon linéaire avec le temps). Un thermogramme ou une courbe de décomposition thermique est un graphique montrant la masse ou le pourcentage de masse en fonction du temps.

Généralement, un mélange d'air synthétique ou un gaz inerte tel que l'azote est utilisé comme environnement gazeux oxydant. Des phénomènes de réduction ou d'oxydation (transitions de phase), de décomposition ou de déshydratation/évaporation de solvant peuvent se produire en fonction de l'environnement, entraînant une perte de poids. [25], [26].

#### 3.4.1 Types de thermogravimétrie ATG

Il existe trois types d'ATG, qui sont les suivants :

##### 3.4.1.1 ATG dynamique

Dans cette technique, on observe une augmentation linéaire continue de la température de l'échantillon en fonction du temps.

##### 3.4.1.2 ATG isotherme

Dans ce type d'analyse, la température de l'échantillon est maintenue constante pendant un certain temps et le changement de poids est mesuré.

##### 3.4.1.3 ATG quasi-statique

Dans cette analyse, l'échantillon est chauffé jusqu'à ce que le poids constant soit obtenu lorsque la température augmente en série.

#### 3.4.2 Instrumentation

L'ATG est constituée de six instruments importants suivants et sa représentation schématique est illustrée à la Figure II.18.

##### 3.4.2.1 Microbalance

Une balance conçue pour mesurer de très petits poids tels que des parties par millions de grammes.

### 3.4.2.2 Un échantillonneur automatique

Dispositif utilisé pour le chargement automatique de l'échantillon collecté dans un instrument de laboratoire. Il est généralement très utilisé dans les analyses spectroscopiques et thermiques.

### 3.4.2.3 Thermocouple

Un dispositif électronique qui est utilisé pour mesurer la température. Il comporte une paire de fils constitués de différents métaux qui sont reliés entre eux et dont les extrémités libres sont reliées à un voltmètre qui sert à mesurer la différence de potentiel créée entre le point de jonction des métaux.

### 3.4.2.4 Four

Il s'agit d'une structure fermée qui fournit de la chaleur à l'échantillon qui peut être chauffé à une température élevée.

### 3.4.2.5 Programmeur de température

La température du système est ajustée en entrant les données préprogrammées. La température du système peut augmenter ou diminuer étape par étape.

### 3.4.2.6 Système d'enregistrement

La sortie obtenue du four et de la microbalance est enregistrée sous forme de graphique ou à l'aide d'un micro-ordinateur. De nos jours, le système d'enregistrement est associé à un logiciel, qui permet de stocker les données et de tracer le graphique pour une interprétation du résultat de manière efficace [27].

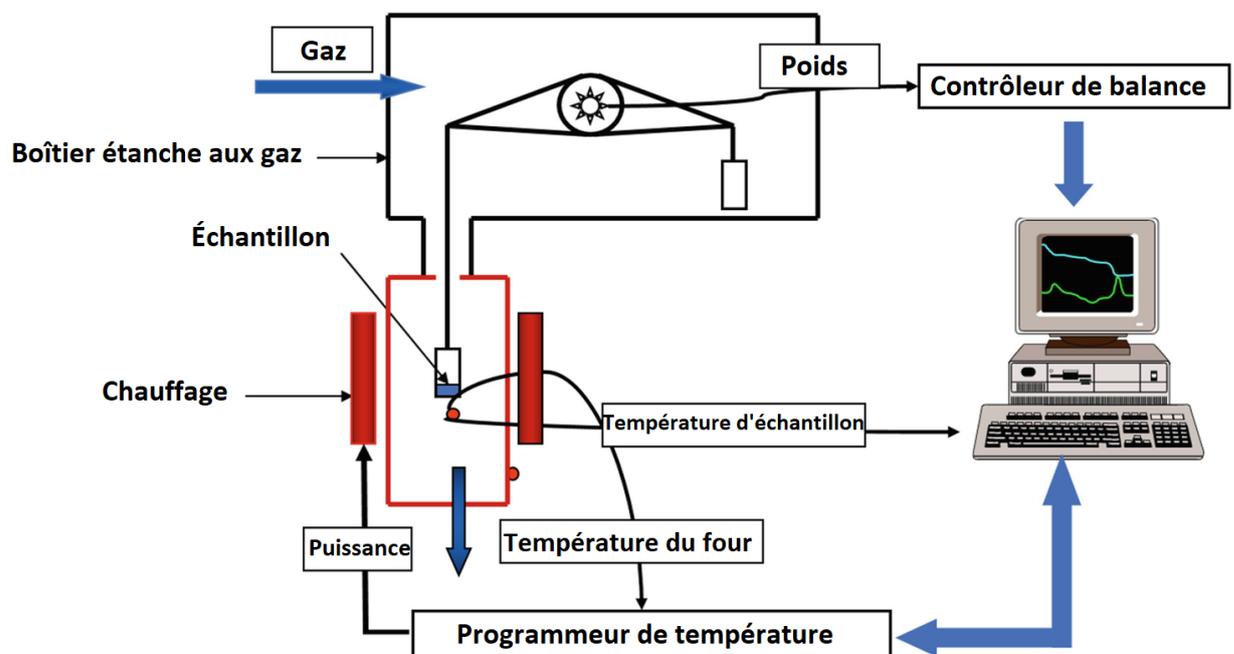


Figure II.18. Représentation schématique des composants de l'analyse thermogravimétrique ATG [27].



**Figure II.19.** Instrument d'analyse ATG.

### 3.4.3 Applications

Les applications du ATG sont nombreuses et variées [28]:

1. Il est utilisé dans la composition de systèmes multi-composants.
2. Il peut être utilisé pour la stabilité thermique des polymères.
3. Cette technique permet également d'estimer la durée de conservation du produit fini.
4. La cinétique de décomposition de nombreux polymères peut également être étudiée par cette méthode.
5. Il peut être utilisé pour la détermination de l'humidité et de la teneur en substances volatiles dans les échantillons.
6. Dans une méthode d'analyse thermique, il est toujours préférable d'effectuer une expérience ATG sur un échantillon inconnu donné avant d'effectuer une expérience DSC (surtout pour les produits pharmaceutiques).
7. Cette technique permet de déterminer le changement d'état du catalyseur.

### 3.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est l'une des techniques les plus utilisées pour l'analyse et la caractérisation des nanostructures et des nanomatériaux. Le principe de base implique le balayage d'un faisceau d'électrons incident en ligne sur la surface de l'échantillon avec une certaine fréquence (balayage de trame). L'interaction du faisceau incident avec l'échantillon génère une série de signaux, qui fournissent des informations détaillées sur la morphologie et la composition chimique.

### 3.5.1 Principe de MEB

Le faisceau d'électrons primaire peut être accéléré en appliquant des tensions de 1 à 50 KeV. Pour obtenir une image à haute résolution, il faut que le faisceau ait un petit diamètre, de l'ordre de 1 à 10 nm, et qu'il soit focalisé par l'objectif sur la surface de l'échantillon. Les électrons incidents pénètrent et interagissent avec l'échantillon et entraînent l'émission d'électrons et de photons par l'échantillon (figure II.20), qui peuvent généralement être détectés par un détecteur Everhart-Thornley. On distingue trois types de modes de détection et d'imagerie MEB, les images d'électrons secondaires, les images d'électrons rétrodiffusés et les cartes de rayons X élémentaires [26].

Le MEB donne des images morphologiques de surface à haute résolution, et possède également des capacités analytiques telles que la détection de la présence d'éléments allant jusqu'au bore (B) sur tout matériau conducteur solide grâce à la spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX).

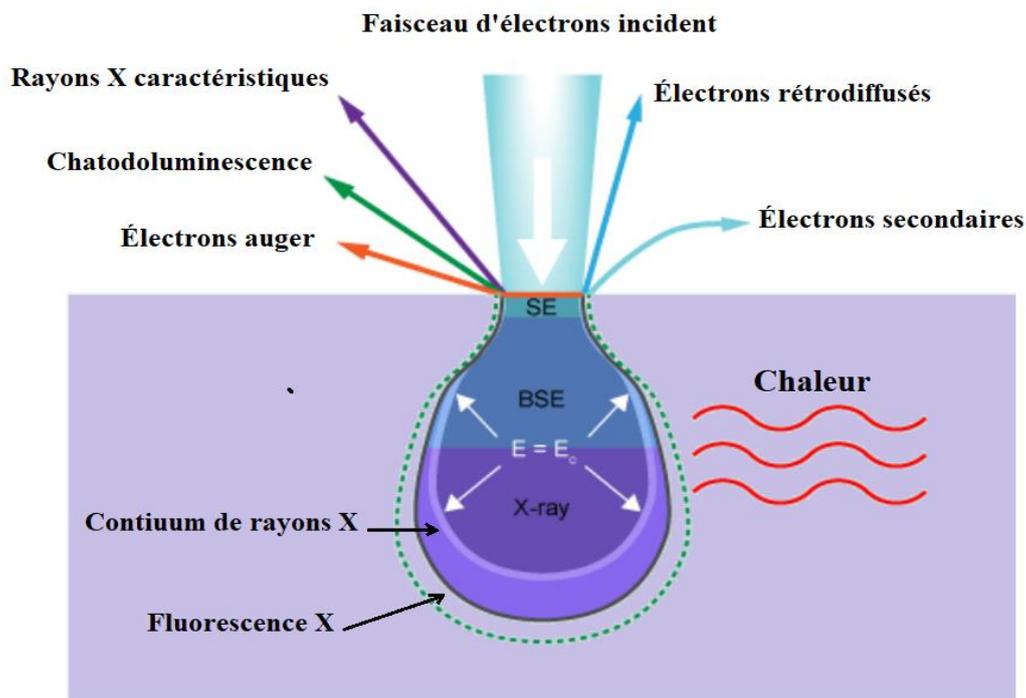


Figure II.20. Principe de l'imagerie MEB [26].



**Figure II.21.** Microscope électronique à balayage.

### 3.5.2 Applications

Le MEB est fréquemment utilisé pour produire des images à haute résolution de la forme des objets et pour afficher les variations spatiales des compositions chimiques. Ces tâches comprennent (1) l'acquisition de cartes élémentaires ou d'analyses chimiques ponctuelles à l'aide de l'EDX, (2) la discrimination de phase basée sur le numéro atomique moyen (généralement lié à la densité relative) et (3) les cartes de composition basées sur les différences de concentration des éléments traces "activateurs" (généralement des métaux de transition et des éléments de terres rares) en utilisant la cathodoluminescence (CL). Le MEB est également utilisé pour identifier les phases sur la base d'une analyse chimique qualitative et/ou de la structure cristalline [29].

### 3.6 Spectrométrie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) est un outil analytique puissant pour l'analyse élémentaire. La technique est basée sur les rayons X, qui sont générés par la diffusion du faisceau d'électrons et sont émis à partir d'un plus grand volume d'interaction.

### 3.6.1 Principe de l'EDX

Les rayons X sont générés lorsqu'un électron d'une couche interne est excité au-dessus du niveau de Fermi par les électrons primaires et que les électrons de la couche externe remplissent les vides de la couche interne. La différence d'énergie entre l'électron de la coquille extérieure donneuse et celui de la coquille intérieure vacante est donc égale à l'énergie du photon X correspondant à cette transition. Ces énergies des rayons X et donc les différences de niveau d'énergie des électrons sont caractéristiques d'un élément et peuvent être utilisées pour l'analyse de la composition chimique.

L'avantage de l'EDX par rapport aux autres techniques d'analyse élémentaire est la suivante est la possibilité de résoudre la distribution des éléments dans l'espace, l'échantillon étant analysé point par point [30].

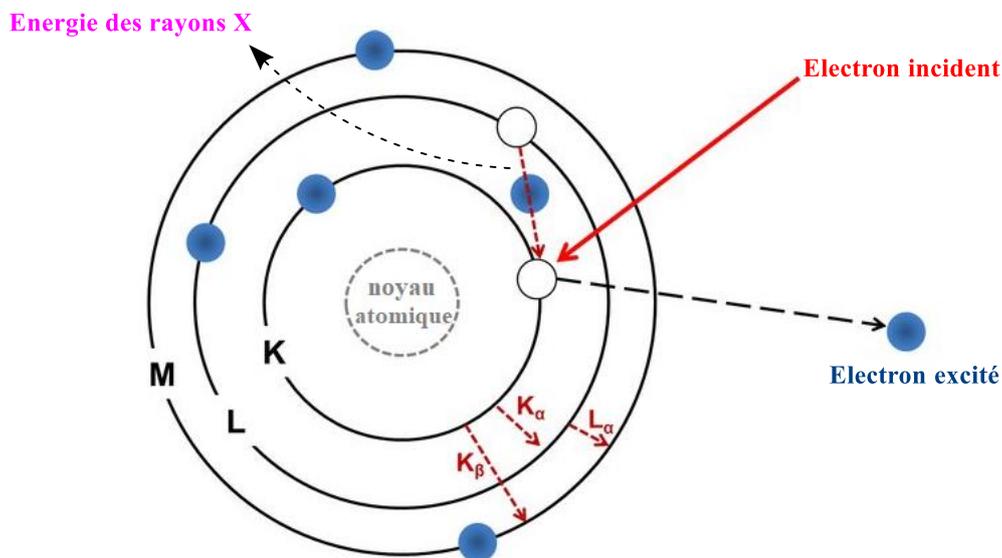


Figure II.22. Phénomène de base de l'analyse EDX d'un atome

### 3.6.2 Applications typiques [16]

1. Analyse des matières étrangères
2. Evaluation de la corrosion
3. Analyse de la composition des revêtements
4. Identification rapide des alliages de matériaux
5. Analyse des matériaux de petits composants
6. Identification et distribution des phases

#### 4 Références bibliographiques

- [1] Z. Zhou, X. Zhang, C. Lu, L. Lan, and G. Yuan, “Polyaniline-decorated cellulose aerogel nanocomposite with strong interfacial adhesion and enhanced photocatalytic activity,” *Rsc Adv.*, vol. 4, no. 18, pp. 8966–8972, 2014.
- [2] H. Benhebal *et al.*, “Visible light sensitive SnO<sub>2</sub>/ZnCO<sub>2</sub>O<sub>4</sub> material for the photocatalytic removal of organic pollutants in water,” *Inorganics*, vol. 7, no. 6, p. 77, 2019.
- [3] K. YAMANI, “Modification et activation de surface des nanoparticules par un polymère conducteur à base de composé hétérocycliques aromatiques pour la réalisation de nanocomposites multifonctionnels,” 2019.
- [4] P. Pattanayak, F. Papiya, V. Kumar, A. Singh, and P. P. Kundu, “Performance evaluation of poly (aniline-co-pyrrole) wrapped titanium dioxide nanocomposite as an air-cathode catalyst material for microbial fuel cell,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 118, p. 111492, 2021.
- [5] F. Z. Kouidri, R. Berenguer, A. Benyoucef, and E. Morallon, “Tailoring the properties of polyanilines/SiC nanocomposites by engineering monomer and chain substituents,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1188, pp. 121–128, 2019.
- [6] A. Maqsood and K. Iqbal, “Materials characterization by non-destructive methods,” *J. Pakistan Mater. Soc.*, vol. 4, no. 1, pp. 31–38, 2010.
- [7] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing, 1956.
- [8] R. Sharma, D. P. Bisen, U. Shukla, and B. G. Sharma, “X-ray diffraction: a powerful method of characterizing nanomaterials,” *Recent Res. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 8, 2012.
- [9] T. Ma, M. Guo, M. Zhang, Y. Zhang, and X. Wang, “Density-controlled hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays,” *Nanotechnology*, vol. 18, no. 3, p. 35605, 2007.
- [10] J. Costa Dantas Faria, “Effect of polymer and metal oxide properties on hybrid light emitting diodes,” 2016.
- [11] D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, *Principles of instrumental analysis*. Cengage learning, 2017.
- [12] K. Inaba, S. Kobayashi, K. Uehara, A. Okada, S. L. Reddy, and T. Endo, “High resolution X-ray diffraction analyses of (La, Sr) MnO<sub>3</sub>/ZnO/Sapphire (0001) double heteroepitaxial films,” 2013.
- [13] S. Nasir, M. Z. Hussein, Z. Zainal, and N. A. Yusof, “Carbon-based nanomaterials/allotropes: A glimpse of their synthesis, properties and some applications,” *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 2, p. 295, 2018.

- [14] B. L. Dutrow and C. M. Clark, “X-ray powder diffraction (XRD),” *Geochemical Instrum. Anal.*, pp. 1–2, 2012.
- [15] R. K. Goyal, *Nanomaterials and nanocomposites: synthesis, properties, characterization techniques, and applications*. CRC Press, 2017.
- [16] K. P. Sandhya and S. Sugunan, “Synthesis, characterization and applications of hybrid nanocomposites of TiO<sub>2</sub> with conducting polymers.” Cochin University of Science and Technology, 2014.
- [17] A. Soum-Glaude, “Analyses expérimentales et simulation numérique d’un procédé PACVD pour le dépôt de couches minces à vocation mécanique.” Perpignan, 2006.
- [18] S. R. Karunathilaka *et al.*, “Rapid classification and quantification of marine oil omega-3 supplements using ATR-FTIR, FT-NIR and chemometrics,” *J. Food Compos. Anal.*, vol. 77, pp. 9–19, 2019.
- [19] A. Ausili, M. Sánchez, and J. C. Gómez-Fernández, “Attenuated total reflectance infrared spectroscopy: A powerful method for the simultaneous study of structure and spatial orientation of lipids and membrane proteins,” *Biomed. Spectrosc. Imaging*, vol. 4, no. 2, pp. 159–170, 2015.
- [20] D. R. Hittleman and A. J. Simon, *Interpreting educational research: An introduction for consumers of research*. ERIC, 1997.
- [21] V. Müller *et al.*, “Highly conducting nanosized monodispersed antimony-doped tin oxide particles synthesized via nonaqueous sol–gel procedure,” *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 21, pp. 5229–5236, 2009.
- [22] T. P. Overview and A. Techniques, “Forensic Laboratory,” *FOR5005 Adult Sex. Assault Unit B.*, pp. 161–215, 2013.
- [23] F. S. Rocha, A. J. Gomes, C. N. Lunardi, S. Kaliaguine, and G. S. Patience, “Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy—UV-Vis,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 96, no. 12, pp. 2512–2517, 2018.
- [24] N. M. Bowers, “Metal oxide nanocrystalline thin films as buffer layers in organic/hybrid solar cells,” 2019.
- [25] R. Buonsanti, T. E. Pick, N. Krins, T. J. Richardson, B. A. Helms, and D. J. Milliron, “Assembly of ligand-stripped nanocrystals into precisely controlled mesoporous architectures,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 7, pp. 3872–3877, 2012.
- [26] K. Peters, “Nanostructured current collectors for electrochemical applications based on transparent conducting oxides.” lmu, 2017.

- [27] M. S. H. Akash and K. Rehman, “Thermo gravimetric analysis,” in *Essentials of pharmaceutical analysis*, Springer, 2020, pp. 215–222.
- [28] S. Gaisford, V. Kett, and P. Haines, *Principles of thermal analysis and calorimetry*. Royal society of chemistry, 2019.
- [29] C. Gardner and Q. Huynh, “Figure1: Scanning Electron Microscope [1] Secondary electrons and backscattered electrons are created when the energy beam interacts with the sample. These electrons are collected by a variety of detectors to give information about the sample. Secondary electrons can be detected by an Everhart-Thornley detector. Different surfaces on the sample,” *Scan. Electron Microsc.*, 2011.
- [30] C. B. Carter and D. B. Williams, *Transmission electron microscopy: Diffraction, imaging, and spectrometry*. Springer, 2016.

---

# *C* *HAPITRE III.*

Synthèse et caractérisation de polymère-  
 $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$

---

## **1 Introduction**

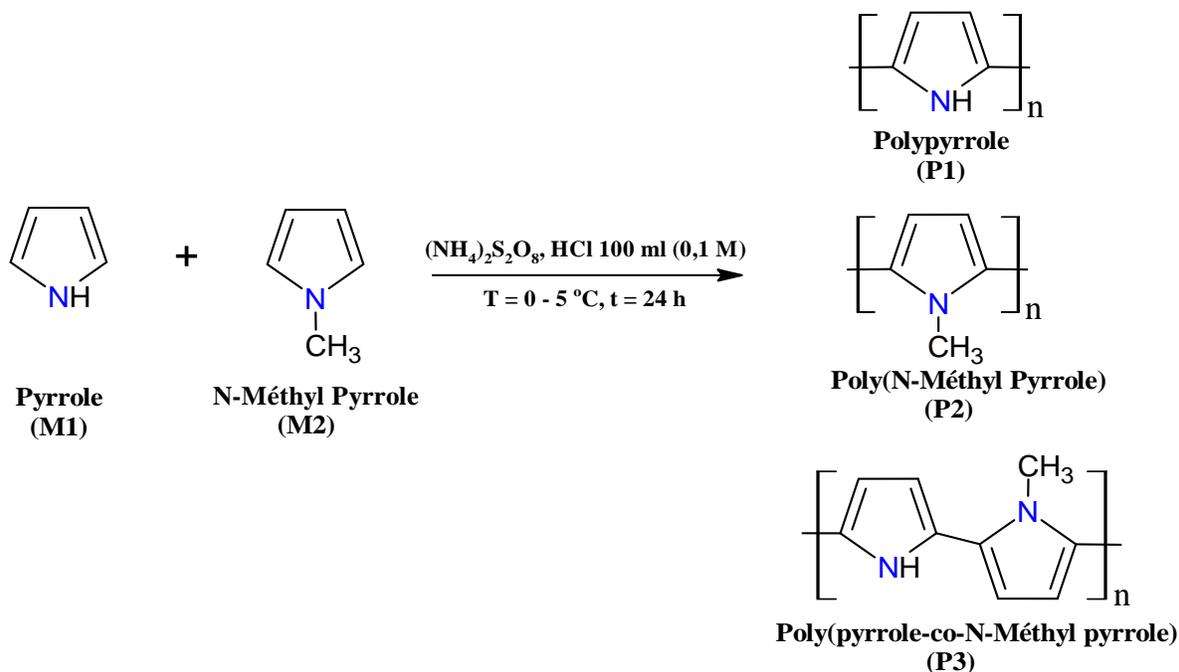
Les matériaux hybrides contiennent deux composants, généralement des composants organiques (polymères, groupes ou molécules organiques, ligands, biomolécules, etc.) et des composants inorganiques (oxydes métalliques, ions ou particules métalliques, éléments non métalliques et leurs dérivés, etc.) qui présentent un grand intérêt en raison de leurs caractéristiques, ce qui entraîne une amélioration synergique de leurs propriétés fonctionnelles [1].

Les polymères conducteurs ont été étudiés dans diverses applications. Par exemple, le polypyrrole (PPy) possède un certain nombre de propriétés, dont la stabilité environnementale, une conductivité électrique élevée, et facilité de synthèse. Il est utilisé dans la photocatalyse [2], les cellules solaires [3], les transistors [4], la production d'énergie thermoélectrique [5], l'absorption par des micro-ondes [6], et les dispositifs électrochromiques [7]. Des tentatives ont été faites dans la copolymérisation du pyrrole (Py) avec d'autres monomères hétérocycliques pour améliorer les propriétés du produit résultant, dans cette étude nous sommes utilisés le pyrrole et le N-méthyl pyrrole (NMPy).

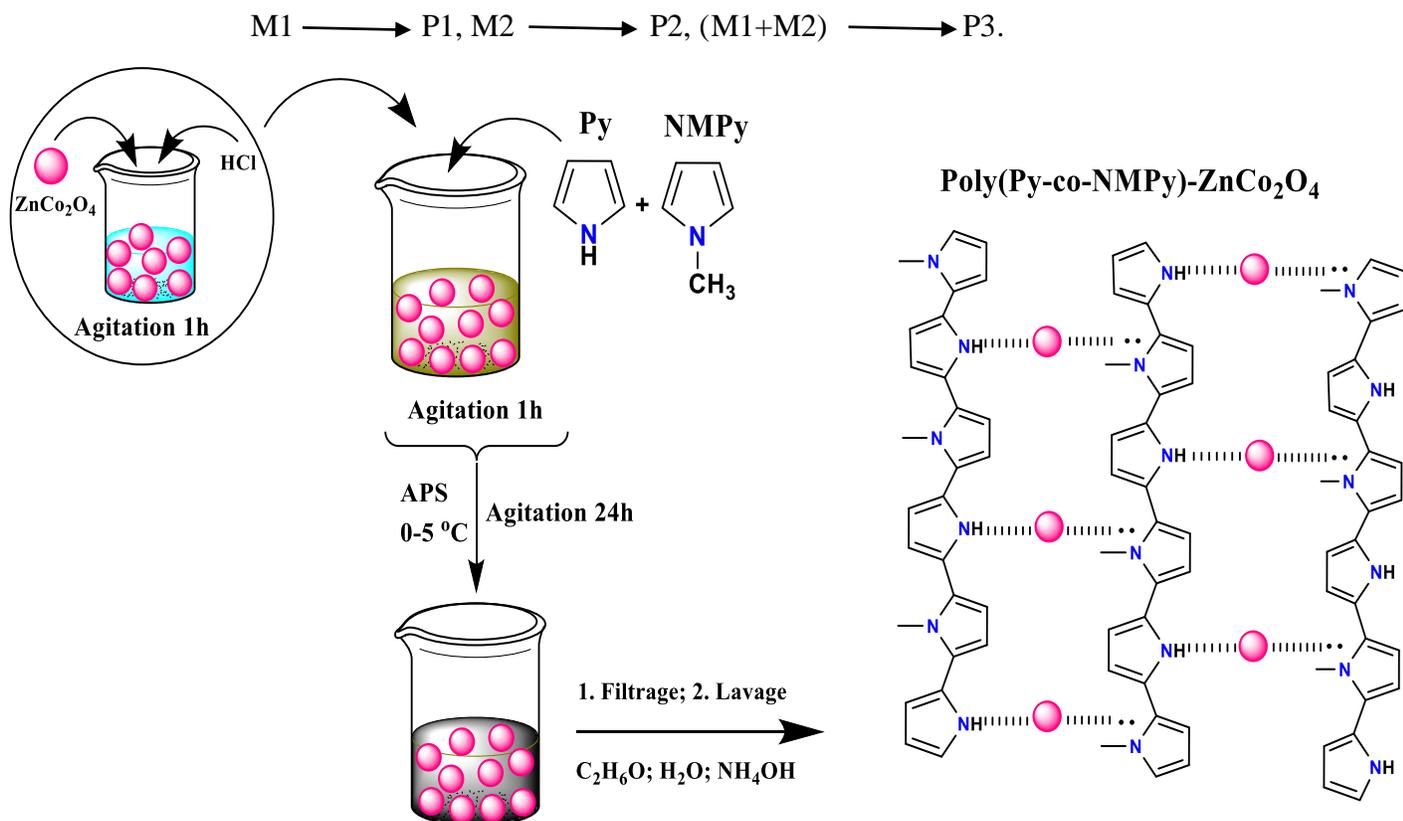
La phase inorganique est un oxyde métallique qui a progressivement suscité l'intérêt des scientifiques. En effet, le spinelle de cobaltite de zinc (ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) est isomorphe à la structure cristalline du Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et semble être une alternative prometteuse en raison de sa conductivité plus élevée et de ses réactions redox plus riches dues au couplage des deux espèces métalliques [8].

Parmi les semi-conducteurs de type p, la cobaltite de zinc (ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) est un matériau à structure cubique spinelle, qui a été principalement utilisé comme photocatalyseur [9], électrode pour les batteries Li-ion [10], et les supercondensateurs [11], en raison de ses performances électrochimiques plus élevées et de sa super conductivité.

L'objectif initial de ce chapitre est d'étudier les propriétés physico-chimiques de polymère-ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à base de polypyrrole, poly (N-Méthyl pyrrole) et de poly (pyrrole-co-N-Méthyl pyrrole) synthétisées en milieu acide chlorhydrique par polymérisation chimique oxydative in situ. Les différentes synthèses de matériaux ont été longuement discutées dans le chapitre précédent. Sur la base d'analyses spectroscopiques (DRX, IRTF, UV-Vis, MEB, et EDX), l'ensemble des composés synthétisés a été caractérisé et comparé.



**Figure III.1.** Polymérisation chimique de polymères semi-conducteurs en présence de persulfate d'ammonium comme oxydant dans un milieu d'acide chlorhydrique.



**Figure III.2.** La in situ polymérisation oxydative chimique du polymère-ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et la création de nanocomposites hybrides.

## **2 Caractérisation des matériaux polymère-ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**

Afin de déterminer la nature, la structure et la morphologie de matériaux hybrides, ceux-ci ont été caractérisés par les méthodes d'analyse suivantes :

### **2.1 Rendements massiques**

Les résultats de rendements sont calculés et présentés dans le tableau III.1, les valeurs des rendements massiques comprise entre 42 % et 94 %.

D'après les résultats, le rendement le plus élevé correspond au Poly(Py)-ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, le matériau à faible rendement correspond à Poly(N-Méthyl Pyrrole), nous concluons que le pyrrole est plus réactif que le N-méthyl pyrrole et la présence du cobaltite de zinc dans le copolymère Poly(Py-co-NMPy) augmente le rendement.

**Tableau III.1.** Rendement massique des matériaux hybrides Poly(Py)-ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Poly(NMPy)-ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et Poly(Py-co-NMPy)-ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

<b>Produits</b>	<b>Rendement massique (%)</b>
<b>Polypyrrole</b>	91 %
<b>Poly(N-Méthyl pyrrole)</b>	42 %
<b>Poly(Py-co-NMPy)</b>	74 %
<b>Poly(Py)-ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0.5g)</b>	94 %
<b>Poly(NMPy)-ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0.5g)</b>	46 %
<b>Poly(Py-co-NMPy)-ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0.5g)</b>	84 %

## 2.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est régulièrement utilisée pour identifier les différentes phases d'un échantillon polycristallin. Elle est rapide et non destructive, ce qui constitue deux de ses caractéristiques les plus essentielles pour l'étude des matériaux hybrides.

Le diagramme est unique pour un seul matériau lorsque les emplacements et les intensités du diagramme de diffraction sont pris en considération. Le diagramme de rayons X est comme une empreinte digitale et les mélanges de différentes phases cristallographiques peuvent être facilement distingués par comparaison avec les données de référence.

Les phases cristallines des échantillons poly(pyrrole-co-N-Méthyl pyrrole), ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, polypyrrole-ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, poly(N-méthyl pyrrole)-ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et de poly(pyrrole-co-N-méthyl pyrrole)-ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sont identifiées à l'aide d'un diffractomètre Mini Flex 600 Rigaku avec une longueur d'onde du cuivre Cu.K $\alpha$  ( $\lambda=1.5406\text{\AA}$ ) et une vitesse de balayage  $5^\circ \text{ min}^{-1}$ . Les spectres résultants sont identifiés par comparaison avec le JCPD correspondant.

Le diagramme DRX du poly(Py-co-NMPy) (Figure III.3) est typique de matériau amorphe avec un certain degré de cristallinité, ce qui est montré par la bande correspondant à la périodicité perpendiculaire à la chaîne polymère située à  $2\theta = [5^\circ-30^\circ]$ .

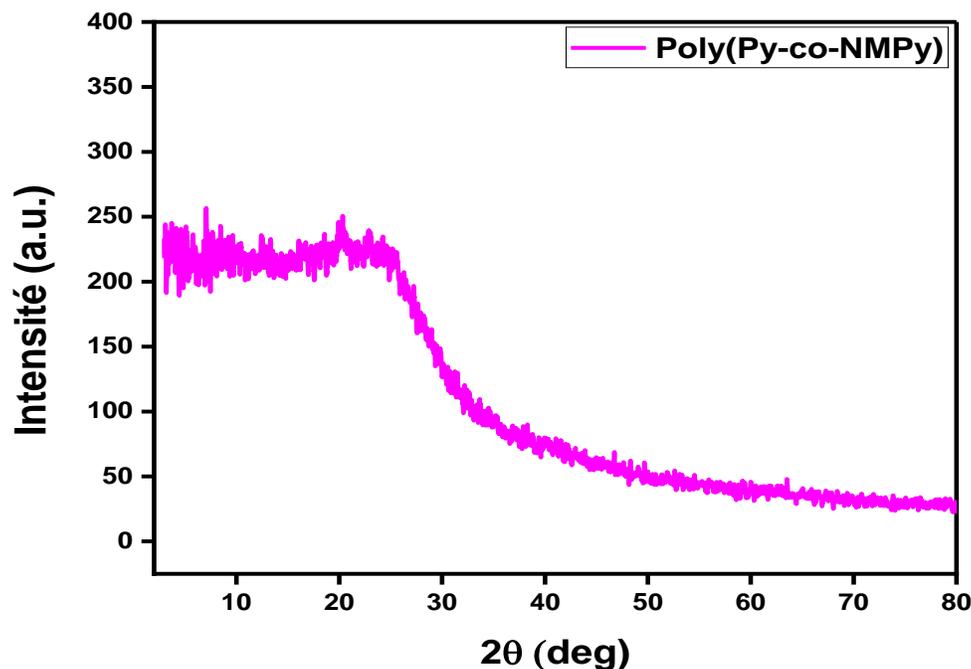


Figure III.3. Spectre DRX de poly(Py-co-NMPy) nanocomposite.

Dans le cas de poly(Py-co-NMPy), un large pic de diffraction centré à  $2\theta = 24^\circ$  est associé au plan (1 1 2) du PPy et révèle son caractère amorphe dû à la diffusion à l'espacement interplanaire des chaînes polymère [12].

Les pics de diffraction du ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pure et des nanocomposites polymère-ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sont presque identiques, tous les matériaux hybrides sont devenus fortement orientés, révélant un effet important du ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Les diagrammes DRX montrent des pics nets et bien définis, indiquant la cristallinité de tous les matériaux hybrides synthétisés.

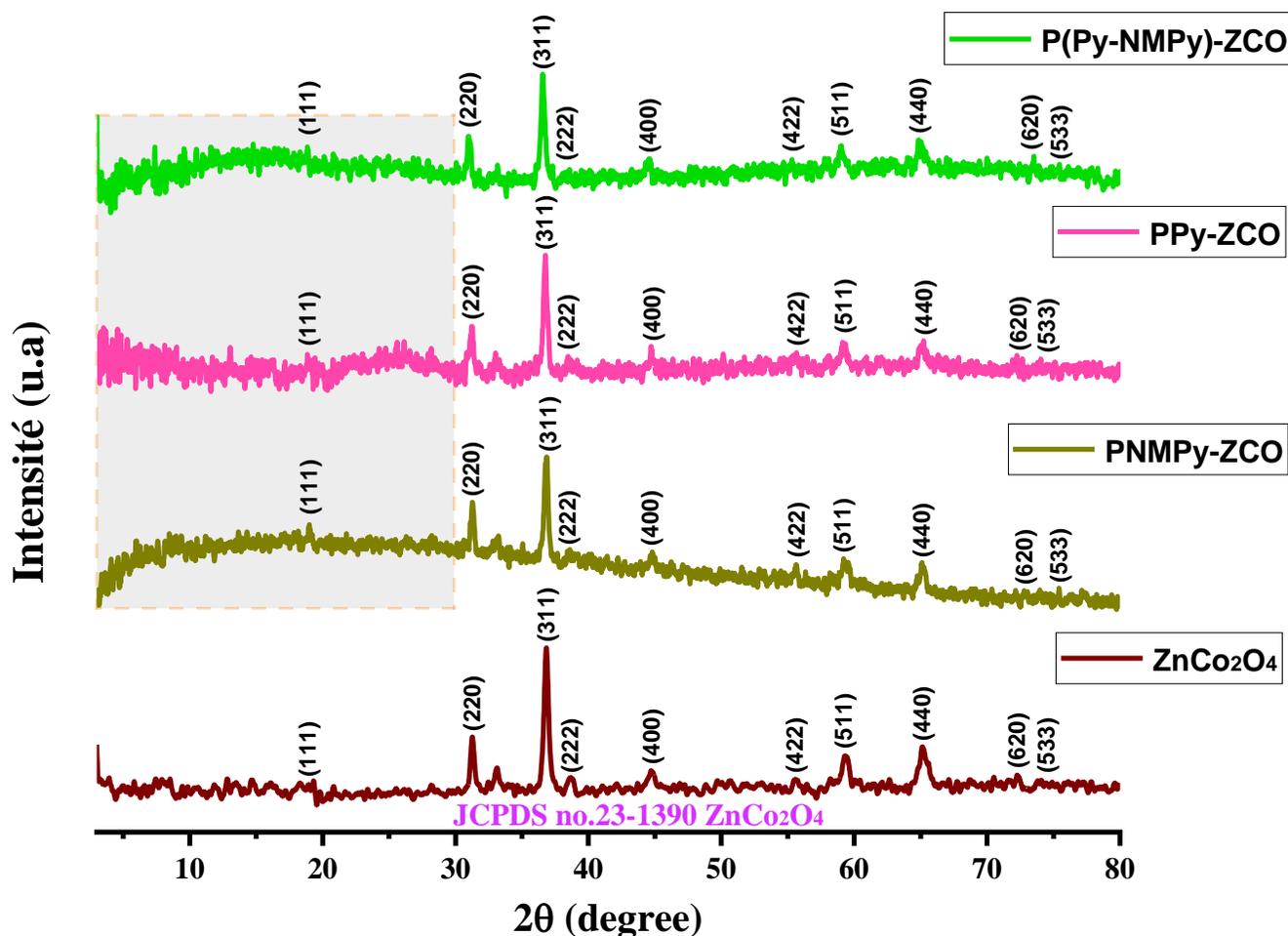


Figure III.4. Spectre DRX de ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pure, et de polymère-ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites.

Toutes les lignes observées sur les diffractogrammes illustrés à la figure III.4 correspondent aux plans (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (620), et (533) peuvent être attribuées à la structure cubique spinelle de ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS No. 23-1390, caractéristique du groupe d'espace Fd3m et d'un paramètre de maille  $a = 8,0717 \text{ \AA}$ ), avec une orientation préférentielle selon (311) [13].

Dans tous les nanocomposites synthétisés, l'intensité de tous les pics de diffraction des nanoparticules de ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a diminué après la polymérisation. Ces résultats confirment l'évidence d'un contenu amorphe indiquant la présence de polymère.

De plus, on observe la présence des larges pics cristallins situés entre 5 et 30° de PPy et PNMPy à faible teneur en polymère qui attribuent à l'adsorption des monomères (Py, NMPy) à la surface des nanoparticules conduisant à la collision des chaînes moléculaires entre les polymères et les NPs de ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Ces résultats impliquent que l'ajout de ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocristallin renforce la cristallisation de la chaîne moléculaire de polypyrrole et/ou poly(N-Méthyl pyrrole). Ceci est dû au fait que lorsque le polymère déposé est adsorbé sur la surface de la nanoparticule de ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, la chaîne moléculaire de polymère adsorbée est liée, et le degré de cristallinité augmente en raison de l'effet restrictif de la surface des nanoparticules de ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et de l'interaction du polymère et des nanoparticules de ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Les nanocomposites ont le même schéma de diffraction que les nanoparticules de ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Cela signifie que le PPy et/ou PNMPy déposé à la surface des nanoparticules de ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> n'a aucun effet sur la performance de cristallisation des nanoparticules de ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Les spectres de diffraction des rayons X sont utilisés pour déterminer la taille des nanoparticules, nous avons calculé la taille de grains des nanopoudres à l'aide de la formule de Debye-Scherrer [14] (Equation III.1) appliquée à la raie de diffraction (311) :

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Equation III.1})$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X en nanomètre (nm),  $\beta$  est la largeur du profil du pic de diffraction maximale à mi-hauteur résultant de la petite taille des cristaux en radians et K est une constante liée à la forme, normalement prise égale à 0,9. La valeur de  $\beta$  dans l'axe  $2\theta$  du profil de diffraction doit être exprimée en radians.

**Tableau III.2.** La taille des nanoparticules des matériaux.

Matériaux	Taille des particules
ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	27,91 nm
PPy/ ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	26,15 nm
PNMPy/ ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	27,91 nm
Poly(Py-co-NMPy)/ ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	25,35 nm

L'hypothèse de la taille des particules est largement acceptée pour les interfaces. Nous avons conclu que la réduction de la taille des particules causée par la tension superficielle de la matrice doit être confinée à un très petit volume et que la quantité de particules supplémentaires dans les composites doit être maintenue au minimum [15].

### **2.3 Analyse par spectroscopie infrarouge IRTF**

La spectroscopie infrarouge à transformation de fourrier IRTF a été utilisée pour démontrer le groupe fonctionnel des polymères vierges, des copolymères et de leurs composites.

Les spectres ont été réalisés sur un spectromètre à transformée de « Fourier IFS 66 », au laboratoire de chimie organique macromoléculaire et des matériaux de l'Université de Mascara, dans une gamme de 500 à 4000 cm<sup>-1</sup>, les résultats sont suffisamment présentés dans la figure III.5.

Les spectres IRTF des échantillons ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, polypyrrole-ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, poly(N-Méthyl pyrrole)-ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, et Poly (pyrrole-co-N-Méthyl pyrrole)-ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, montrent clairement l'existence de bandes caractéristiques de polymère et de cobaltite de zinc.

Les principaux pics d'absorption du polymère indiqués à 3400-3200 cm<sup>-1</sup> ont été attribués aux vibrations d'étirement N-H des chaînes PPy. Les pics d'absorption à 2970-2875 cm<sup>-1</sup> sont liés aux groupe méthyl CH<sub>3</sub> de PNMPy [16].

De même, Le pic à environ 1700 cm<sup>-1</sup> peut être attribué aux vibrations de flexion O-H des molécules d'eau adsorbées.

Les cycles aromatiques quinoïde et l'étirement du cycle benzénoïde sont apparus à 1735 et 1600 cm<sup>-1</sup> respectivement. Les bandes à 1434 cm<sup>-1</sup> et 1363 cm<sup>-1</sup> correspondent à l'étirement de la liaison C=C et C-N présente dans les cycles à cinq membres [17].

De plus, les pics observés à 1210 et 1030 cm<sup>-1</sup> sont attribués respectivement aux vibrations d'étirement CNH et CCH des cycles aromatiques des anneaux du pyrrole respectivement [18].

Les bandes comprises entre 920 et 770 cm<sup>-1</sup> peuvent être attribuées à C-H dans le plan et C-H de déformation hors le plan respectivement. Le N-H de déformation est assigné à 880 cm<sup>-1</sup> [19].

Ainsi, la présence de molécules polymères PPy et PNMPy ont été confirmée dans le copolymère synthétisé, c'est-à-dire, il existe un pic de déformation dans la chaîne du (PPy-co-PNMPy) à 780 cm<sup>-1</sup> [20].

Pour les nanoparticules de ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, les bandes d'adsorption à 660 et 534 cm<sup>-1</sup> sont attribuées à la vibration de coordination tétraédrique et octaédrique de Zn-O et Co-O respectivement, certain pic attribué à l'hydroxyle du ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a été mis en évidence à 1735 cm<sup>-1</sup> [21].

Enfin, les résultats montrent des variations significatives de l'intensité relative des bandes d'absorption (Figure III.5). Lorsque la teneur en NMPy du polymère diminue, l'intensité relative du polymère dans les nanocomposites diminue dans l'ordre PNMPy - ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>- [poly (Py-co-mPy) - ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] et PPy - ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. La quantité moindre de polymère dans les nanocomposites contenant des fractions NMPy est corrélée à la présence de NMPy dans le polymère.

**Tableau III.3.** Pics IRTF de ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, PPy-ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, PNMPy-ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et Poly (Py-co-NMPy)-ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Les bandes d'interprétation	ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	PNMPy- ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	PPy- ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	(PPy-co-PNMPy)-ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
N-H étirement	//	3382 cm <sup>-1</sup>	3310 cm <sup>-1</sup>	3320 cm <sup>-1</sup>
CH <sub>3</sub> groupe	//	2998 cm <sup>-1</sup>	//	2968 cm <sup>-1</sup>
O-H (Absorption d'eau)	1735 cm <sup>-1</sup>	//	//	//
Quinonoïde	//	1732 cm <sup>-1</sup>	1636 cm <sup>-1</sup>	1739 cm <sup>-1</sup>
Benzénoïde	//	1608 cm <sup>-1</sup>	1536 cm <sup>-1</sup>	1538 cm <sup>-1</sup>
C=C étirement	//	1439 cm <sup>-1</sup>	1448 cm <sup>-1</sup>	1431 cm <sup>-1</sup>
C-N étirement		1365 cm <sup>-1</sup>	1355 cm <sup>-1</sup>	1363 cm <sup>-1</sup>
CNH anneau de pyrrole	//	1216 cm <sup>-1</sup>	1157 cm <sup>-1</sup>	1210 cm <sup>-1</sup>
CCH anneau de pyrrole	//	1090 cm <sup>-1</sup>	1024 cm <sup>-1</sup>	1032 cm <sup>-1</sup>
C-H dans le plan	//	902 cm <sup>-1</sup>	956 cm <sup>-1</sup>	922 cm <sup>-1</sup>
N-H déformation	//	808 cm <sup>-1</sup>	882 cm <sup>-1</sup>	877 cm <sup>-1</sup>
C-H déformation hors le plan	//	753 cm <sup>-1</sup>	762 cm <sup>-1</sup>	767 cm <sup>-1</sup>
Zn-O vibration tétraédrique	660 cm <sup>-1</sup>	662 cm <sup>-1</sup>	649 cm <sup>-1</sup>	620 cm <sup>-1</sup>
Co-O vibration octaédrique	534 cm <sup>-1</sup>	533 cm <sup>-1</sup>	555 cm <sup>-1</sup>	530 cm <sup>-1</sup>

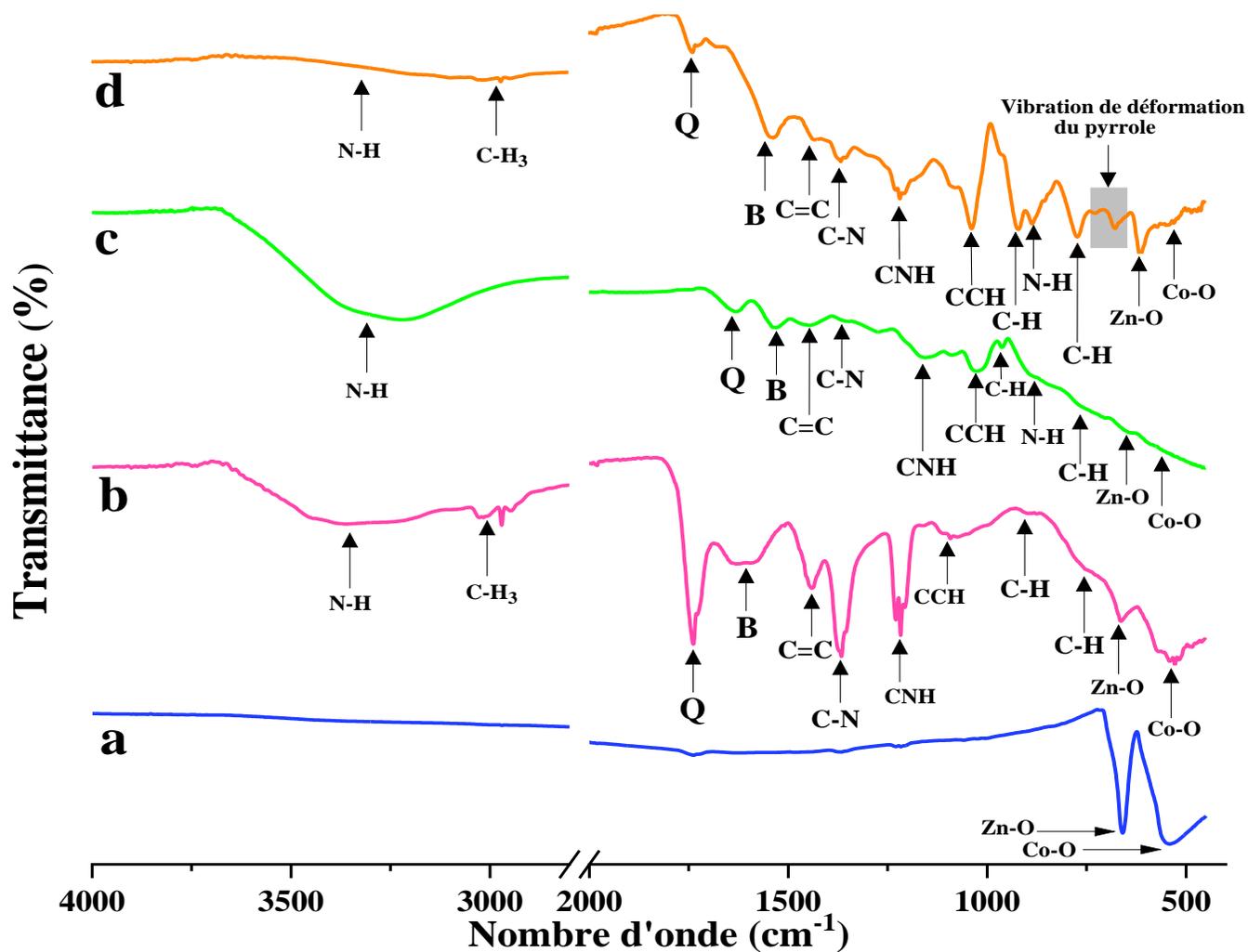
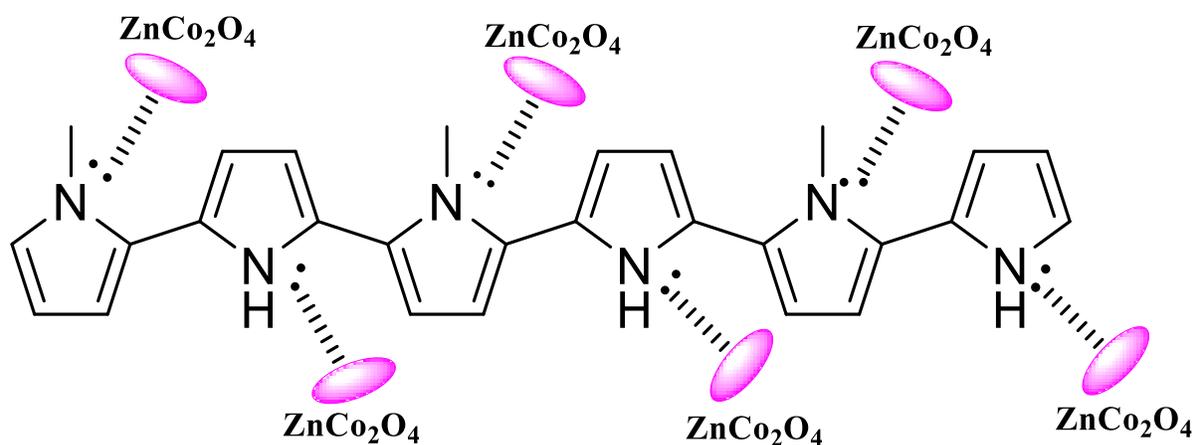


Figure III.5. Spectre IRTF de a) ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, b) PNMPy-ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, c) PPy- ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, et d) (PPy-co-PNMPy)- ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Après avoir enveloppé le ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> avec (PPy-co-PNMPy), les spectres d'absorption ont montré des décalages dans les pics caractéristiques typiques de copolymère et de la cobaltite de zinc comme le montre la figure III.5. Ceci indique une interaction réussie du ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sur la matrice copolymère (PPy-co-PNMPy).

D'après les résultats de IRTF, ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pourrait être utilisé comme un dopant qui interagit avec le copolymère et conduit des interactions de transfert de charge, comme on le voit dans le système composite (PPy-co-PNMPy)-ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



**Figure III.6.** Prédiction d'interaction entre le (PPy-co-PNMPy) avec le ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

## 2.4 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des nanopoudres de cobaltite de zinc (ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) et des matériaux hybrides polypyrrole-ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, poly(N-Méthyl pyrrole)-ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, et poly(pyrrole-co-N-Méthyl pyrrole)-ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ont été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB) à haute résolution, et avec une gamme de taille nanométrique de 50-2000 nm. Les micrographies MEB ont été obtenues en utilisant un microscope sous vide poussé, à une tension d'accélération de 20 kV.

La figure III.7 montre des micrographies MEB de poudres de ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à des grossissements de (a) X5000, (b) X20000, (c) X50000, et (d) X100000. Les images révèlent clairement que les particules sont généralement de forme sphérique avec une distribution de taille irrégulière, et que les microsphères sont constituées de nombreux agglomérats de ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de taille hétérogène, comme on peut le voir sur la figure 6d. Ces images MEB révèlent également que les grains sont bien connectés, ce qui faciliterait le chemin de conduction des porteurs de charge [22].

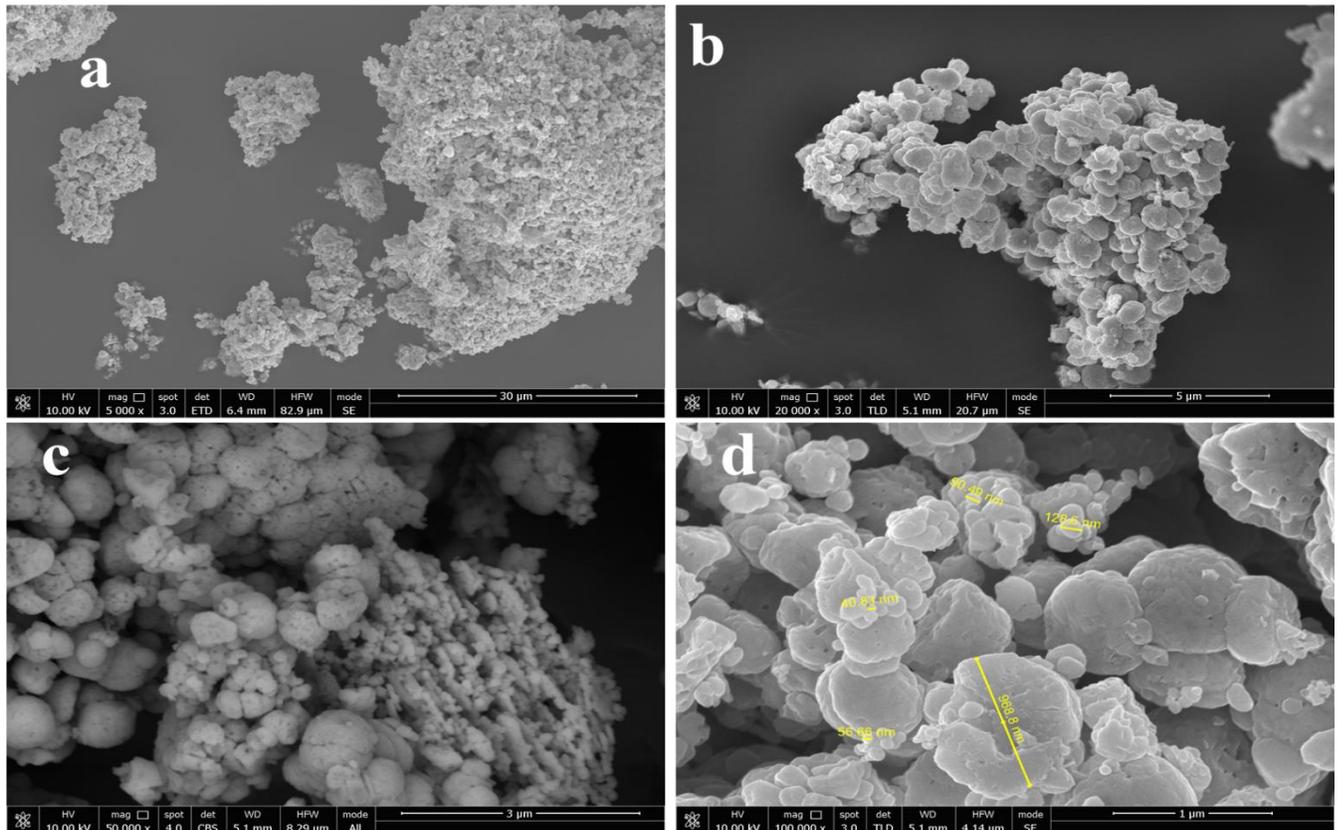
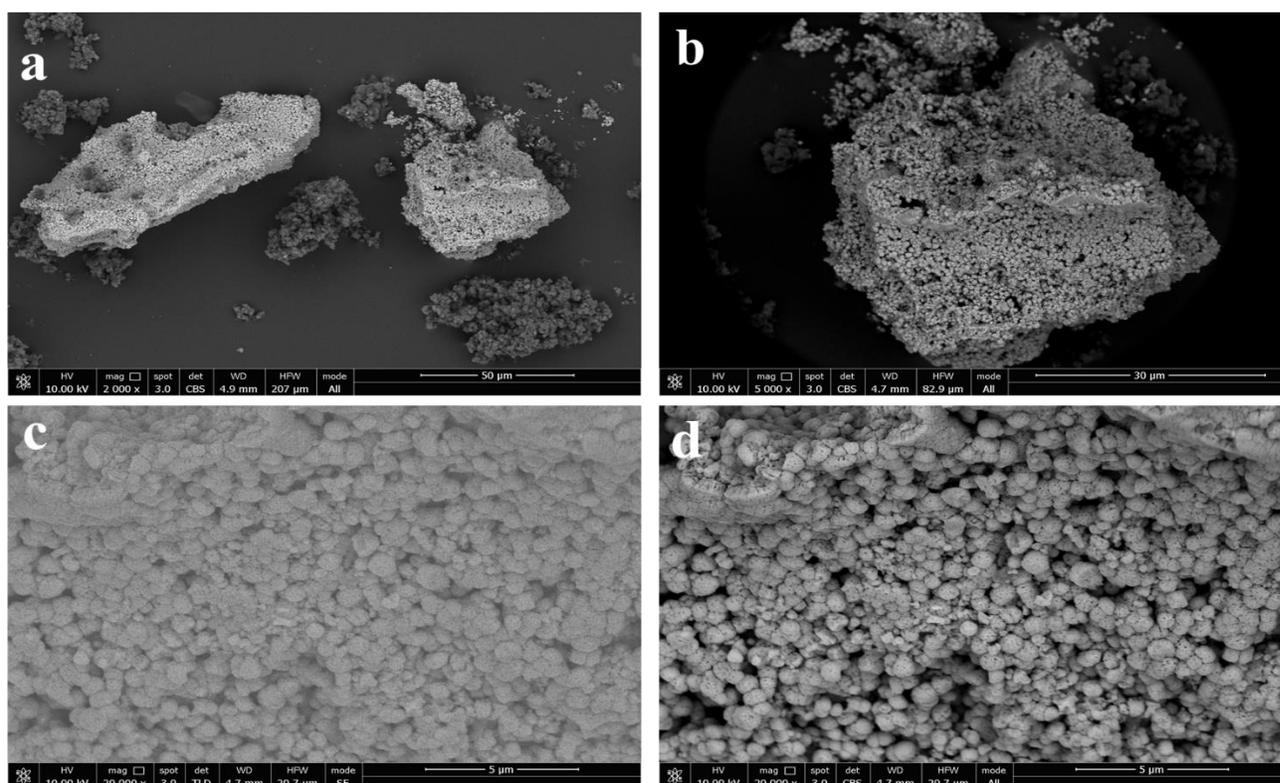


Figure III.7 : Images MEB de la poudre ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> avec différents grossissements.

Toutes les micrographies révèlent une encapsulation complète des renforts ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dans la matrice de polypyrrole, poly(N-méthyl pyrrole) et poly(pyrrole-co-N-méthyl pyrrole), les nanocomposites présentés dans les figures III.8, 9, et 10.

Les image MEB de polymères montrent des globules agrégés sphériques. En raison de sa propriété d'absorption de surface, certaines des nanoparticules de cobaltite de zinc dans les nanocomposites semblent être intégrées dans la matrice polymère et ont commencé à s'agréger (tendance à coalescer et à former des agglomérats). L'absorption et l'intercalation du polymère à la surface de ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> peuvent expliquer l'altération morphologique [23].

Après l'incorporation de ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dans la matrice (PPy-co-PNMPy), les images MEB ont révélé une matrice copolymère agglomérée. Cette agglomération pourrait être due à une interaction synergique de (PPy-co-PNMPy) et des NPs de ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, indiquant la création de sites actifs dans la matrice, suite à la polymérisation radicalaire, les NPs de ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ont été enveloppées dans la chaîne du copolymère, ce qui a entraîné la création de nanocomposites (PPy-co-PNMPy) / ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [24].



**Figure III.8.** Images MEB de la poudre Poly(NMPy)-ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (a) 5000 X, (b) 20000X

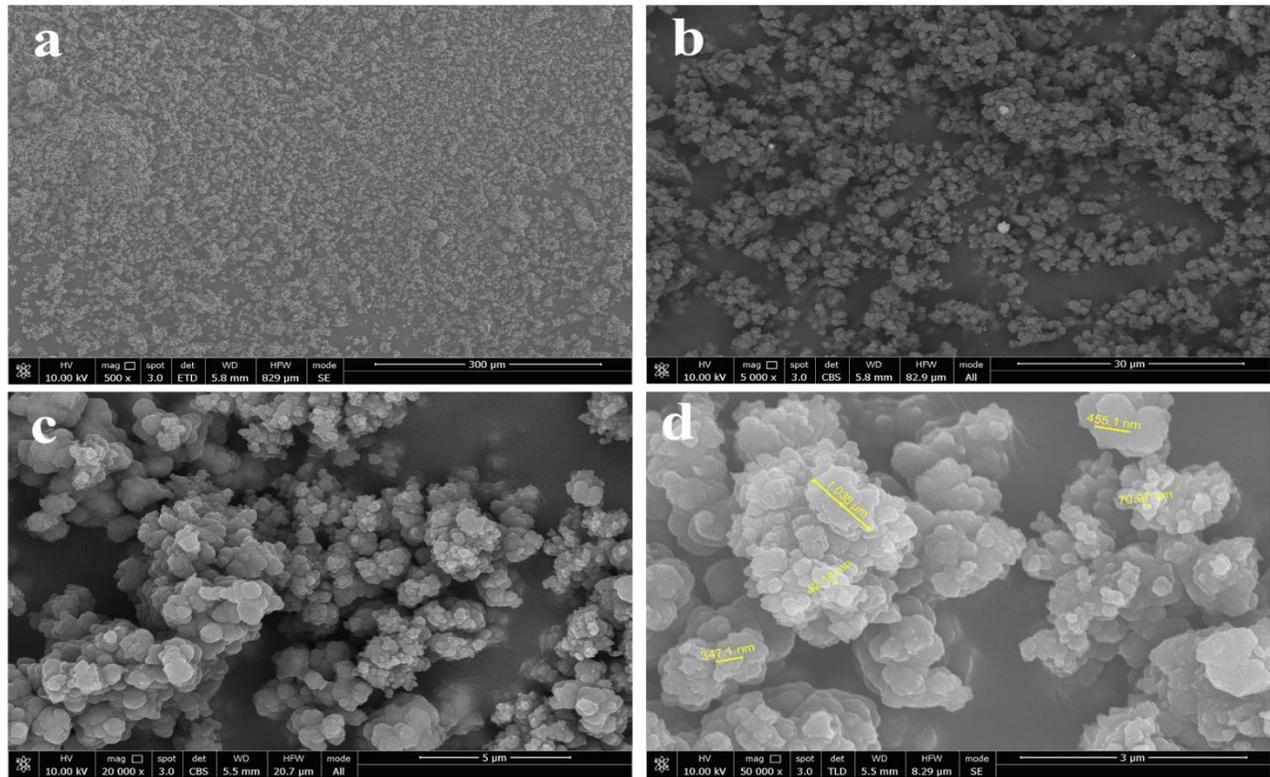


Figure III.9. Images MEB de la poudre Poly(Py)-ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

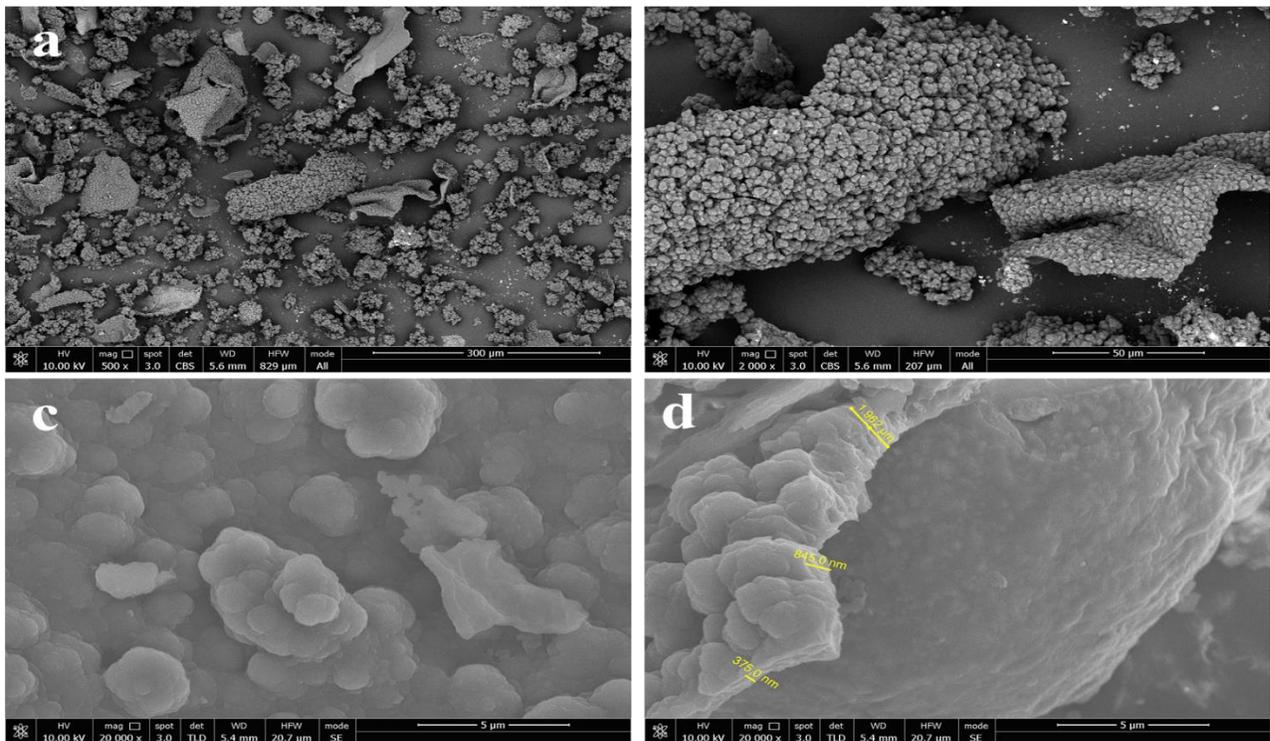


Figure III.10. Images MEB de la poudre (PPy-co-PNMPy)-ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

## 2.5 Analyse par Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

L'analyse par spectroscopie d'énergie dispersive a permis de déterminer qualitativement les éléments présents dans les matériaux synthésés. Les spectres d'énergies obtenus par cette technique pour les échantillons ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et (PPy-co-PNMPy) - ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sont montrés par la figure III.11.

Le spectre EDX illustré dans les figures III.11 montre la présence des différents éléments constitutifs de la matière synthésésée, à savoir, C, N, Co, Zn et O, indiquant la formation de ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et Poly(Py-co-NMPy)-ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> matériau hybride avec une distribution uniforme dans la structure composite. L'analyse montre également la présence d'une quantité de chlore (Cl) liée principalement au précurseur.

D'après les spectres de la cartographie EDX, il a été confirmé que les NPs de ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ont été incorporées et distribuées avec succès sur la surface du copolymère (PPy-co-PNMPy) avec une agrégation améliorée. L'incorporation de ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dans le copolymère a généré des sites actifs plus élevés après la réaction d'agrégation.

Par conséquent, les espaces vides dans le (PPy-co-PNMPy) ont été remplis de NPs de ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. L'ajout de cobaltite de zinc à la structure composite a augmenté la conductivité électrique entre les NPs métalliques et le copolymère.

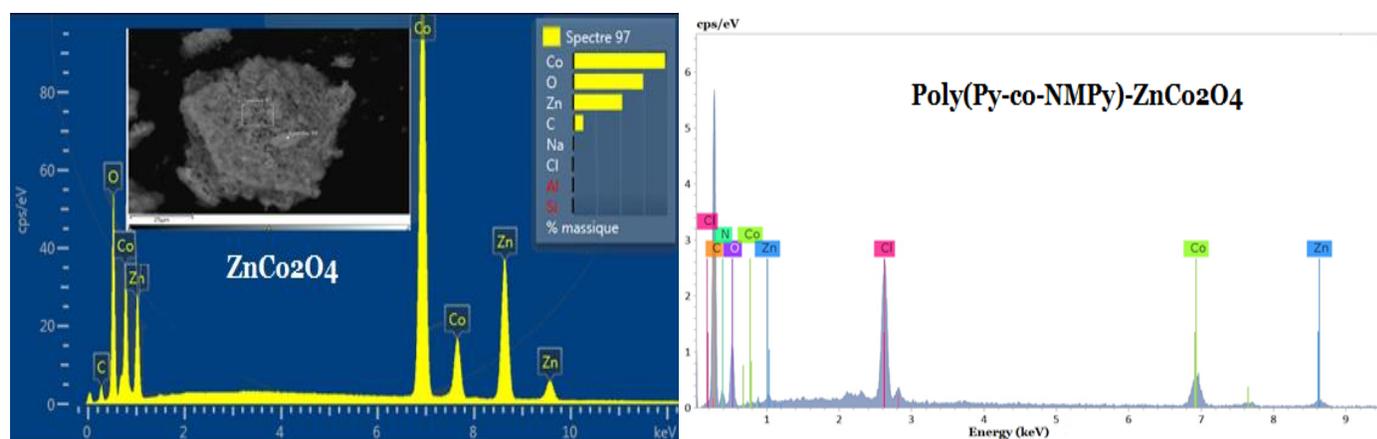


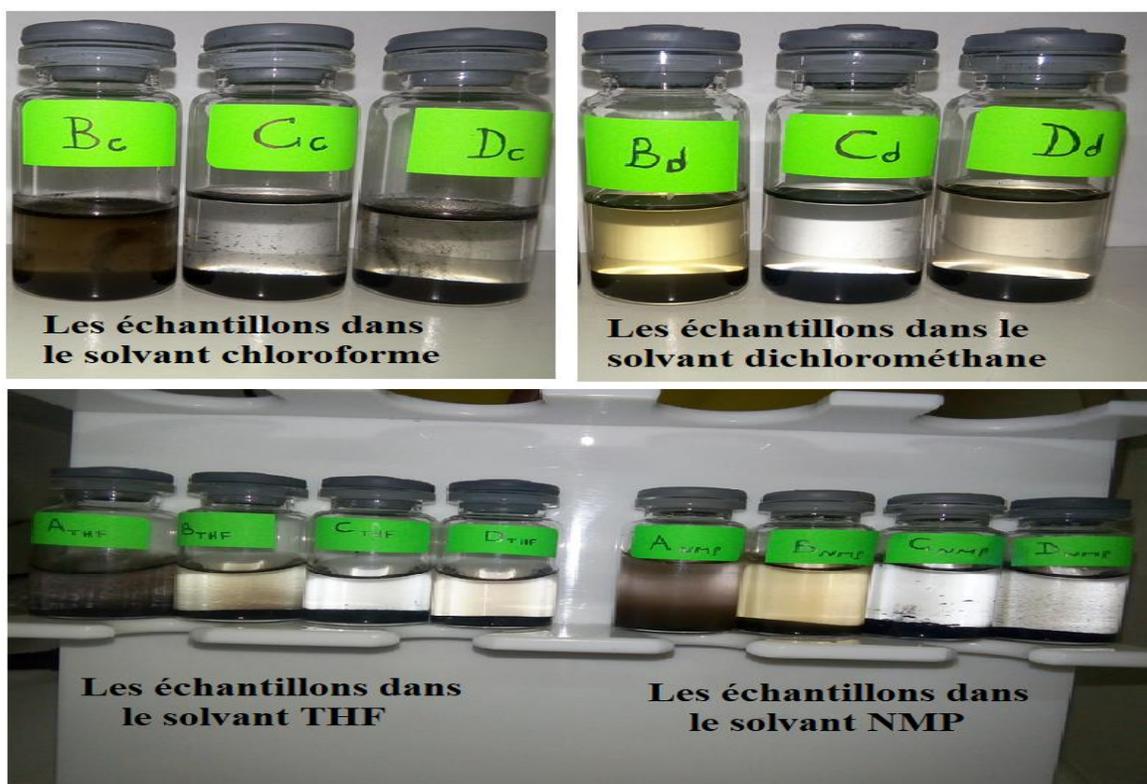
Figure III.11. Spectre EDX de ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et de Poly(Py-co-NMPy)-ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

## 2.6 Solubilité des matériaux hybrides

La solubilité représente la capacité d'un solvant à dissoudre certains matériaux à une température donnée et utiliser dans différents domaines d'application.

La figure III.12 montre l'apparition de matériaux hybrides (ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, PPy-ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, PNMPy-ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et Poly(Py-co-NMPy)-ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) dans les solvants organiques (chloroforme, dichlorométhane, tétrahydrofurane et N-méthyl-2-pyrrolidone). PPy-ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est insoluble dans tous les solvants, contrairement à PNMPy-ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est bien dispersé dans les solvants susmentionnés, cette bonne solubilité est déterminée par la présence de groupes -NH<sub>3</sub> dans la structure de N-méthyle pyrrole qui est l'un des dérivés substitués de pyrrole.

Poly(Py-co-NMPy)-ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est moins soluble aux autres en raison que le PNMPy qui pourrait améliorer efficacement les propriétés de PPy avec des solvants organiques.



**Figure III.12.** Images photographiques obtenues après dispersion des matériaux : PNMPy-ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (B), PPy-ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (C) et Poly(Py-co-NMPy)-ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (D) dans les solvants chloroforme, dichlorométhane, THF et NMP.

## 2.7 Analyse par spectroscopie UV-Visible

Les mesures optiques ont été enregistrées à l'aide du spectrophotomètre SHIMADZU UV 1650 PC en fonction de la longueur d'onde dans la gamme 200-900 nm pour déterminer l'absorbance et la bande d'énergie interdite  $E_g$ .

Les nanoparticules de ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de type spinelle présentent une bonne absorbance de la lumière de 200 nm à 600 nm, la figure III.13 montre le spectre UV-Vis pour l'échantillon ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. On voit que le ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> présente deux pics à 300 et 661 nm qui sont dus à la transition du niveau O 2p au niveau Co 3d<sub>eg</sub> et du niveau O 2p au niveau Co 3d<sub>t<sub>2g</sub></sub>, respectivement [25].

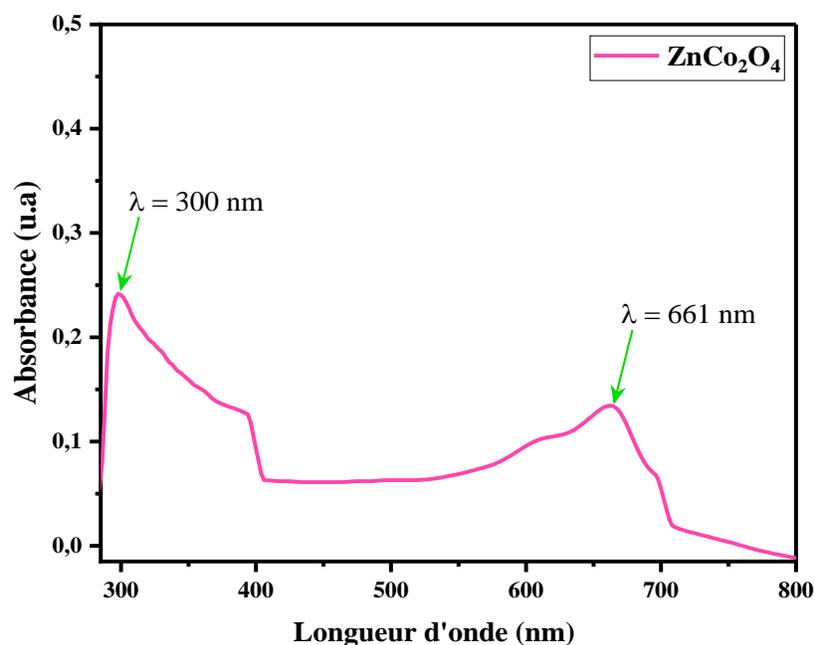


Figure III.13. Spectre UV-Visible de ZCO dispersé dans l'éthanol.

L'absorption UV-Vis des polymères offre des détails intrigants sur leur structure électronique et leurs caractéristiques électriques. La figure III.14 montre les spectres UV-Visible du PNMPy, et des composites PNMPy/ZCO produits en utilisant une masse de 0,5g de charge (ZCO) dispersée dans chloroforme.

Les pics caractéristiques à environ 398 et 408 nm sont attribués à la transition  $\pi-\pi^*$  des cycles benzéniques dans le squelette du polymère PNMPy [26].

Le pic d'absorption caractéristique du PNMPy/ZCO observé à 650 nm est dû aux transitions de la bande polaronique dans la forme dopée de PNMPy.

La présence de porteurs de charge tels que les polarons dans le composite PNMPy/ZCO est une indication que le PNMPy a été efficacement dopé avec le ZCO. L'augmentation de la conductivité du poly (N-Méthyl pyrrole) dopé est une conséquence de la réduction de la bande interdite due à la formation de niveaux de polarons et de bipolarons dans la bande interdite [27].

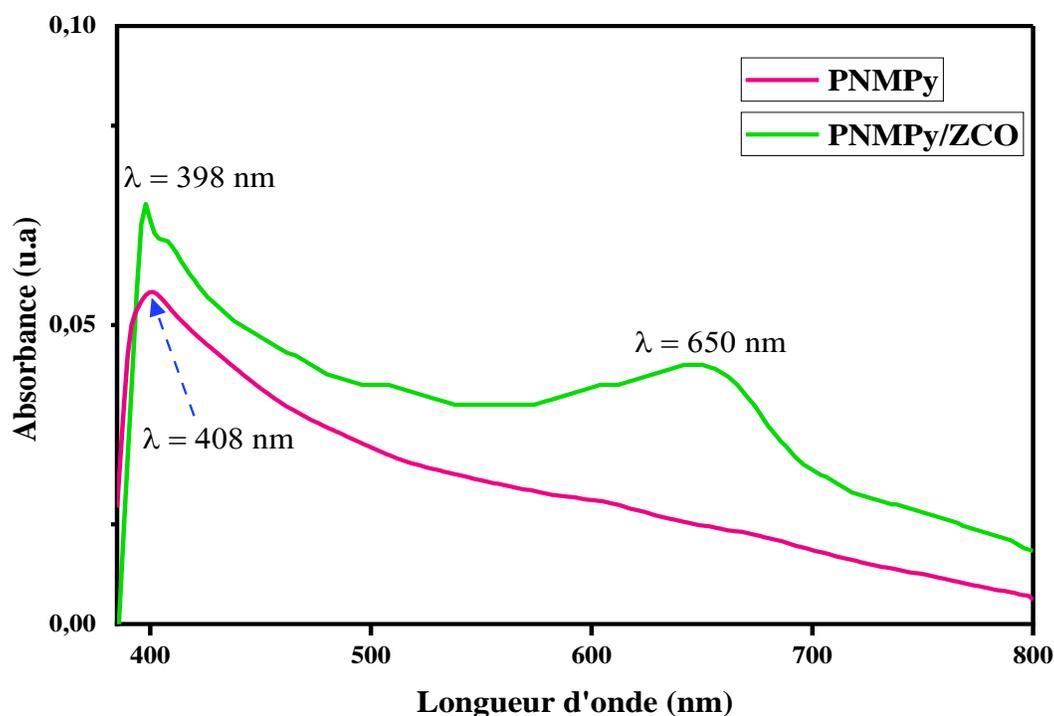


Figure III.14. Spectre UV-Visible de PNMPy et PNMPy/ZCO dispersé dans le chloroforme.

Les bandes interdites optiques des matériaux ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, PNMPy, et PNMPy/ZCO ont été estimées à partir des spectres UV-Visible en mesurant l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Ensuite, en extrapolant la partie linéaire de la courbe présentée par  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$ , la bande interdite optique  $E_g$  peut être déterminé à partir du modèle de Tauc :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{Equation III.2})$$

Où A est une constante indépendante de l'énergie et h est la constante de Planck,  $h\nu$  est l'énergie du photon et  $\alpha$  est le coefficient d'absorption.

Un tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$  donne un ajustement en ligne droite au bord d'absorption et fournit la bande interdite de l'axe  $h\nu$ .

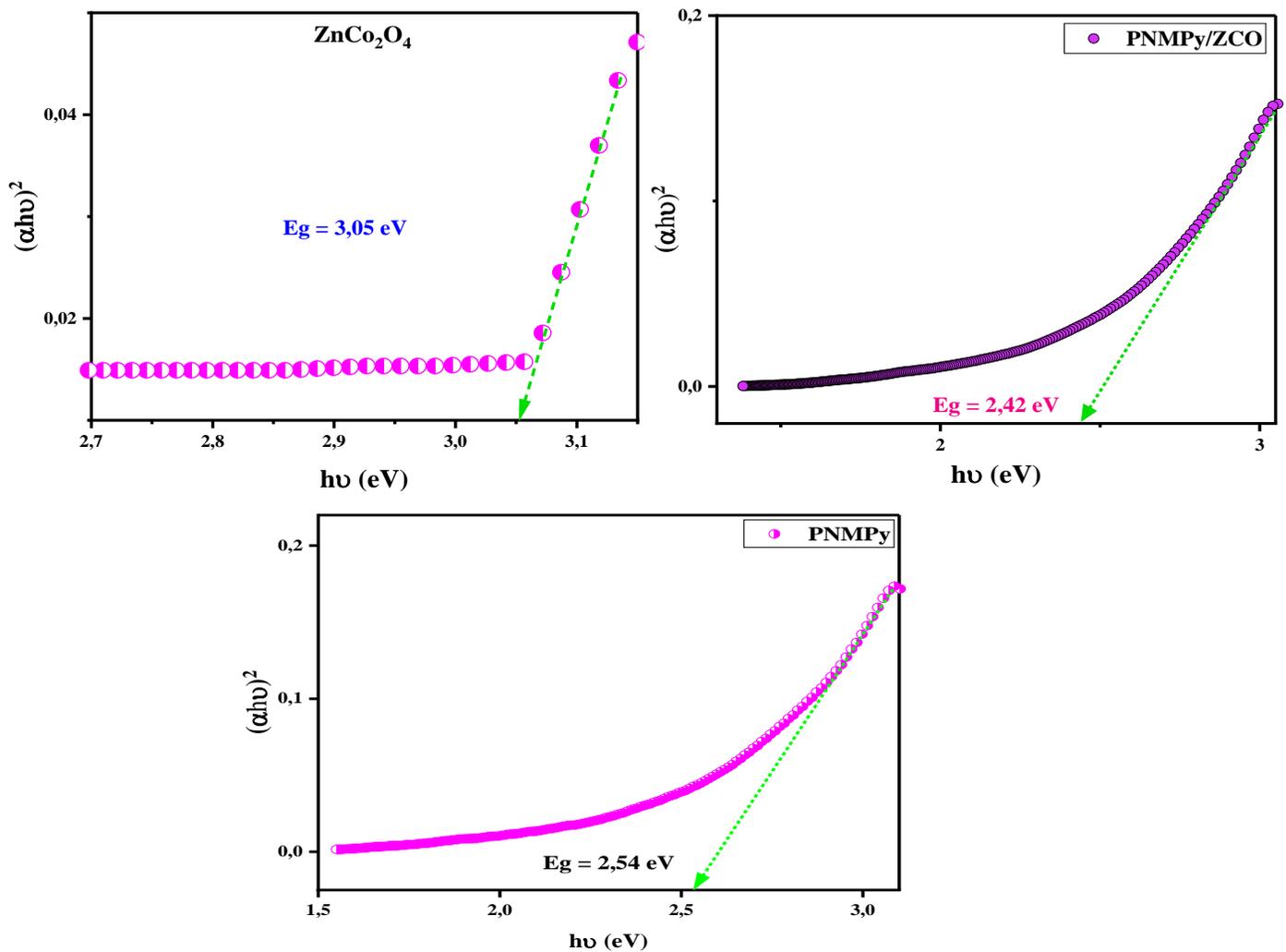


Figure III.15. Valeurs des gap optiques des matériaux ZCO, PNMPy, et PNMPy-ZCO.

L'énergie de la bande interdite du ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pur est de 3,05 eV, tandis que la bande interdite du nanocomposite PNMPy-ZCO est de 2,42 eV et celle du PNMPy de 2,54 eV. Les composites ont une bande interdite plus petite que le ZCO pur, ce qui indique une interaction efficace entre les nanocomposites synthétisés et le ZCO pur, ce qui améliore l'activité photocatalytique des composites.

### 3 Références bibliographiques

- [1] V. P. Ananikov, “Organic–inorganic hybrid nanomaterials.” Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2019.
- [2] S. L. Lee and C.-J. Chang, “Recent developments about conductive polymer based composite photocatalysts,” *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 2, p. 206, 2019.
- [3] J. Zou, H.-L. Yip, S. K. Hau, and A. K.-Y. Jen, “Metal grid/conducting polymer hybrid transparent electrode for inverted polymer solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 20, p. 96, 2010.
- [4] B.-Z. Yang, Y.-S. Lin, and J. M. Wu, “Flexible contact-electrification field-effect transistor made from the P3HT: PCBM conductive polymer thin film,” *Appl. Mater. Today*, vol. 9, pp. 96–103, 2017.
- [5] M. Bharti, A. Singh, S. Samanta, and D. K. Aswal, “Conductive polymers for thermoelectric power generation,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 93, pp. 270–310, 2018.
- [6] R.-B. Yang, P. M. Reddy, C.-J. Chang, P.-A. Chen, J.-K. Chen, and C.-C. Chang, “Synthesis and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/polypyrrole/carbon nanotube composites with tunable microwave absorption properties: role of carbon nanotube and polypyrrole content,” *Chem. Eng. J.*, vol. 285, pp. 497–507, 2016.
- [7] H. Kang *et al.*, “Fully roll-to-roll gravure printable wireless (13.56 MHz) sensor-signage tags for smart packaging,” *Sci. Rep.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–7, 2014.
- [8] J. P. Morán-Lázaro *et al.*, “Synthesis Characterization of Nanostructured ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with High Sensitivity to CO Gas,” *Nanostructured Mater. to Appl.*, p. 701, 2017.
- [9] S. Wang, Z. Ding, and X. Wang, “A stable ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cocatalyst for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction,” *Chem. Commun.*, vol. 51, no. 8, pp. 1517–1519, 2015.
- [10] G. Koyyada, N. S. Kumar, I. H. Al Ghurabi, M. Boumaza, J. H. Kim, and K. Mallikarjuna, “In situ microwave-assisted solvothermal synthesis via morphological transformation of ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 3D nanoflowers and nanopetals to 1D nanowires for hybrid supercapacitors,” *RSC Adv.*, vol. 11, no. 11, pp. 5928–5937, 2021.
- [11] C. Wu *et al.*, “Direct growth of urchin-like ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> microspheres assembled from nanowires on nickel foam as high-performance electrodes for supercapacitors,” *Electrochim. Acta*, vol. 169, pp. 202–209, 2015.
- [12] H. Khan, K. Malook, and M. Shah, “Synthesis, characterization, and electrical properties

- of polypyrrole–bimetallic oxide composites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 137, no. 2, p. 47680, 2020.
- [13] S. Ratha, R. T. Khare, M. A. More, R. Thapa, D. J. Late, and C. S. Rout, “Field emission properties of spinel ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> microflowers,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 7, pp. 5372–5378, 2015.
- [14] A. O. Bokuniaeva and A. S. Vorokh, “Estimation of particle size using the Debye equation and the Scherrer formula for polyphasic TiO<sub>2</sub> powder,” in *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, vol. 1410, no. 1, p. 12057.
- [15] A. B. Andrade, N. S. Ferreira, and M. E. G. Valerio, “Particle size effects on structural and optical properties of BaF<sub>2</sub> nanoparticles,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 43, pp. 26839–26848, 2017.
- [16] S. Khademi, B. Pourabbas, and K. Foroutani, “Synthesis and characterization of poly (thiophene-co-pyrrole) conducting copolymer nanoparticles via chemical oxidative polymerization,” *Polym. Bull.*, vol. 75, no. 9, pp. 4291–4309, 2018.
- [17] A. Batool, F. Kanwal, M. Imran, T. Jamil, and S. A. Siddiqi, “Synthesis of polypyrrole/zinc oxide composites and study of their structural, thermal and electrical properties,” *Synth. Met.*, vol. 161, no. 23–24, pp. 2753–2758, 2012.
- [18] Y. Wang, J. Yang, L. Wang, K. Du, Q. Yin, and Q. Yin, “Polypyrrole/graphene/polyaniline ternary nanocomposite with high thermoelectric power factor,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 23, pp. 20124–20131, 2017.
- [19] N. E. Bouabida *et al.*, “Fabrication and characterization of poly (aniline-co-4-bromoaniline)/clay nanocomposite,” *Polym. Sci. Ser. B*, vol. 62, pp. 163–168, 2020.
- [20] P. Pattanayak, F. Papiya, V. Kumar, A. Singh, and P. P. Kundu, “Performance evaluation of poly (aniline-co-pyrrole) wrapped titanium dioxide nanocomposite as an air-cathode catalyst material for microbial fuel cell,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 118, p. 111492, 2021.
- [21] C. R. Mariappan, R. Kumar, and G. V. Prakash, “Functional properties of ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano-particles obtained by thermal decomposition of a solution of binary metal nitrates,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 34, pp. 26843–26849, 2015.
- [22] J. Wang, B. Wang, A. Feng, Z. Jia, and G. Wu, “Design of morphology-controlled and excellent electromagnetic wave absorption performance of sheet-shaped ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with a special arrangement,” *J. Alloys Compd.*, vol. 834, p. 155092, 2020.

- [23] H. Ozkazanc, M. Menkuer, O. Gundogdu, and E. Ozkazanc, “Multifunctional poly (N-methylpyrrole)/nano-oxide composites: Optoelectronic, charge transport and antibacterial properties,” *Polymer (Guildf)*., vol. 189, p. 122188, 2020.
- [24] R. Kandulna, R. B. Choudhary, R. Singh, and B. Purty, “PMMA–TiO<sub>2</sub> based polymeric nanocomposite material for electron transport layer in OLED application,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 7, pp. 5893–5907, 2018.
- [25] M. Baskey, R. Maiti, S. Kumar Saha, and D. Chakravorty, “Superior magnetic, dielectric, and magnetodielectric effects in graphene/ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites,” *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 9, p. 94306, 2014.
- [26] P. A. Basnayaka, *Development of nanostructured graphene/conducting polymer composite materials for supercapacitor applications*. University of South Florida, 2013.
- [27] J. John and S. Jayalekshmi, “Polypyrrole with improved solubility, synthesized using different doping techniques for applications in energy storage devices.” Cochin University of Science and Technology, 2019.

---

# *C* *HAPITRE IV.*

Synthèse et caractérisation de polymère-  
SnO<sub>2</sub>

---

## **1 Introduction**

L'objectif de ce chapitre est de créer un matériau hybride qui combine le polypyrrole, le poly (N-méthyl pyrrole) et leur copolymère poly (pyrrole-co-N-méthyl pyrrole) en tant que composants organiques avec l'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>) en tant que composant inorganique.

Parmi la famille des polymères conducteurs, le polypyrrole (PPy) est l'un des polymères conducteurs d'électricité les plus prometteurs en raison de ses propriétés électriques et électrochimiques uniques, de sa polymérisation facile, de sa grande stabilité environnementale et du faible coût des monomères [1].

La copolymérisation du pyrrole (Py) avec d'autres monomères hétérocycliques pour améliorer les propriétés du polymère, dans cette partie nous utilisons le N-méthyl pyrrole qui est un des dérivés du pyrrole.

Le composant inorganique est l'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>), qui appartient à la famille des oxydes conducteurs transparents (TCO), le SnO<sub>2</sub> est un oxyde semi-conducteur de type n à large bande interdite (3,6 eV) [2], le SnO<sub>2</sub> cristallise dans la structure tétragonale rutil avec le groupe spatial P4<sub>2</sub>/mnm et des constantes de réseau de  $a_0 = b_0 = 4,7374 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 3.1864 \text{ \AA}$ , l'oxyde d'étain a acquis une grande importance grâce à sa transparence optique, sa haute densité de porteurs, sa remarquable stabilité chimique et thermique [3], En raison de ces caractéristiques importantes, le SnO<sub>2</sub> a une large gamme d'applications dans les cellules solaires basées sur le colorant, la haute réactivité au gaz réducteur à une température de fonctionnement relativement basse, les dispositifs optoélectroniques, les transistors d'affichage à cristaux liquides, les batteries au lithium secondaire et les catalyseurs [4], [5].

Le premier objectif de ce chapitre est d'étudier les propriétés physico-chimiques des matériaux polypyrrole – SnO<sub>2</sub>, poly (N-Méthyl pyrrole)- SnO<sub>2</sub>, et poly (pyrrole-co-N-Méthyl pyrrole)- SnO<sub>2</sub> synthétisés en milieu acide chlorhydrique via une polymérisation chimique oxydative in situ. Les différentes synthèses de matériaux ont été abordées en détail dans le 2<sup>ème</sup> chapitre. Tous les composés synthétisés ont été caractérisés et comparés à l'aide d'études spectroscopiques (DRX, IRTF, UV-Vis, et ATG).

## 2 Caractérisation des matériaux polymère-SnO<sub>2</sub>

Les méthodes d'analyse suivantes ont été utilisées pour caractériser les matériaux hybrides afin de déterminer leur nature, leur structure et leur morphologie :

### 2.1 Rendements massiques

Les résultats de rendements sont calculés et présentés dans le tableau IV.1, les valeurs des rendements massiques comprise entre 42 % et 99 %.

D'après les résultats, le rendement le plus élevé correspond au Poly(Py)-SnO<sub>2</sub>, le matériau à faible rendement correspond à Poly(N-Méthyl Pyrrole), nous concluons que le pyrrole est plus réactif que le N-méthyl pyrrole et la présence du dioxyde d'étain dans le copolymère Poly(Py-co-NMPy) augmente le rendement.

**Tableau IV.1** : Rendement massique des matériaux hybrides Poly(Py)- SnO<sub>2</sub>, Poly(NMPy)- SnO<sub>2</sub> et Poly(Py-co-NMPy)- SnO<sub>2</sub>

Produits	Rendement massique (%)
Polypyrrole	91 %
Poly(N-Méthyl pyrrole)	42 %
Poly(Py-co-NMPy)	74 %
Poly(Py)- SnO <sub>2</sub> (1g)	99 %
Poly(NMPy)- SnO <sub>2</sub> (1g)	50 %
Poly(Py-co-NMPy)- SnO <sub>2</sub> (1g)	78 %

### 2.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X des nanocomposites en poudre a été obtenue pour étudier la structure et la composition des phases des nanoparticules à l'aide d'un diffractomètre avec une radiation Cu k (alpha) ( $\lambda=1,5406\text{\AA}$ ) et une vitesse de balayage de  $5^\circ \text{ min}^{-1}$ , toutes les lignes observées dans les matériaux SnO<sub>2</sub> et polymère/SnO<sub>2</sub> sont attribuées à la structure cristalline rutile tétragonale (P4<sub>2</sub>/mm) du SnO<sub>2</sub> (dossier JCPDS n°41-1445) [6].

Pour le SnO<sub>2</sub>, les pics de diffraction représentés sur la figure IV.1 à l'angle  $2\theta = 26,683, 33,973, 38,031, 39,048, 46,539, 51,861, 54,817, 57,884, 61,968, 64,853, 66,026, 71,38$  et  $78,778$  correspondant aux plans cristallins (110), (101), (200), (111), (210), (211), (220), (002), (310), (112), (301), (202) et (321) respectivement [7], étaient également similaires au nanocomposite poly(Py)/SnO<sub>2</sub>, Poly(NMPy)/SnO<sub>2</sub> et Poly(Py-co-NMPy)/SnO<sub>2</sub>, Il a révélé que le polymère/SnO<sub>2</sub> ont une structure cristalline a été bien maintenue après le processus chimique dans les conditions de réaction de polymérisation (montré dans la fig. IV.1).

Pour le copolymère poly(pyrrole-co-N méthyl pyrrole), l'existence de grands pics de diffraction se produit entre  $16^\circ$  et  $28^\circ$  en raison de la périodicité parallèle et perpendiculaire de la chaîne PPy et PNMPy, il peut être vu que le Poly(Py-co-NMPy) est une structure amorphe [8].

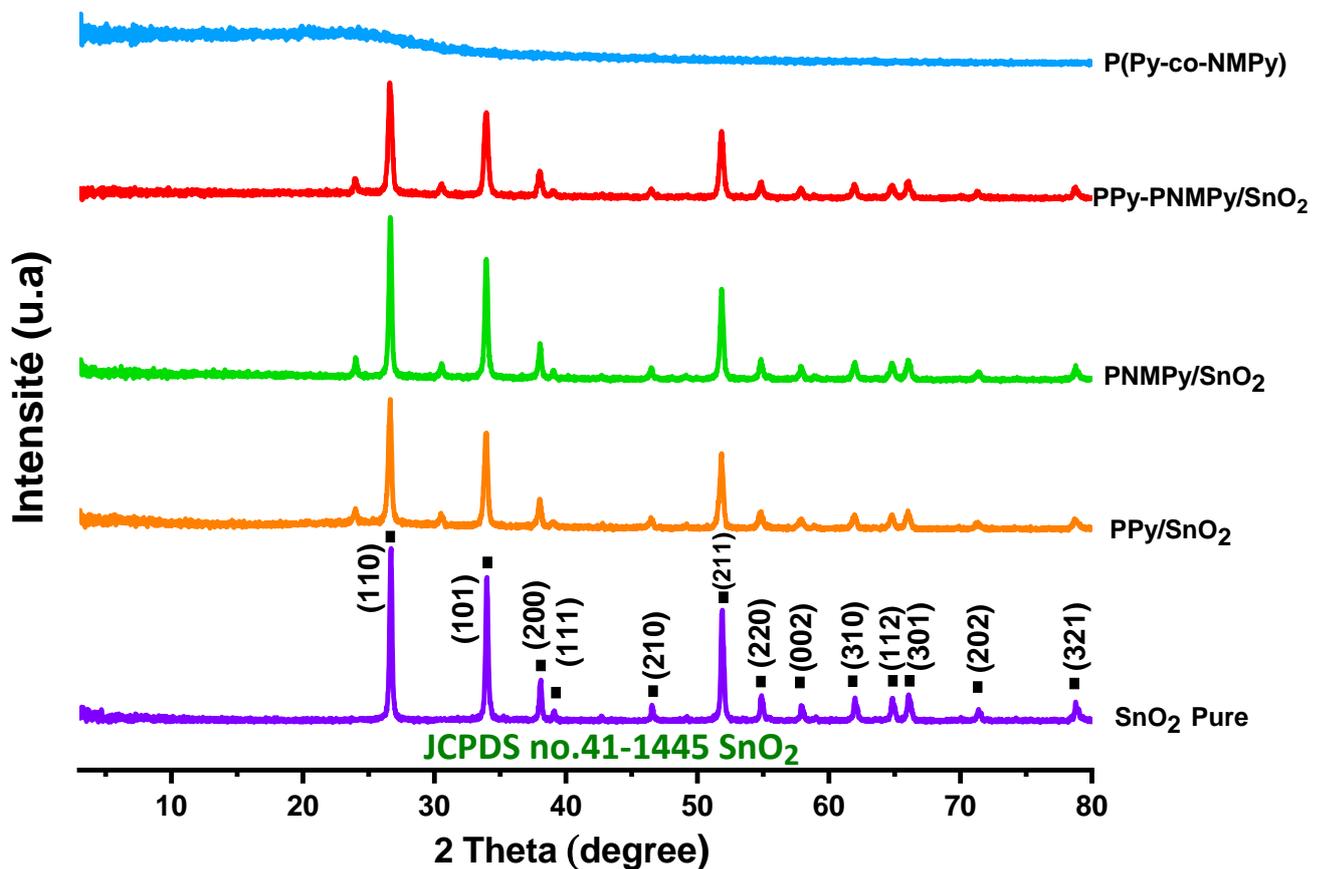


Figure IV.1. Diagrammes DRX des nanoparticules de SnO<sub>2</sub> pur, des nanocomposites Poly(Py)/SnO<sub>2</sub>, Poly(NMPy)/SnO<sub>2</sub>, Poly(Py-co-NMPy)/SnO<sub>2</sub> et Poly(Py-co-NMPy).

### 2.2.1 Calcul de la taille des particules (D)

Les spectres de diffraction des rayons X ont été utilisés pour déterminer la taille des particules des nanoparticules. Nous avons calculé la taille des particules d'oxyde d'étain en utilisant la formule de Debye-Scherrer appliquée à la ligne de diffraction (110) :

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Equation IV.1})$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X en nanomètre (nm),  $\beta$  est la largeur du profil du pic de diffraction maximale à mi-hauteur résultant de la petite taille des cristaux en radians et K est une constante liée à la forme, normalement prise égale à 0,9. La valeur de  $\beta$  dans l'axe  $2\theta$  du profil de diffraction doit être exprimée en radians.

**Tableau IV.2.** Taille des nanoparticules des matériaux.

<b>Matériaux</b>	<b>D (nm)</b>
<b>SnO<sub>2</sub></b>	42,10 nm
<b>PPy/SnO<sub>2</sub></b>	35,67 nm
<b>PNMPy/ SnO<sub>2</sub></b>	28,46 nm
<b>Poly(Py-co-NMPy)/ SnO<sub>2</sub></b>	24,97 nm

L'hypothèse de la taille des particules est largement acceptée pour les interfaces. Nous avons conclu que la réduction de la taille des particules causée par la tension superficielle de la matrice doit être confinée à un très petit volume, et que la quantité de particules supplémentaires dans les composites doit être maintenue au minimum [9].

### **2.3 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)**

Les spectres infrarouges des nanocomposites SnO<sub>2</sub>, Poly(Py)/SnO<sub>2</sub>, Poly(NMPy)/SnO<sub>2</sub> et Poly(Py-co-NMPy)/SnO<sub>2</sub> enregistrés à température ambiante dans la gamme de longueur d'onde de 4000 à 400 cm<sup>-1</sup> sont indiqués sur la figure IV.2.

Le spectre infrarouge du SnO<sub>2</sub> pur montre un pic bien observé autour de 1738 cm<sup>-1</sup> qui est attribué aux vibrations d'étirement O-H libre d'absorption d'eau, les larges pics autour de 575 à 467 cm<sup>-1</sup> dans les échantillons de polymère-SnO<sub>2</sub> dans les spectres infrarouges sont dus aux vibrations d'étirement Sn-O et d'étirement de pontage Sn-O-Sn respectivement, ce qui confirme la liaison métal-oxygène [10], [11].

La spectroscopie IRTF a été utilisée pour préciser l'existence de bandes caractéristiques du PPy et du PNMPy dans les nanocomposites, la présence de larges pics à 3428, 3310 et 3236 cm<sup>-1</sup> est attribuée aux vibrations d'étirement N-H du cycle pyrrole [12], le groupe méthyle CH<sub>3</sub> du PNMPy est observé à 2971 et 2948 cm<sup>-1</sup> [13].

Les cycles aromatiques quinoïde et l'étirement du cycle benzénoïde sont observés à 1744 et 1553 cm<sup>-1</sup> respectivement. Les pics d'étirement de C=C sont détectés à 1455 cm<sup>-1</sup>, 1445 et 1441 cm<sup>-1</sup>, les bandes d'absorption à 1370, 1365 et 1316 cm<sup>-1</sup> sont attribuées à la vibration d'étirement de C-N [14].

Les pics apparus à 1235 cm<sup>-1</sup> et 1044 cm<sup>-1</sup> correspondant aux vibrations d'étirement de CNH et CCH respectivement, les bandes situées à 899 et 882 cm<sup>-1</sup> et les pics à 779, 774 cm<sup>-1</sup> sont attribués à la déformation N-H et la déformation C-H hors du plan respectivement [15], [16].

**Tableau IV.3.** Les bandes caractéristiques des nanocomposites SnO<sub>2</sub> pur, PPy- SnO<sub>2</sub>, PNMPy- SnO<sub>2</sub>, Poly(Py-co-NMPy)- SnO<sub>2</sub>.

Les bandes d'interprétation	SnO <sub>2</sub>	PPy- SnO <sub>2</sub>	PNMPy- SnO <sub>2</sub>	(PPy-co-PNMPy)- SnO <sub>2</sub>
N-H étirement	//	3237 cm <sup>-1</sup>	3444 cm <sup>-1</sup>	3365 cm <sup>-1</sup>
CH <sub>3</sub> groupe	//	//	2946 cm <sup>-1</sup>	2946 cm <sup>-1</sup>
O-H (Absorption d'eau)	1741 cm <sup>-1</sup>	//	//	//
Quinonoïde	//	1744 cm <sup>-1</sup>	1642 cm <sup>-1</sup>	1680 cm <sup>-1</sup>
Benzénoïde	//	1553 cm <sup>-1</sup>	1663 cm <sup>-1</sup>	1550 cm <sup>-1</sup>
C=C étirement	//	1455 cm <sup>-1</sup>	1445 cm <sup>-1</sup>	1441 cm <sup>-1</sup>
C-N étirement		1365 cm <sup>-1</sup>	1370 cm <sup>-1</sup>	1316 cm <sup>-1</sup>
CNH anneau de pyrrole	//	1169 cm <sup>-1</sup>	1235 cm <sup>-1</sup>	1173 cm <sup>-1</sup>
CCH anneau de pyrrole	//	1035 cm <sup>-1</sup>	1044 cm <sup>-1</sup>	1041 cm <sup>-1</sup>
N-H déformation	//	899 cm <sup>-1</sup>	882 cm <sup>-1</sup>	928 cm <sup>-1</sup>
C-H déformation hors le plan	//	779 cm <sup>-1</sup>	774 cm <sup>-1</sup>	781 cm <sup>-1</sup>
Sn-O vibration	575 cm <sup>-1</sup>	593 cm <sup>-1</sup>	586 cm <sup>-1</sup>	608 cm <sup>-1</sup>
Sn-O-Sn pontage étirement	467 cm <sup>-1</sup>	483 cm <sup>-1</sup>	505 cm <sup>-1</sup>	511 cm <sup>-1</sup>

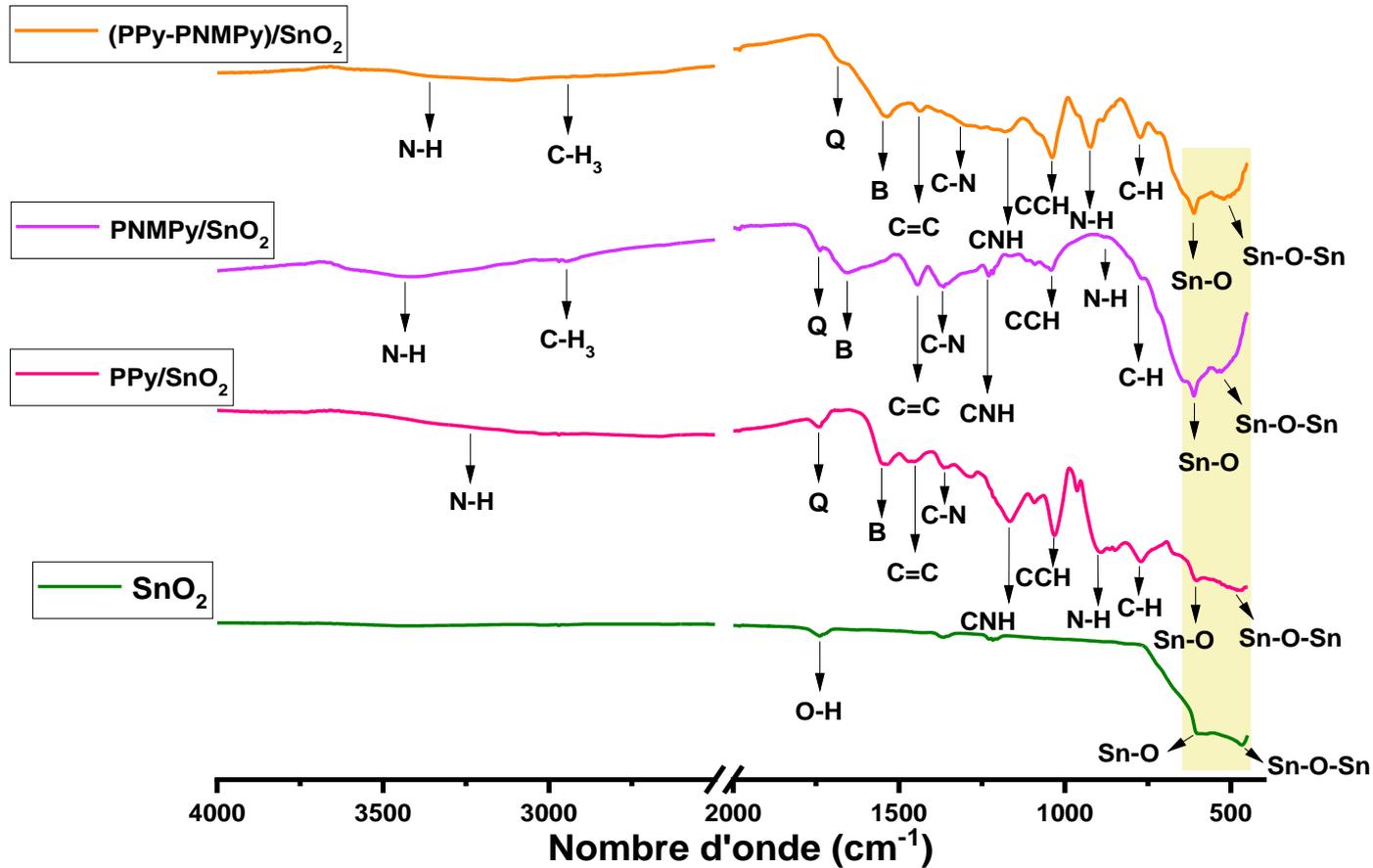


Figure IV.2. Spectre FTIR de SnO<sub>2</sub> pure, PPy-SnO<sub>2</sub>, PNMPy-SnO<sub>2</sub>, (PPy-co-PNMPy)-SnO<sub>2</sub>.

La figure IV.2 montre les décalages significatifs observés dans les bandes associées à C-N, C-C et -CH<sub>3</sub> de la matrice polymère en fonction du processus de dopage à l'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>). Ces décalages indiquent probablement que l'orbitale p vide de l'étain (Sn) interagit avec l'azote (N) et le carbone (C) dans les chaînes de polymère de polypyrrole [17].

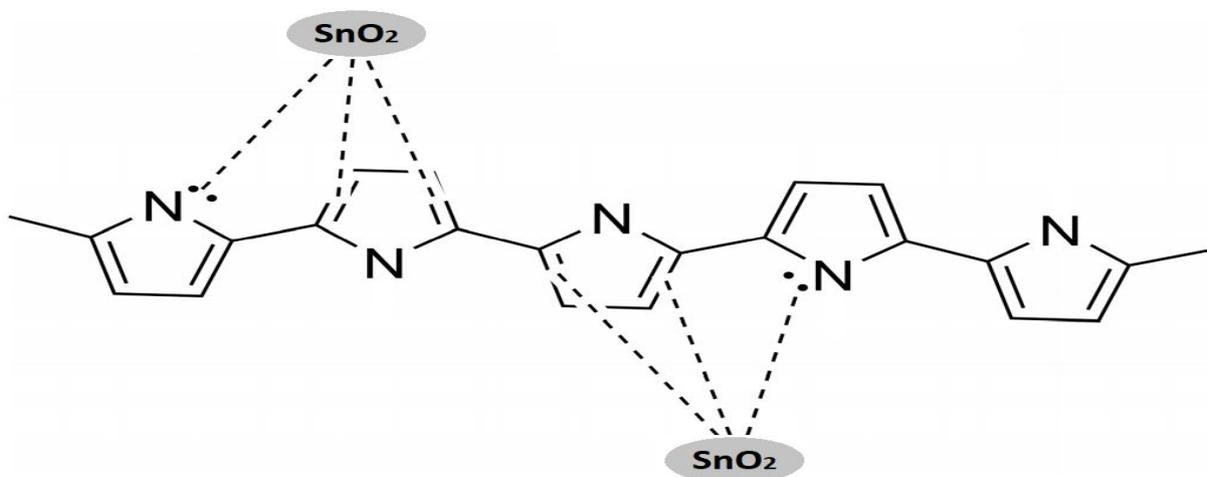


Figure IV.3. Le mécanisme d'interaction prédit du polypyrrole et de l'oxyde d'étain.

## 2.4 Analyse par spectroscopie UV-Visible

Les mesures de transmittance ont été effectuées au niveau du laboratoire à l'aide d'un spectrophotomètre SHIMADZU UV-1650 pc. La spectroscopie UV-Vis a été utilisée pour caractériser les propriétés optiques des nanocomposites synthétisés.

Trois bandes d'absorption caractéristiques ont été observées dans la Figure IV.4 à 331, 336, 348 nm, qui sont attribuées à la transition  $\pi-\pi^*$  de benzénoïde à quinoïde excitonique, respectivement, les pics d'absorption ont été déplacés avec une augmentation de l'intensité, le changement est dû à l'interaction entre l'électron  $\pi$  du pyrrole et les bandes C-H du méthyle du N-méthyl pyrrole [18], [19].

Les pics d'absorptions caractéristiques de la bande polaronique dans la forme dopée de PPy, et PNMPy sont observés à 490, 530 nm est dû aux transitions  $n-\pi^*$ .

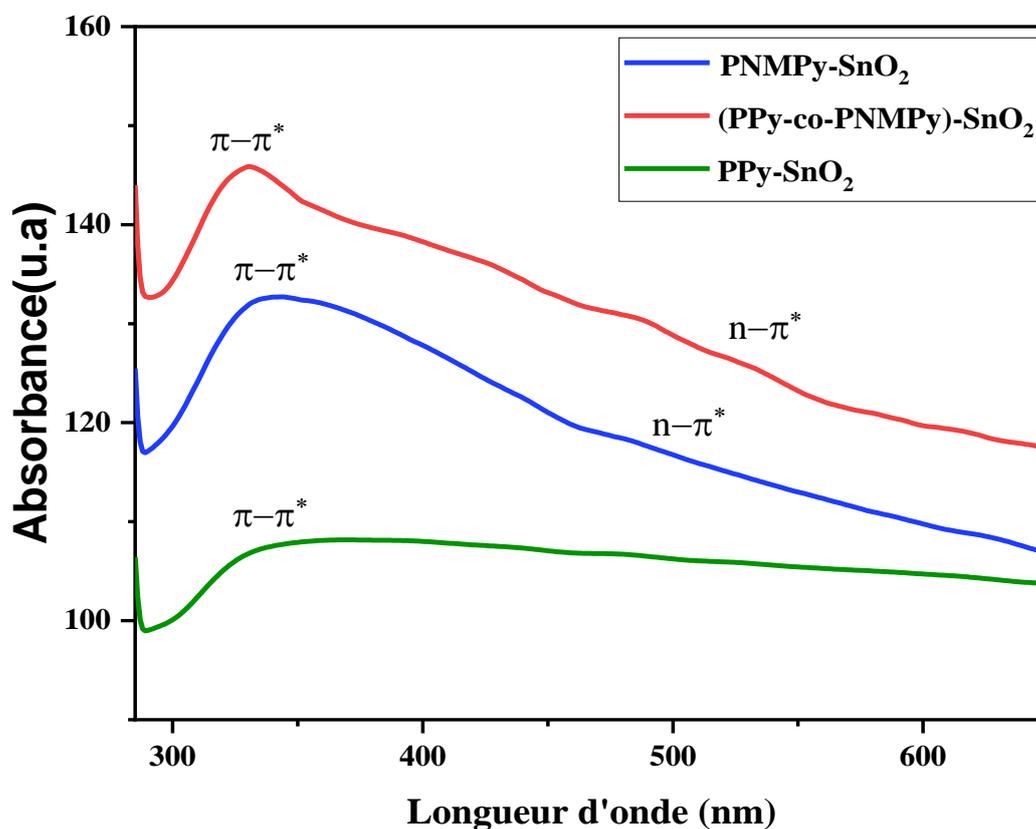


Figure IV.4. Spectre UV-Vis de PPy/SnO<sub>2</sub>, PNMPy/SnO<sub>2</sub>, PPy-co-PNMPy)/SnO<sub>2</sub>.

### 2.4.1 Bande interdite optique (E<sub>g</sub>)

Les valeurs d'énergie de la bande interdite sont déterminées lorsque les électrons sont excités de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC), une variation du coefficient d'absorption avec l'énergie des photons est généralement utilisée pour déterminer la bande interdite optique (E<sub>g</sub>) qui est évaluée graphiquement en utilisant la relation de Tauc [20].

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{Equation IV.2})$$

Où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption, A est une constante indépendante de l'énergie,  $h\nu$  est l'énergie des photons ( $h$  est la constante de Planck).

E<sub>g</sub> est la bande interdite optique et  $n = 1/2$  pour une transition directe autorisée ou 2 pour les transitions interbandes indirectes.

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  peut être déterminé à l'aide de la relation de Beer-Lambert [21].

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln T \quad (\text{Equation IV.3})$$

Où  $d$  est l'épaisseur de l'échantillon, et  $T$  est la transmittance.

Les valeurs de gap du SnO<sub>2</sub> Nps pur, du PNMPy/SnO<sub>2</sub>, du PPy/SnO<sub>2</sub> et des nanocomposites poly(Py-co-NMPy)/SnO<sub>2</sub> sont respectivement de 4,28, 3,99, 3,94 et 3,86 eV. L'insertion du polymère conducteur dans la phase d'oxyde métallique a diminué la valeur du gap, ce qui a permis d'améliorer les propriétés électriques et de réduire la bande interdite du dioxyde d'étain.

**Tableau IV.4.** Les valeurs de bande interdite de SnO<sub>2</sub> Nps, PPy/SnO<sub>2</sub>, PNMPy/SnO<sub>2</sub> et Poly(Py-co-NMPy)/SnO<sub>2</sub>.

Matériaux	Energie de gap
SnO <sub>2</sub> Nps	4.28 eV
PNMPy/SnO <sub>2</sub>	3.99 eV
PPy/SnO <sub>2</sub>	3.94 eV
Copolymer/SnO <sub>2</sub>	3.86 eV

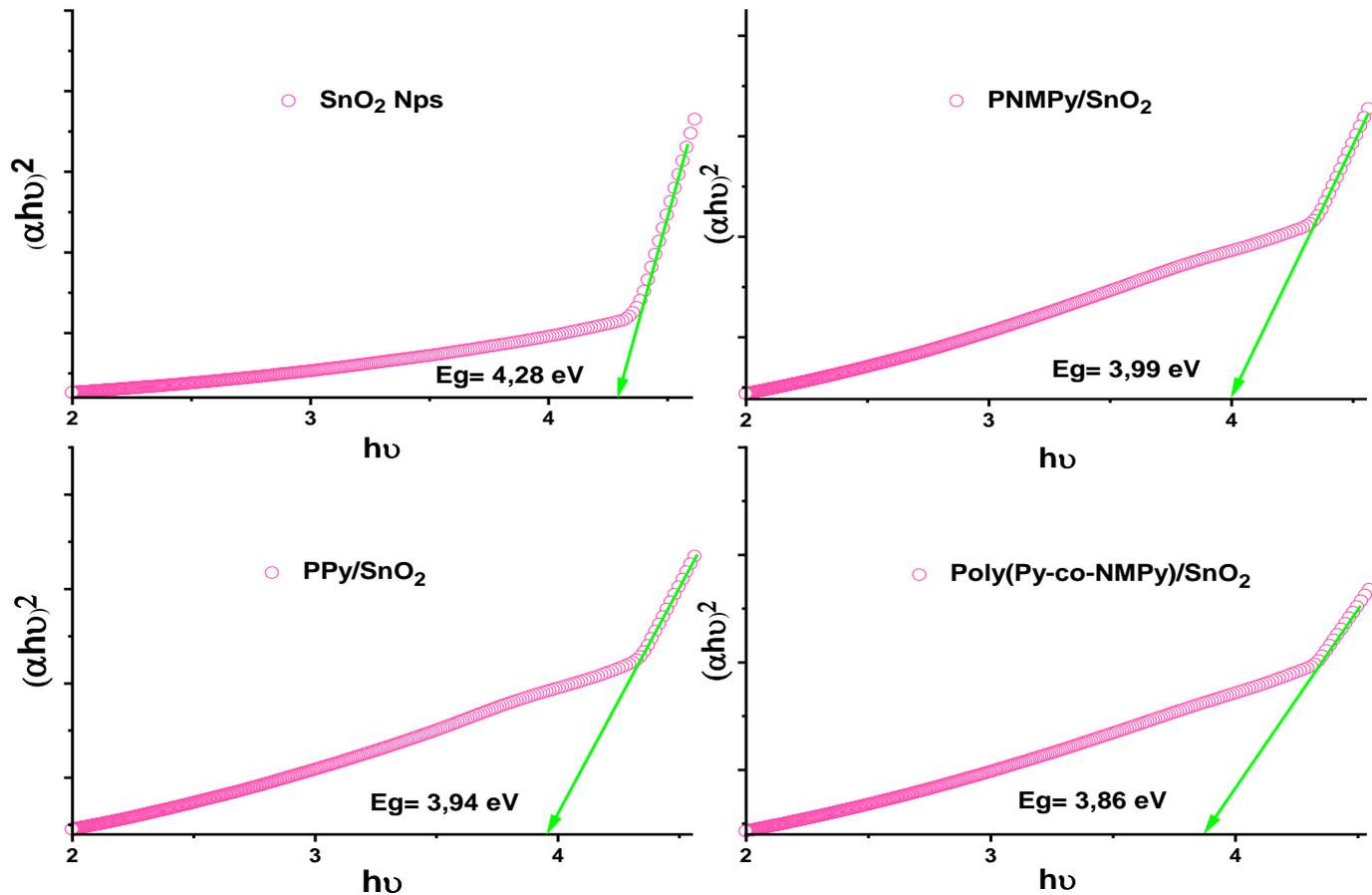


Figure IV.5. Valeurs du gap optique des NPs de SnO<sub>2</sub> pur, et de polymère/SnO<sub>2</sub>

### 2.5 Analyse par thermogravimétrie ATG

L'analyse thermogravimétrique a été utilisée pour étudier la stabilité thermique des nanocomposites. La figure IV.6 présente les thermogrammes obtenus.

Les échantillons composites ont été chauffés de 20 à 600 °C dans un environnement à flux d'air. On remarque que les courbes des pertes de masse en fonction de la température présentent des allures similaires pour tous les nanocomposites synthétisés.

Les courbes de perte de masse en fonction de la température montrent deux paliers significatifs. Pour les échantillons (PPy-co-PNMPy) et (PPy-co-PNMPy)/SnO<sub>2</sub>, la première perte de masse dans la gamme de température de 40-120 °C avec des pourcentages 10,19 % et 15,35 %, qui sont liées aux matériaux (PPy-co-PNMPy)/SnO<sub>2</sub> et (PPy-co-PNMPy) respectivement, ces pertes de masse peut être principalement attribuée à l'élimination d'une partie de l'eau et du solvant résiduel, suivie d'une certaine stabilité thermique entre (120 - 210°C).

Le deuxième palier est considéré comme une forte perte de masse entre [210 - 600°C], avec des pourcentages 47,84 % et 39,58 % qui sont liées à la décomposition thermique des chaînes PPy.

La perte de masse globale des nanocomposites est graduelle jusqu'à atteindre 63,19 % dans le (PPy-co-PNMPy). Cette perte de masse diminue avec l'introduction de SnO<sub>2</sub> jusqu'à atteindre 49,77 % dans le nanocomposite (PPy-co-PNMPy)/SnO<sub>2</sub>. Cela indique que l'introduction de particules de SnO<sub>2</sub> dans la matrice copolymère contribue à l'amélioration de la stabilité thermique.

Des résultats similaires ont été notés dans la littérature [22]. Nous pouvons remarquer toutefois qu'en plus d'apporter le caractère conducteur aux nanocomposites, la stabilité thermique s'améliore.

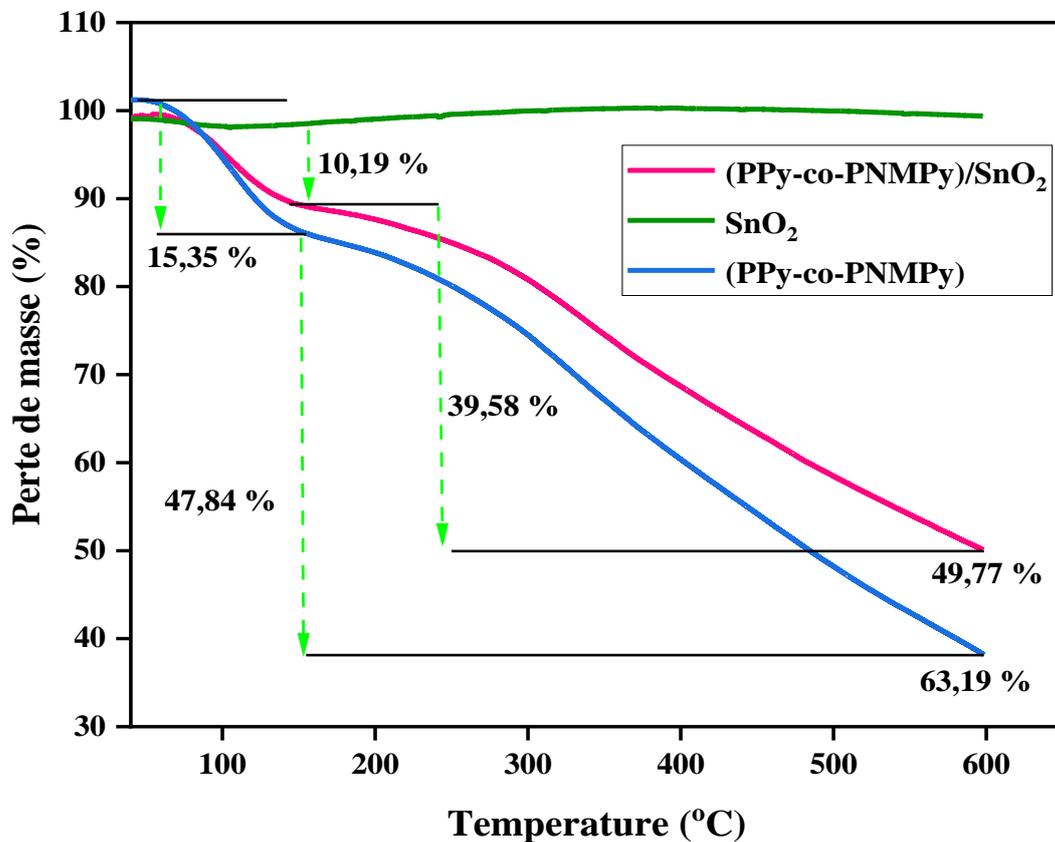


Figure IV.6. Courbes ATG des nanoparticules SnO<sub>2</sub>, de (PPy-co-PNMPy) et de (PPy-co-PNMPy)/SnO<sub>2</sub> nanocomposites.

### 3 Références bibliographiques

- [1] S. Senthilkumar and A. Rajendran, “Synthesis, characterization and electrical properties of nano metal and metal-oxide doped with conducting polymer composites by in-situ chemical polymerization,” *MOJ Poly. Sci.*, vol. 1, p. 31, 2017.
- [2] S. Das and V. Jayaraman, “SnO<sub>2</sub>: A comprehensive review on structures and gas sensors,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 66, pp. 112–255, 2014.
- [3] K. Subramanyam, N. Sreelekha, G. Murali, D. A. Reddy, and R. P. Vijayalakshmi, “Structural, optical and magnetic properties of Cr doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles stabilized with polyethylene glycol,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 454, pp. 86–92, 2014.
- [4] I.-S. Hwang *et al.*, “Gas sensing properties of SnO<sub>2</sub> nanowires on micro-heater,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 154, no. 2, pp. 295–300, 2011.
- [5] A. Forleo *et al.*, “Fabrication at wafer level of miniaturized gas sensors based on SnO<sub>2</sub> nanorods deposited by PECVD and gas sensing characteristics,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 154, no. 2, pp. 283–287, 2011.
- [6] F. Davar, M. Salavati-Niasari, and Z. Fereshteh, “Synthesis and characterization of SnO<sub>2</sub> nanoparticles by thermal decomposition of new inorganic precursor,” *J. Alloys Compd.*, vol. 496, no. 1–2, pp. 638–643, 2010.
- [7] J. Q. Hu *et al.*, “Large-scale rapid oxidation synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoribbons,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 15, pp. 3823–3826, 2002.
- [8] K. R. L. Castagno, V. Dalmoro, R. S. Mauler, and D. S. Azambuja, “Characterization and corrosion protection properties of polypyrrole/montmorillonite electropolymerized onto aluminium alloy 1100,” *J. Polym. Res.*, vol. 17, no. 5, pp. 647–655, 2010.
- [9] A. B. Andrade, N. S. Ferreira, and M. E. G. Valerio, “Particle size effects on structural and optical properties of BaF<sub>2</sub> nanoparticles,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 43, pp. 26839–26848, 2017.
- [10] S. Yang and L. Gao, “Facile and surfactant-free route to nanocrystalline mesoporous tin oxide,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 5, pp. 1742–1744, 2006.
- [11] M. L. NEJATI, B. K. A. ESMAEILI, N. M. SALAVATI, and H. Safardoust, “Synthesis and characterization of SnO<sub>2</sub> nanostructures prepared by a facile precipitation method,” 2015.
- [12] A. Yussuf, M. Al-Saleh, S. Al-Enezi, and G. Abraham, “Synthesis and characterization of conductive polypyrrole: the influence of the oxidants and monomer on the electrical, thermal, and morphological properties,” *Int. J. Polym. Sci.*, vol. 2018, 2018.

- [13] B. Duran and G. Bereket, “Cyclic voltammetric synthesis of poly (N-methyl pyrrole) on copper and effects of polymerization parameters on corrosion performance,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 14, pp. 5246–5255, 2012.
- [14] S. Bahraeian, K. Abron, F. Pourjafarian, and R. A. Majid, “Study on synthesis of polypyrrole via chemical polymerization method,” in *Advanced Materials Research*, 2013, vol. 795, pp. 707–710.
- [15] A. Kaur and S. K. Dhawan, “Tuning of EMI shielding properties of polypyrrole nanoparticles with surfactant concentration,” *Synth. Met.*, vol. 162, no. 15–16, pp. 1471–1477, 2012.
- [16] S. Khademi, B. Pourabbas, and K. Foroutani, “Synthesis and characterization of poly (thiophene-co-pyrrole) conducting copolymer nanoparticles via chemical oxidative polymerization,” *Polym. Bull.*, vol. 75, no. 9, pp. 4291–4309, 2018.
- [17] H. Ozkazanc, M. Menkuer, O. Gundogdu, and E. Ozkazanc, “Multifunctional poly (N-methylpyrrole)/nano-oxide composites: Optoelectronic, charge transport and antibacterial properties,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 189, p. 122188, 2020.
- [18] F. Wang, Y. Zheng, C. Mo, C. Hu, and Q. Mo, “Preparation of polypyrrole/poly (N-methylpyrrole)/nano-ZnO composite and its anticorrosive performance,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 10, pp. 6721–6731, 2015.
- [19] M. Alam, A. A. Ansari, M. R. Shaik, and N. M. Alandis, “Optical and electrical conducting properties of Polyaniline/Tin oxide nanocomposite,” *Arab. J. Chem.*, vol. 6, no. 3, pp. 341–345, 2013.
- [20] S. Tao, Y. Zhou, B. Wu, and Y. Gao, “Infrared long nanosecond laser pulse ablation of silicon: Integrated two-dimensional modeling and time-resolved experimental study,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 19, pp. 7766–7773, 2012.
- [21] B. R. Rehani, P. B. Joshi, K. N. Lad, and A. Pratap, “Crystallite size estimation of elemental and composite silver nano-powders using XRD principles,” 2006.
- [22] F. Metref and M. C. Makhloufi, “L’élaboration et la caractérisation de matériaux nanostructurés, à savoir le Mno et le composite PPy/Tio en vue d’application aux générateurs électrochimiques et a la dépollution.” Université Abderrahmane Mira-Bejaia, 2016.

---

# *C* *HAPITRE V.*

Évaluation de l'activité photocatalytique  
des matériaux

---

## **1 Introduction**

L'un des fondements du développement durable est la conservation et la préservation de l'environnement, qui constitue actuellement un grave problème pour l'avenir de l'humanité et de la planète. Les pesticides, les détergents, les métaux lourds et d'autres composés nocifs, parmi d'autres polluants organiques et inorganiques, provoquent actuellement une augmentation inquiétante de la contamination de l'environnement naturel.

Les eaux usées industrielles contenant des colorants ont fait l'objet d'une étude approfondie dans le but de les purifier avant de les rejeter dans l'environnement.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier la dégradation d'un colorant organique cationique (bleu de méthylène) par la photocatalyse hétérogène, le BM est utilisé comme molécule modèle car il répond aux critères suivants : grande solubilité dans l'eau, faible pression de vapeur et analyse par spectrophotométrie UV-Visible. On le retrouve dans de nombreuses industries (chimie, pharmacologie, médecine, biologie, textile, etc.). L'utilisation abusive de cette substance a des effets importants sur la santé et l'environnement.

## 2 L'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible défini comme le processus par lequel des atomes ou des molécules sont fixés à la surface d'un solide par de faibles forces de contact de Van Der Waals. Le composant gazeux ou liquide qui subit une adsorption est appelé adsorbat, et le solide qui est le site de cette adsorption est appelé adsorbant. Les sites chargés à la surface de l'adsorbant sont responsables de l'adsorption. Le nombre de ces sites par unité de surface a une relation directe avec la capacité d'adsorption [1].

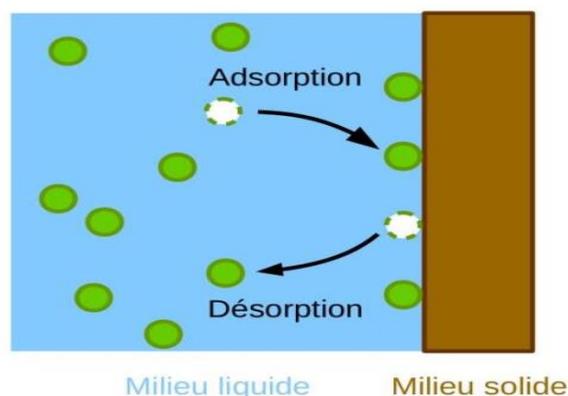


Figure V.1. Représentation des phénomènes d'adsorption et de désorption [2].

### 2.1 Les types d'adsorption

Deux formes d'adsorption sont définies en fonction des types et de la nature des interactions ou des forces adsorbat-adsorbant qui retiennent les adsorbats sur la surface solide : l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption).

Tableau V.1. Les principales distinctions entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

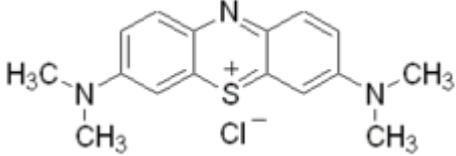
Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température de processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 Kcal/mole	Supérieur à 10 Kcal/mole

### 2.2 L'adsorbat (Bleu de Méthylène)

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du colorant du bleu de méthylène. C'est un dérivé cationique de la famille des phénothiazines qui se présente sous forme de poudre vert foncé. Il existe également sous plusieurs formes hydratées : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté, le trihydraté étant le plus répandu. En raison de sa structure moléculaire stable, il est fréquemment employé comme modèle de contaminant organique [3], [4]. Le bleu de méthylène est largement utilisé en chimie, en médecine, en dentisterie et dans le secteur des teintures, entre autres professions.

Ce produit chimique a de nombreuses applications, notamment comme colorant vital, pour colorer certaines structures histologiques, accélérer la diminution des méthémoglobines et agir comme antibactérien et antirhumatismal. Le BM se trouve dans le coton, bois, soie et papier [5], [6].

**Tableau V.2.** Propriétés physico- Chimiques du BM [7].

Nom commercial	Bleu de méthylène ou chlorure de Tétraméthylthionine.
Nom selon l'IUPAC	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium.
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
Structure chimique	
Masse molaire (g/mole)	319,85
$\lambda$ max (nm)	664
Famille	Colorant cationique.
PH	5,9
Point de fusion (°C)	180

### **3 La photocatalyse**

La photocatalyse est le processus par lequel les réactions oxydatives et réductrices se produisent à la surface du matériau en présence de lumière. Le matériau photocatalytique, généralement un acteur clé dans l'initiation et la promotion de la photocatalyse, est connu comme photocatalyseur. Divers facteurs intrinsèques tels que la surface, la structure morphologique et la phase cristalline du photocatalyseur jouent un rôle rudimentaire dans la voie de réaction photocatalytique [8].

#### **3.1 Principe de la photocatalyse**

La photocatalyse est un processus d'oxydation avancé dans lequel des réactions chimiques ont lieu en présence de lumière et catalysées par un catalyseur approprié.

Le processus de photocatalyse est unique dans le sens où les réactions chimiques ne se produisent que lorsque le photocatalyseur et l'énergie lumineuse existent.

La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'absorption, par un semi-conducteur, de photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite ( $E_g$ ), qui permet de faire passer des électrons de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). Des lacunes électroniques, communément appelées trous ( $h^+$ ) sont ainsi générées dans la bande de valence et un système oxydoréduction est créé [9]. On peut, de manière succincte, schématiser le processus en trois étapes successives

##### **3.1.1 Production de paires-électron / lacune positive**

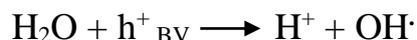
Semi-conducteurs qui possèdent une structure électronique à bande interdite, s'il est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite, un électron peut passer de la bande de valence à une orbitale vacante de la bande de conduction, il y a alors création d'un trou positif ( $h^+$ ) au niveau de la BV, et libération d'un électron ( $e^-$ ) dans la BC.

La durée de vie des paires ( $e^-/h^+$ ) et de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur, pour que la photocatalyse soit efficace, il faut qu'éviter ; ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergies intermédiaires irrégularités de structure ou molécules adsorbés.

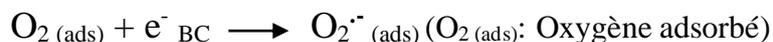
Le mécanisme de photodégradation du bleu de méthylène sous la lumière UV est présenté comme suit :



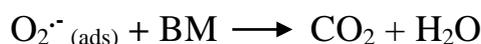
Formation de radicaux hydroxydes ( $\text{OH}\cdot$ ) par les trous photogénérés



Formation du radical anionique superoxyde ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ )



Réaction redox d'un polluant organique (bleu de méthylène BM)



La dégradation de la molécule de colorant se fait par attaques successives des radicaux actifs jusqu'à la production de  $\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{CO}_2$  et de molécules plus simples [10].

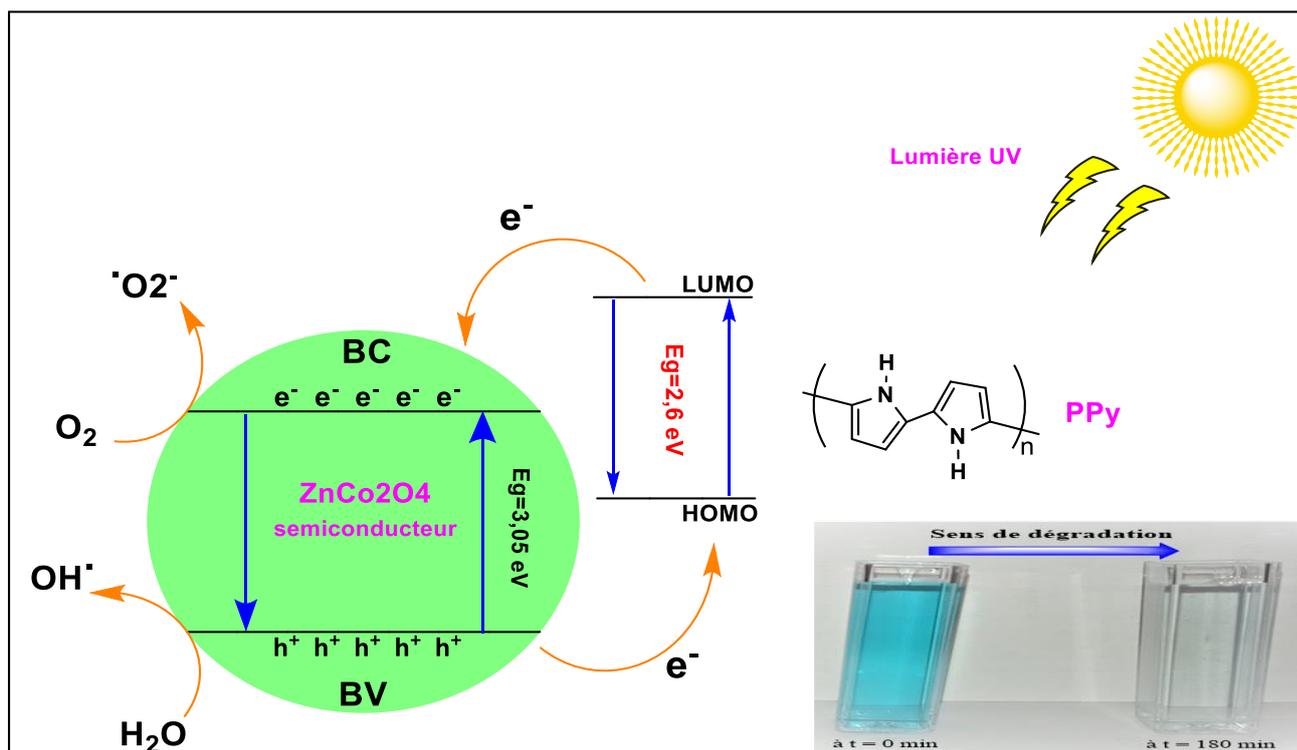


Figure V.2. Représentation schématique du mécanisme d'activation possible des composites à base de PPy et de  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ .

## 4 Matériels et méthodes analytiques

Les mesures de l'absorbance ont été effectuées au niveau du laboratoire de génie physique à l'université de Tiaret à l'aide d'un spectrophotomètre de type SHIMADZU 1650 UV/Visible.

### 4.1 Spectre d'absorption de Bleu de Méthylène (BM)

Pensez à l'expérience dont les résultats sont présentés à la figure V.3. L'absorbance d'une solution de bleu de méthylène a été mesurée dans la plage spectrale comprise entre 200 et 900 nm, et une longueur d'absorption maximale de 664 nm a été établie.

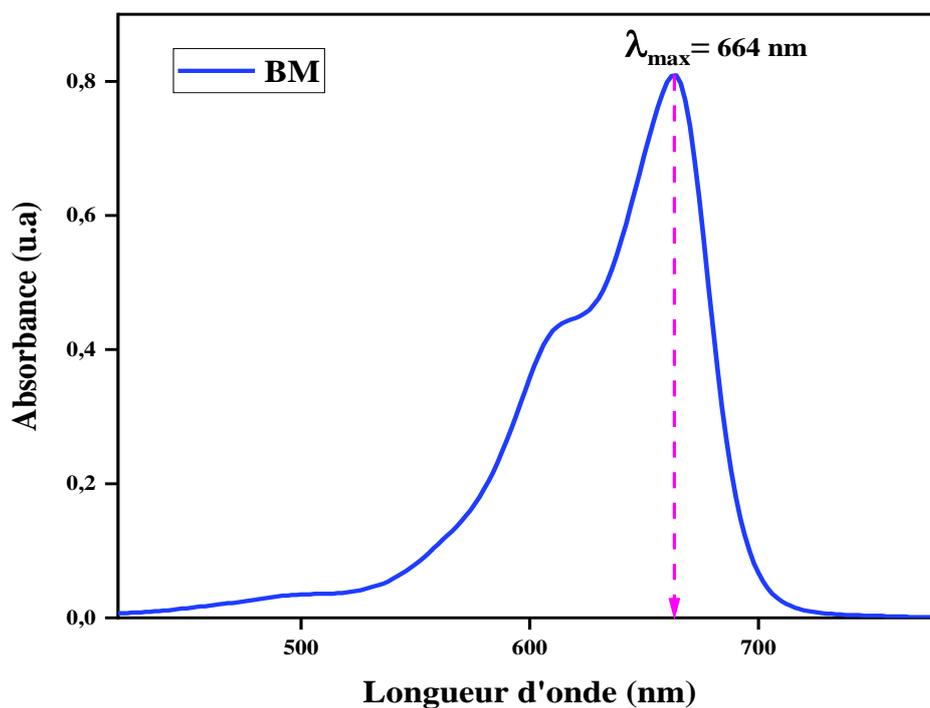


Figure V.3. Spectre d'absorption UV-Visible de BM

### 4.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage

Nous avons établi les valeurs d'absorbance correspondant aux différentes concentrations de la solution de colorant afin de tracer la courbe d'étalonnage du colorant bleu de méthylène. Nous avons utilisé une procédure qui consiste à créer d'abord une solution mère avec une concentration de 100 mg/L, puis à créer une série de solutions standard (filles) à partir de la solution mère par des dilutions séquentielles, avec des concentrations allant de 3 à 20 mg/L.

Ceux-ci sont ensuite examinés à l'aide d'un spectrophotomètre à une longueur d'onde maximale de 664 nm. Nous élaborons une courbe d'étalonnage qui suit la relation de Bér-Lambert et représente l'absorbance en fonction de la concentration en colorant ( $A=f(C)$ ). La courbe générée est linéaire ; les résultats expérimentaux présentés dans la figure V.4 montrent une connexion linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de corrélation plus élevé ( $R^2=0,99$ ).

La valeur haute de  $R^2$  de la courbe d'étalonnage observée peut considérer que le coefficient d'extinction molaire est constant sur la gamme de concentration étudiée. Ainsi, la concentration en bleu de méthylène sera déterminée avec une bonne précision.

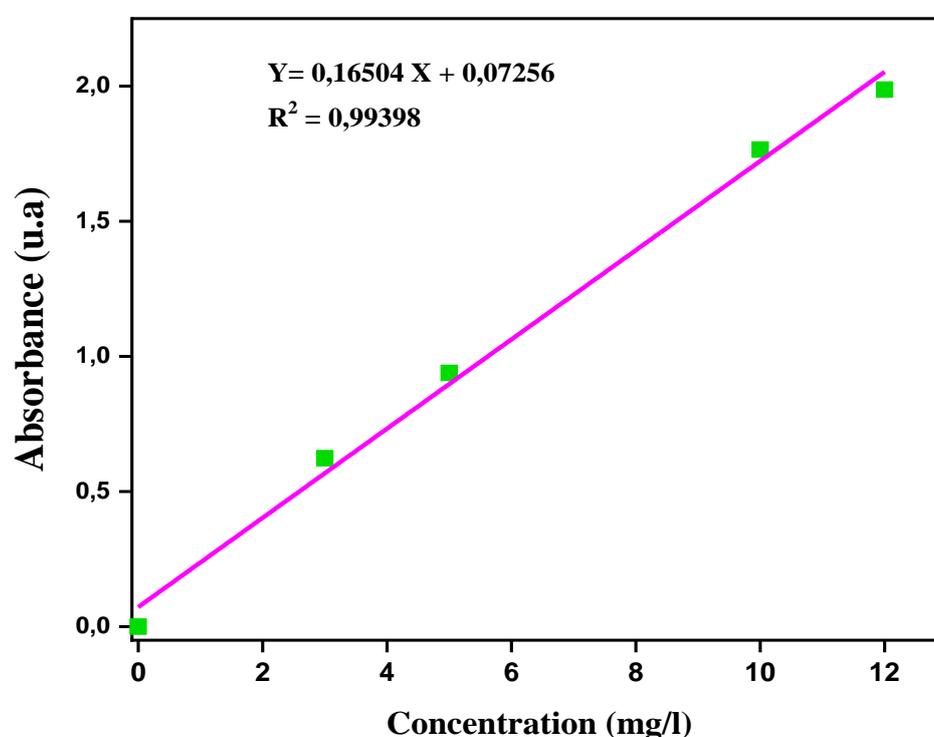


Figure V.4. Courbe d'étalonnage du colorant bleu de méthylène

### 4.3 Description du réacteur photocatalytique

Le montage du réacteur photocatalytique utilisé pour l'ensemble des expériences de dégradation en phase aqueuse du colorant bleu de méthylène est représenté sur la figure V.5.

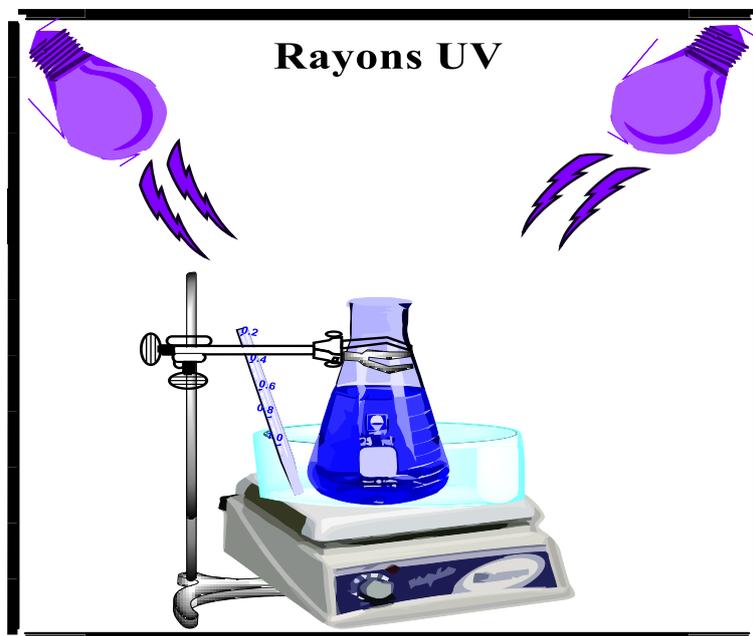


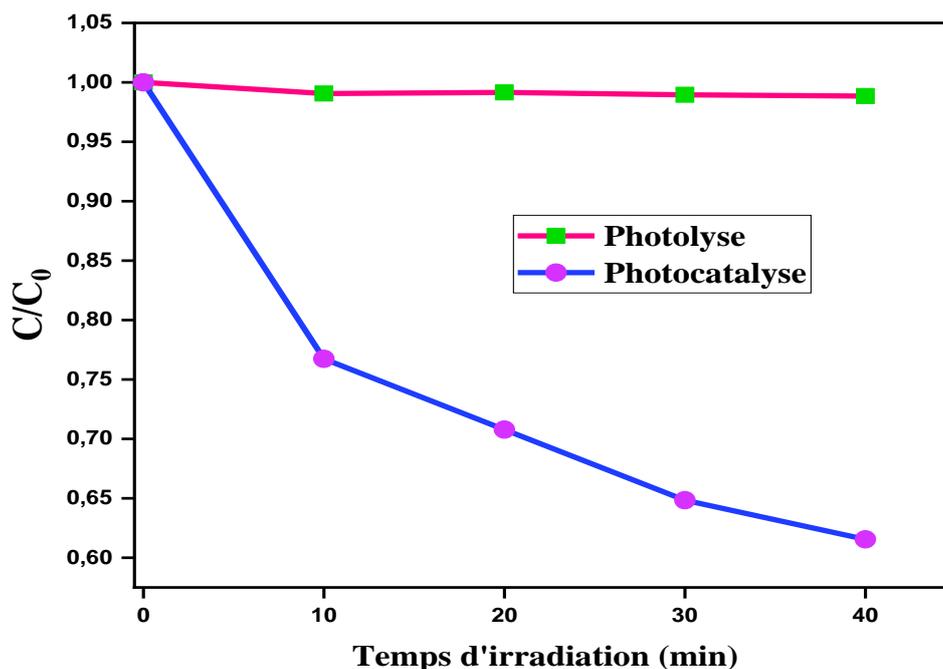
Figure V.5. Montage du dispositif de dégradation photocatalytique.

Ce montage est composé d'une source lumineuse (2 Lampes UV de type OMNILUX® de 25 W, de longueur d'onde  $\lambda = 368$  nm) chacune située à côté du réacteur en position fixe, et le temps d'irradiation était de 180 min. La température de fonctionnement a été fixée pendant l'expérience à 25°C dans un cristalliseur contenant de l'eau pour refroidissement.

Dans ce contexte, des tests ont été réalisés pour deux conditions différentes :

- ❖ Sous irradiation UV en l'absence du catalyseur (photolyse).
- ❖ Sous irradiation UV en présence du catalyseur (photocatalyse).

La Figure V.6 donne la variation de la concentration normalisée  $C/C_0$  du BM en fonction du temps d'irradiation  $t$ .



**Figure V.6.** Concentration normalisée  $C/C_0$  du BM en fonction du temps  $t$ , en l'absence du catalyseur (photolyse) et en présence du catalyseur (photocatalyse).

Dans l'exemple du test d'irradiation UV sans catalyseur (photolyse), comme on peut le voir sur cette figure, aucune dégradation du colorant (BM) n'est constatée pendant les 40 minutes d'irradiation. Dans le deuxième cas (photocatalyse), la teneur en BM diminue de façon rapide, lorsque le catalyseur est dissous dans la solution de BM et soumis à la lumière UV.

Le colorant est éliminé à environ 38,5 % pendant les 40 minutes d'irradiation. Cela démontre que le système fonctionne efficacement dans des conditions de photocatalyse pure.

## 5 L'effet des différents paramètres sur l'activité photocatalytique

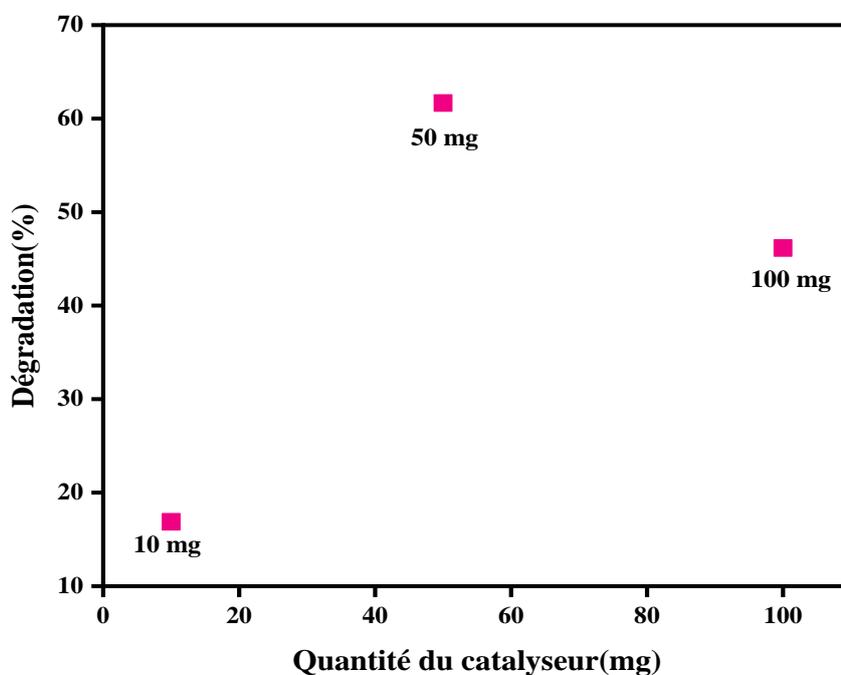
### 5.1 Effet de la quantité de catalyseur

Pour étudier l'effet de la quantité de catalyseur sur la dégradation du bleu de méthylène, la quantité du catalyseur  $ZnCo_2O_4$  a été variée de 10 mg, 50 mg, et 100 mg pendant le processus de photocatalyse. Il est observé dans la figure V.7 que le taux de dégradation photocatalytique a augmenté avec l'augmentation de la concentration du catalyseur jusqu'à 0,5 g/L.

Les résultats obtenus montrent que :

La meilleure dégradation est obtenue avec une concentration de  $ZnCo_2O_4$  égale à 0,5 g/L pendant 3h avec un rendement de 61,66 %. Plus  $[ZnCo_2O_4]$  augmente plus le rendement de dégradation diminue.

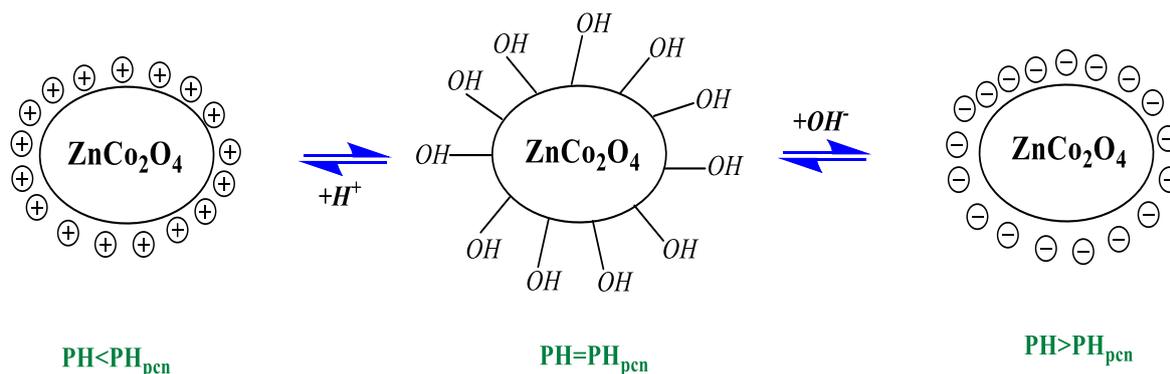
- Si  $[\text{ZnCo}_2\text{O}_4] > 0,5 \text{ g/L}$  : L'efficacité de la dégradation diminue à cause de l'excès en catalyseur qui va empêcher la pénétration des rayons UV.
- Si  $[\text{ZnCo}_2\text{O}_4] < 0,5 \text{ g/L}$  : la dégradation du colorant devient plus lente à cause de l'excès du colorant et la quantité du catalyseur ne suffit pas pour l'éliminer.



**Figure V.7.** L'effet de l'augmentation de la quantité de catalyseur sur le taux de dégradation maximale de BM.

### 5.2 Effet de PH

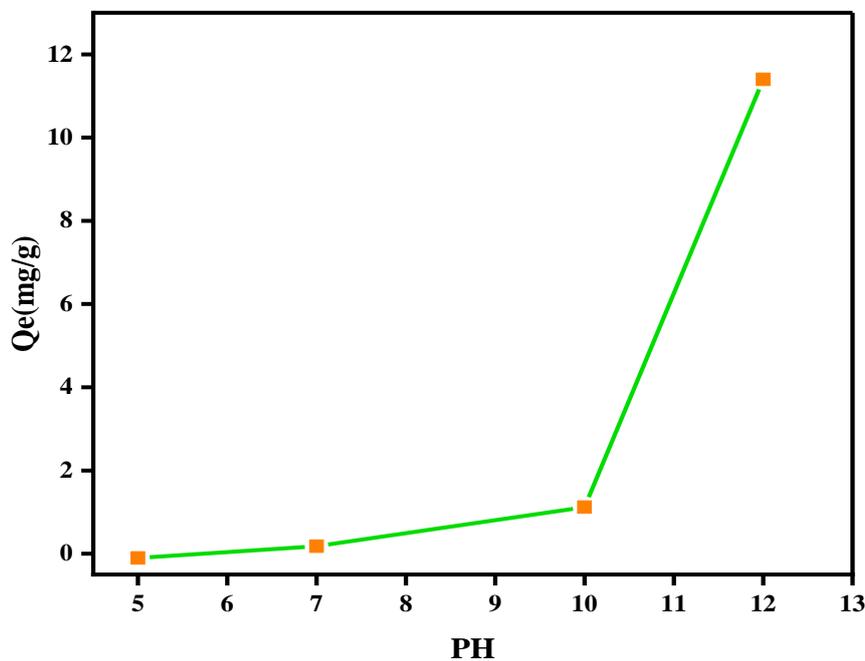
La valeur du pH de milieu est un paramètre plus important dans la photodégradation qui a lieu à la surface du photocatalyseur. Le point de charge nulle du  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  se situe à des valeurs de pH comprises entre 7 et 7,44. Par conséquent, à des valeurs de pH inférieure à 7,44, la surface du catalyseur est chargée positivement, tandis qu'à des valeurs de pH supérieures à 7,44 elle est chargée négativement [11].



**Figure V.8.** Modification de la charge de surface de ZCO en fonction du PH.

La valeur du pH a un effet significatif sur les propriétés d'adsorption-désorption à la surface du catalyseur. Les changements de pH peuvent donc influencer l'adsorption des molécules polluantes sur la surface du  $\text{ZnCO}_2\text{O}_4$ .

L'effet du pH initial sur la quantité adsorbée à l'équilibre du BM est présenté dans la Figure V.9, la quantité de bleu de méthylène adsorbé à l'équilibre ( $Q_e$ ) augmente avec l'augmentation de PH, Une dégradation maximale a été obtenue à pH 12. Par conséquent, nous avons décidé d'une valeur moyenne de PH de 10.



**Figure V.9.** L'effet du pH initial sur la quantité adsorbée  $Q_e$  du BM à l'équilibre.

### 5.2.1 Le PH de point de charge nulle ( $\text{PH}_{\text{pcn}}$ )

Le  $\text{PH}_{\text{pcn}}$  ou pH du point de charge nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface de l'adsorbant est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption. Cette technique consiste à ajouter du  $\text{HNO}_3$  (0,1N) ou du  $\text{NaOH}$  (0,1N) dans une série d'erlenmeyers de 50 ml de  $\text{NaCl}$  (0,01 M) à différentes valeurs de pH initiales allant de 2 à 12. Cette opération est réalisée à température ambiante. Chaque erlenmeyer reçoit 0,1 g d'adsorbant et est agité pendant 24 heures et les valeurs de pH finales sont enregistrées. On trace le graphe  $\text{PH}_f = f(\text{PH}_i)$ , l'intersection de la courbe avec la droite  $x=y$  donne le  $\text{PH}_{\text{pcn}}$  du matériau.

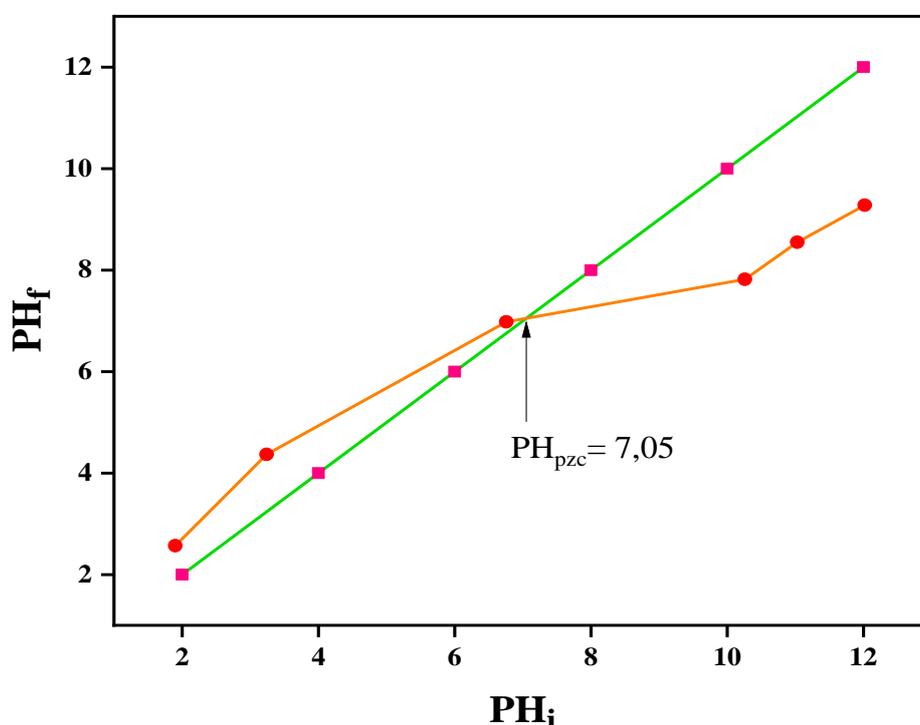


Figure V.10. Détermination du pH au point zéro charge de PPy/ZCO.

D'après le graphique ci-dessus, la valeur de  $\text{PH}_{\text{pcn}}$  est égale à 7,05, donc pour des valeurs de pH supérieures à cette valeur, la surface du solide est chargée négativement. Dans le cas contraire, la surface est chargée positivement.

### 5.3 Effet de temps

Le temps d'irradiation de la réaction a été varié de 0-180 min sous la source de lumière UV en chargeant 0.50 g/L de catalyseur ( $\text{ZnCO}_2\text{O}_4$ ) dans 100 ml de solution de bleu de méthylène (5mg/l). Avant l'irradiation le mélange réactionnel a été agité magnétiquement pendant 60 minutes dans l'obscurité pour atteindre l'équilibre d'adsorption-désorption entre la surface catalytique et le polluant.

Les résultats ont montré que l'efficacité de l'élimination de colorant BM augmente avec le temps, comme le montre la figure V.11. A partir de la figure, il est clair que le taux de dégradation augmente également et une dégradation maximale de 61,66 % a été obtenue dans un temps de 180 minutes. Ainsi, le temps optimal pour la dégradation a été choisi comme étant de 180 minutes.

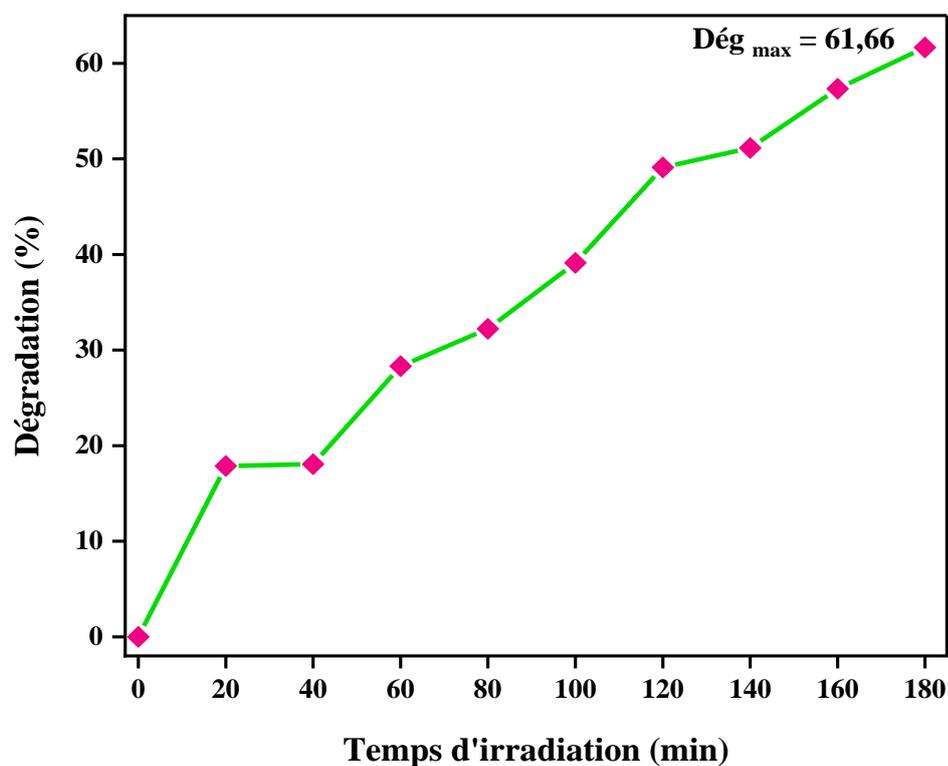


Figure V.11. Effet de temps d'irradiation sur la dégradation du BM [5mg/l].

#### 5.4 Effet des différents catalyseurs

D'après la figure ultérieure (Fig. V.14), il est clair que tous les catalyseurs préparés montrent une activité catalytique sous irradiation de lumière UV. On observe que l'activité photocatalytique augmente lorsque l'ajout de polymère conducteur dans le nanocomposite.

Les nanocomposites à base de polypyrrole présentent une activité supérieure à celle des nanoparticules de ZCO et SnO<sub>2</sub>. Cela peut être dû à la surface extrêmement petite du nanocomposite de polypyrrole par rapport à celle des oxydes métalliques. Fondamentalement, l'activité photocatalytique dépend des propriétés de surface et structurales du catalyseur telles que la composition cristalline, la surface, la distribution de la taille des particules, la porosité, la bande interdite.

La taille des particules est d'une importance primordiale en catalyse hétérogène, parce qu'elle est directement liée à l'efficacité d'un catalyseur à travers la définition de sa surface. Comme illustré sur la figure ci-dessous, le meilleur rendement de conversion du colorant BM (**R = 98,55%**) a été obtenu avec le matériau **PPy-ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>** pendant 180 min.

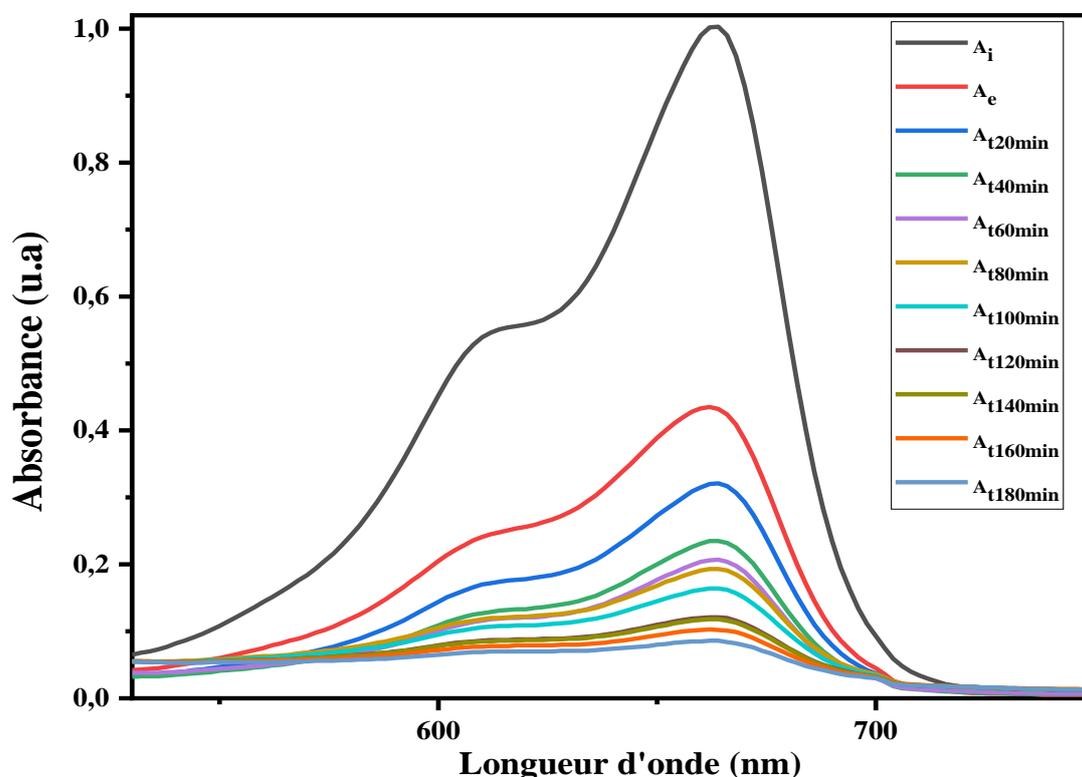


Figure V.12. Evolution spectrale du processus de dégradation du BM [5 mg/L] en présence de PPy-ZCO à [0,25 g/L], T ambiante, et PH=10.

## 6 Évaluation de l'activité des matériaux

Dans cette partie, l'activité photocatalytique des matériaux ZCO, SnO<sub>2</sub>, et PPy et des nanocomposites PPy-ZCO, PPy-SnO<sub>2</sub> a été étudiée.

Les photocatalyseurs ont été dispersés par agitation dans un volume de 100 ml de solution aqueuse de BM (5 mg/L). Avant chaque irradiation, les mélanges ont été remués pendant 15 min afin de disperser le catalyseur, et les suspensions ont été maintenues dans l'obscurité pendant 60 min afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption.

Pendant le test photocatalytique, 5 ml d'aliquote ont été prélevés, centrifugés et analysés par spectrophotomètre UV-1650PC (max = 664 nm).

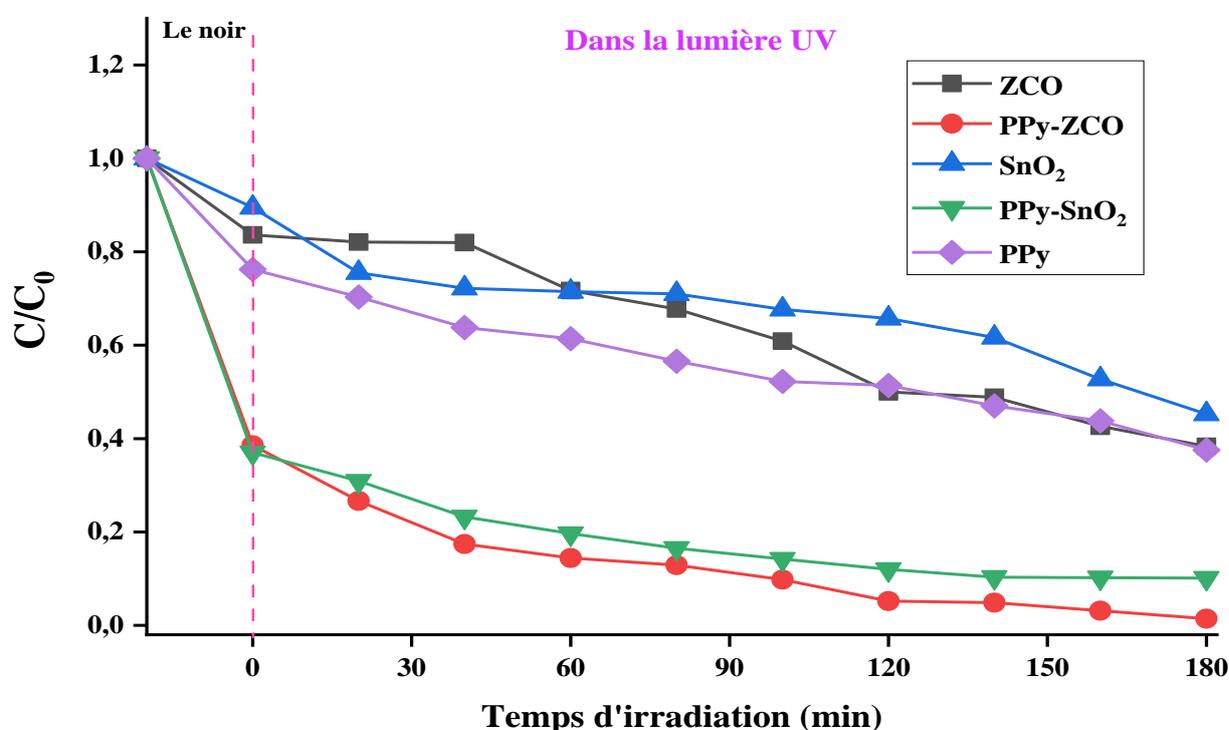


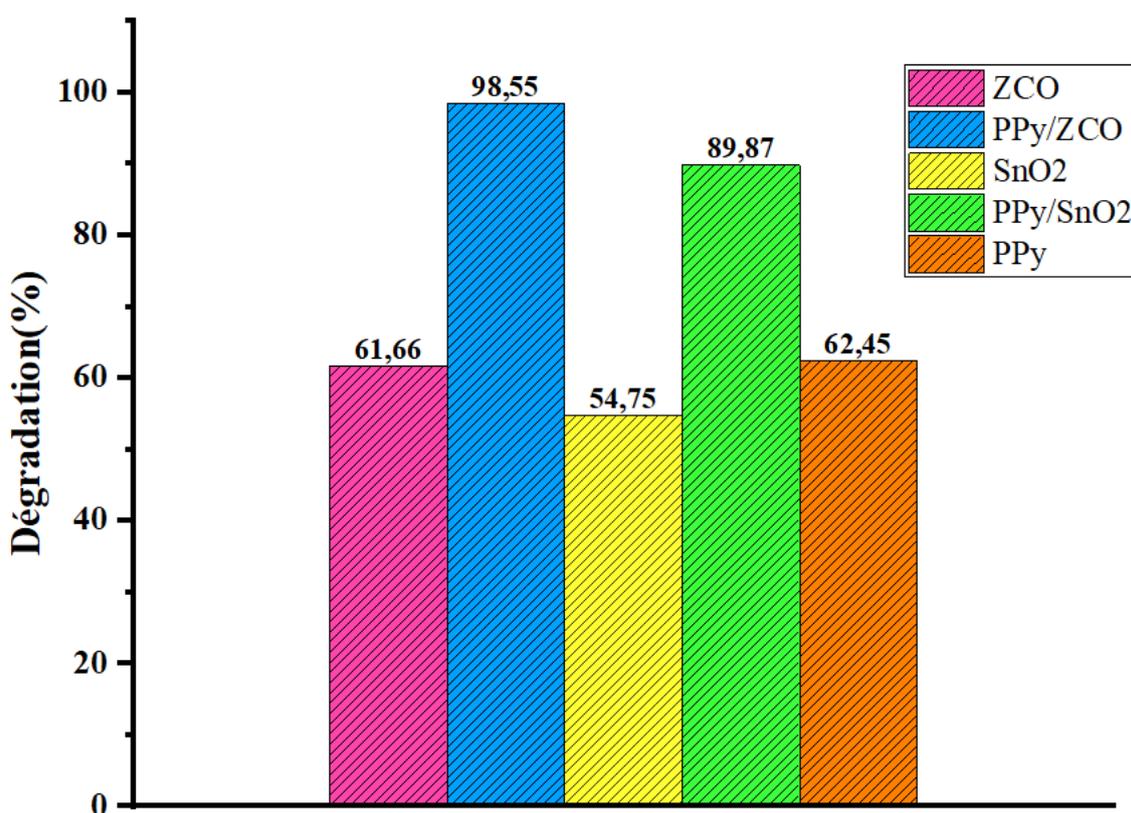
Figure V.13. Cinétiques de dégradation photocatalytique du BM ([BM]) = 5 mg/l) en présence de différents matériaux sous irradiation UV.

La figure V.13 montre la concentration relative de (BM), C/Co, en fonction du temps sous irradiation UV. Cette figure illustre comment le polluant est d'abord adsorbé sur les sites actifs des catalyseurs avant d'être dégradé photochimiquement.

La figure V.14 donne le pourcentage maximal de décoloration du BM en utilisant les photocatalyseurs ZCO, SnO<sub>2</sub>, PPy-ZCO, PPy-SnO<sub>2</sub>, et PPy. Le **PPy-ZCO** a montré une activité photocatalytique plus élevée.

Les efficacités de dégradation de **PPy-ZCO**, PPy-SnO<sub>2</sub>, PPy, ZCO, et SnO<sub>2</sub> sont d'ordre décroissant de **98,55%**, 89,87%, 62,45%, 61,66%, et 54,75% pour dégrader la solution de BM sous la lumière UV en 180 min.

En fin de compte, la performance du PPy est très affectée, et de façon positive, par la présence de ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à une valeur plus élevée que le SnO<sub>2</sub>



**Figure V.14.** Pourcentage de dégradation photocatalytique maximale de BM sur les différents photocatalyseurs.

La cinétique de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par les nanocomposite  $ZnCo_2O_4$ , PPy-  $ZnCo_2O_4$ ,  $SnO_2$ , PPy- $SnO_2$ , et PPy a été étudiée en solution aqueuse, dans des conditions optimisées.

Les résultats obtenus ont montré que la courbe  $\ln(C_0/C)$  en fonction du temps est linéaire, comme présenté dans la Figure V.15, ce qui confirme que la réaction suit une cinétique de premier ordre. Les constantes de vitesse apparente ont pu être obtenues par l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K_{app} \cdot t \quad (\text{Equation V.1})$$

Où  $C_0$  et  $C$  sont les concentrations de BM aux temps 0 et  $t$ , respectivement,  $t$  est le temps d'irradiation et  $K_{app}$  est la constante de vitesse apparente.

Le temps de demi-vie  $t_{1/2}$  est déterminé par l'équation suivante :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K_{app}} \quad (\text{Equation V.2})$$

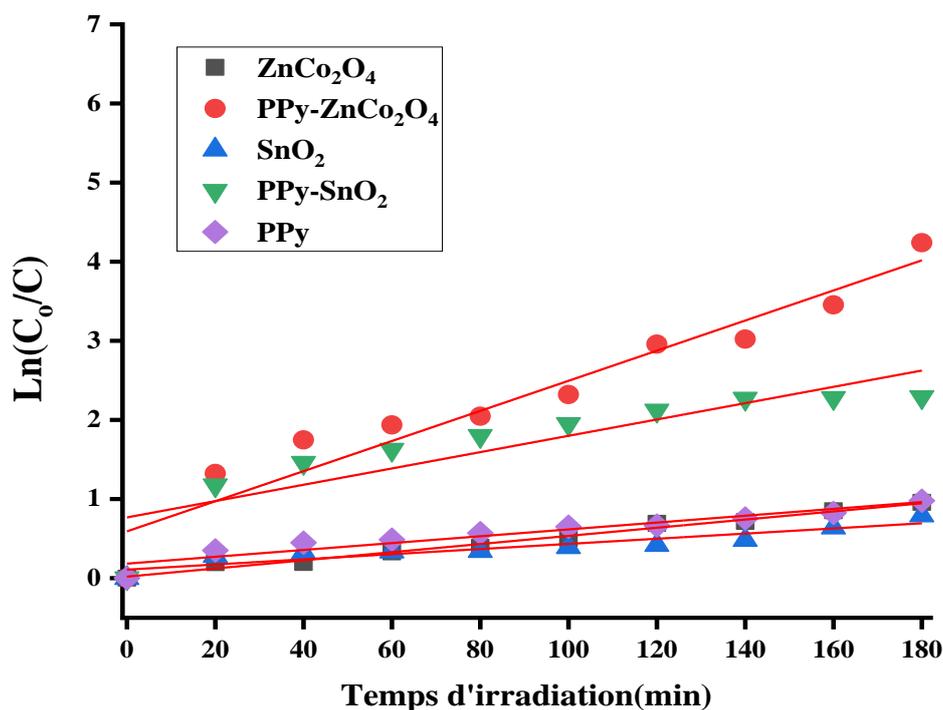


Figure V.15. La cinétique de la photodégradation de BM en présence de  $ZnCo_2O_4$ , PPy- $ZnCo_2O_4$ ,  $SnO_2$ , et PPy- $SnO_2$  nanocomposites à  $pH=10$ .

Les valeurs des constantes de vitesse apparentes  $K_{app}$ , des durées de demi-vie  $t_{1/2}$  et des coefficients de corrélation  $R^2$  sont reportées dans le tableau V.3, ce qui démontre un impact considérable et positif de l'ajout de  $ZnCo_2O_4$  sur la dégradation photocatalytique de BM en présence de PPy.

**Tableau V.3.** Les valeurs des  $K_{app}$ , les temps  $t_{1/2}$  et les coefficients  $R^2$  pour la dégradation photocatalytique de BM en présence des photocatalyseurs.

Photocatalyseurs	$K_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$
<b>ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	5.15E-03	134.59	0.98
<b>SnO<sub>2</sub></b>	3.25E-03	213.27	0.86
<b>PPy- ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>1.903E-02</b>	<b>36.42</b>	<b>0.93</b>
<b>PPy- SnO<sub>2</sub></b>	1.031E-02	67.23	0.81
<b>PPy</b>	4,32E-03	160,45	0,91

L'analyse du tableau V.3 illustre ce qui suit :

Les photocatalyseurs synthétisés ont des propriétés photocatalytiques variables pour la dégradation du bleu de méthylène à une concentration de 5 mg/l.

Les constantes de vitesse apparentes augmentent avec l'addition des charges inorganiques ( $ZnCo_2O_4$  et  $SnO_2$ ) dans la phase de PPy.

Les valeurs de la constante de vitesse apparente  $K_{app}$  et du temps de demi-vie  $t_{1/2}$  pour le matériau **PPy-  $ZnCo_2O_4$**  montre une bonne activité photocatalytique, elles sont égales à  $1,903 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  et 36,42 min respectivement.

Les valeurs des coefficients de corrélation  $R^2$  des lignes (Figure V.15), comprises entre 0,81 et 0,98, indiquent et confirment que la dégradation photocatalytique du BM peut être décrite par un modèle cinétique d'ordre 1.

## 7 Isotherme d'adsorption de colorant bleu de méthylène

Rappelons que l'isotherme d'adsorption est une propriété reflétant l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbé à une température spécifique et en solution aqueuse. Elle est importante pour la conception des systèmes d'adsorption. Les isothermes d'adsorption sont cruciales pour le calcul des capacités maximales et la classification des différents types d'adsorption.

Des études d'adsorption ont été réalisées avec 0,025g d'adsorbant introduit dans 50 ml de solution de bleu de méthylène à différentes concentrations initiales dans la gamme 4-20 mg/L.

Le pH des solutions a été ajusté à pH=10, en utilisant des solutions de l'hydroxyde de sodium (1 mol/L). Les expériences d'adsorption de BM sur les matériaux ont été réalisées à une durée de 1h d'agitation dans l'obscurité afin d'atteindre l'équilibre adsorption-désorption. Après filtration sur filtre à seringue, les concentrations résiduelles à l'équilibre de BM ont été déterminées par spectrophotomètre à 664 nm (SHIMADZU UV 1650 PC). Les résultats sont représentés sur la figure V.16.

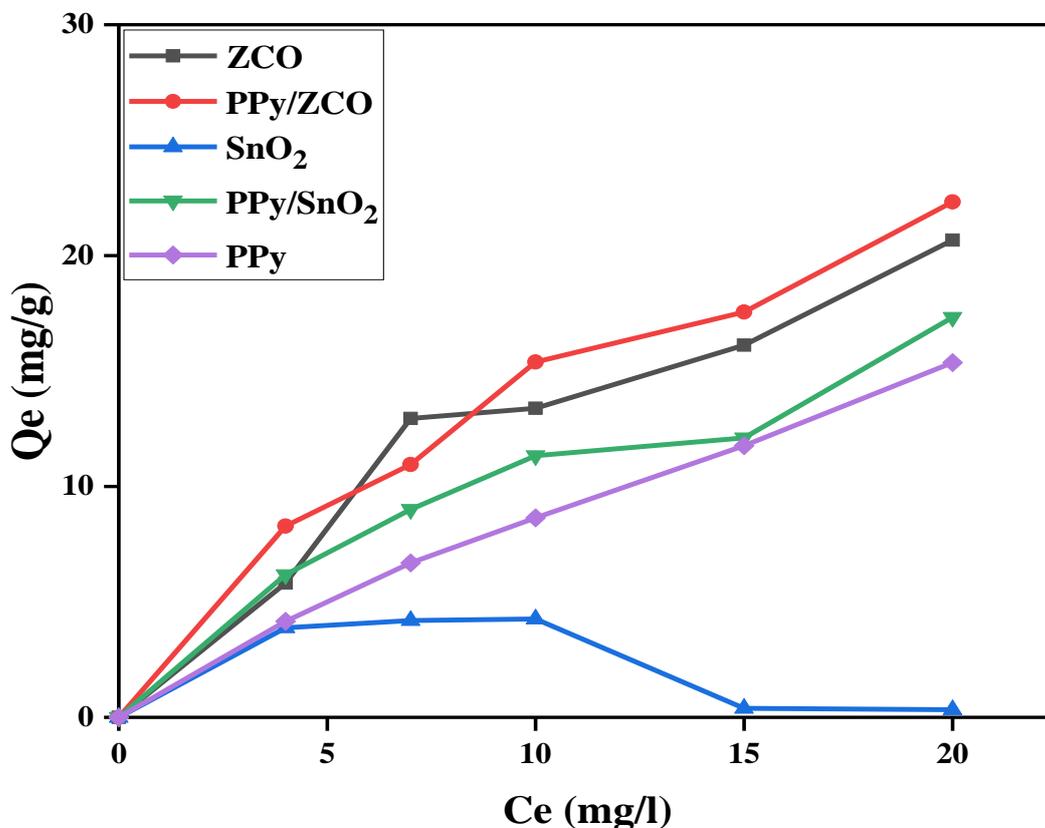


Figure V.16. Isotherme d'adsorption de colorant de BM sur les matériaux étudiés.

## 7.1 Modélisation des isothermes d'adsorption

Quelques modèles d'adsorption sont présentés ci-dessous : Modèle de Langmuir et de Freundlich. L'étude des isothermes est réalisée pour comprendre le phénomène d'adsorption de BM sur les catalyseurs (ZCO, PPy/ZCO, SnO<sub>2</sub>, PPy/SnO<sub>2</sub>, et PPy). Ces isothermes sont déterminés à une température ambiante et sous les conditions opératoires optimisées.

### 7.1.1 Application de modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est un modèle couramment utilisé pour les études d'adsorption qui utilisent des adsorbants à surface homogène. Il suppose l'existence d'une couverture monocouche de l'adsorbat à la surface de l'adsorbant ; par conséquent, l'adsorbant a une capacité maximale pour l'adsorbat ; et une fois la saturation atteinte, il n'y aura plus d'adsorption [12].

L'équation V.3 et l'équation V.4 décrivent le modèle isothermique de Langmuir où  $K_L$  (L/mg) est la constante de Langmuir et  $q_m$  (mg/g) est la capacité d'adsorption maximale/saturation. Les figures V.17, 18, et 19 montrent les données ajustées au modèle isothermique de Langmuir à l'aide de ces deux équations.

$$Q_e = \frac{K_L \cdot C_e \cdot Q_m}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{Equation V.3})$$

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} C_e + \frac{1}{K_L \cdot Q_m} \quad (\text{Equation V.4})$$

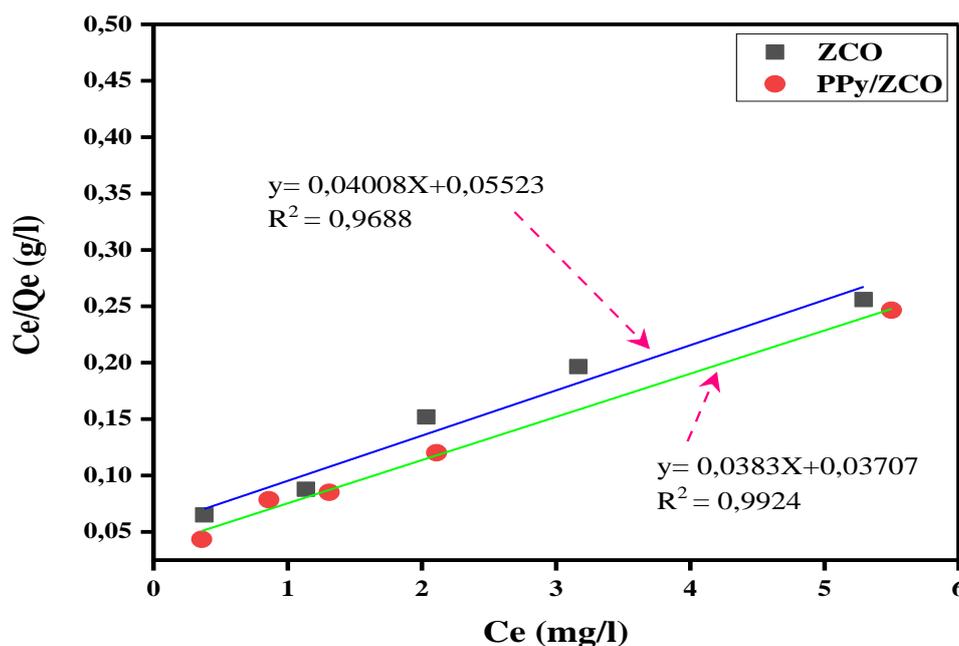


Figure V.17. L'ajustement du modèle isotherme de Langmuir pour le ZCO, et PPy/ZCO.

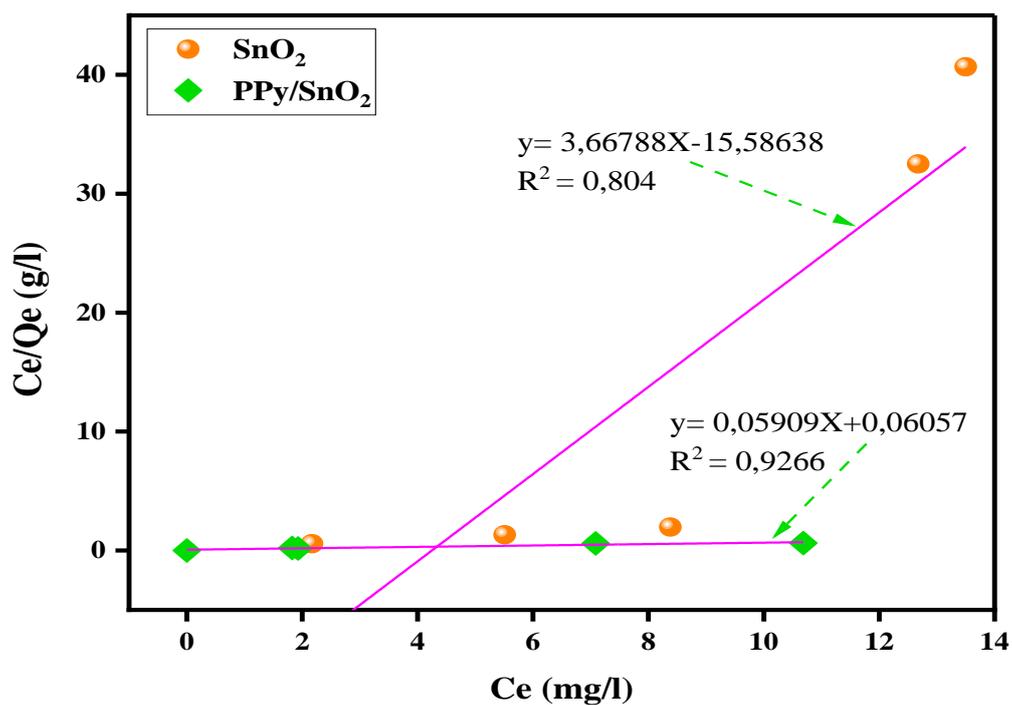


Figure V.18. L'ajustement du modèle isotherme de Langmuir pour le SnO<sub>2</sub>, et PPy/SnO<sub>2</sub>.

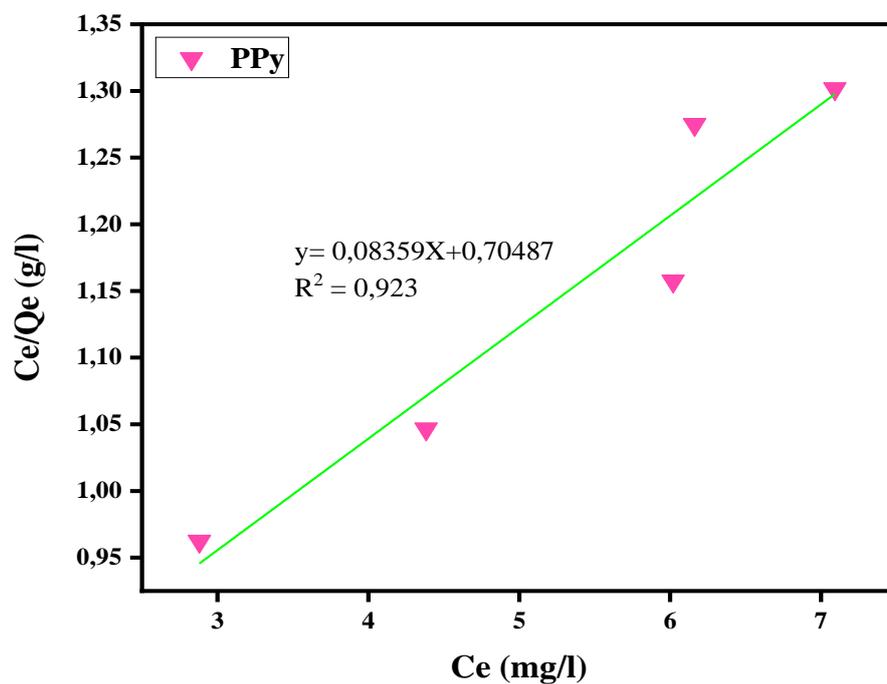


Figure V.19. L'ajustement du modèle isotherme de Langmuir pour le PPy.

D'après le paramètre d'équilibre  $R_L$ , défini comme suit

$$R_L = 1/(1 + K_L \cdot C_0) \quad (\text{Equation V.5})$$

Si on trouve  $0 < R_L < 1$ , donc il apparaît, à travers ces résultats, que l'isotherme de Langmuir est favorable pour le colorant bleu de méthylène.

Les résultats déterminés par la modélisation linéaire de Langmuir sont présentés dans le tableau V.4.

**Tableau V.4.** Paramètres d'isotherme d'adsorption de Langmuir du BM sur les matériaux ZCO, PPy/ZCO, SnO<sub>2</sub>, PPy/SnO<sub>2</sub>, et PPy.

Matériaux	Paramètres de Langmuir	Q <sub>m</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (L/mg)	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>
ZCO		24,95	0,7256	0,26	0,968
PPy/ZCO		<b>26,11</b>	<b>1,033</b>	<b>0,19</b>	<b>0,99</b>
SnO <sub>2</sub>		0,27	-0,23	17	0,80
PPy/SnO <sub>2</sub>		16,92	0,975	0,20	0,926
PPy		11,96	0,118	0,67	0,923

D'après ces résultats ont été très bien ajustées avec  $R^2 = 0.99$  et l'ajustement donne  $Q_m$  de 26,11 mg/g et  $K_L$  de 1,033 L/mg. La capacité d'adsorption maximale  $Q_m$  représente la saturation d'une molécule de BM sur la surface du **PPy/ZCO** à l'équilibre.

Une valeur  $K_L$  élevée dans ce cas indique la grande affinité des molécules de BM à s'adsorber sur la surface du **PPy/ZCO**, ce qui peut être confirmé par l'élimination efficace du BM dans l'expérience.

### 7.1.2 Application de modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est généralement utilisée pour les surfaces hétérogènes et suppose une sorption multicouche [13]. Les équations V.6 et V.7 décrivent le modèle isothermique de Freundlich.

Où  $1/n$  est le facteur d'hétérogénéité (c'est-à-dire l'intensité d'adsorption) et  $K_F$  est la constante de Freundlich (c'est-à-dire la capacité de l'adsorbant).

Les figures V.20, V.21, et V.22 montrent les données ajustées au modèle isotherme de Freundlich à l'aide de ces deux équations.

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Equation V.6})$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Equation V.7})$$

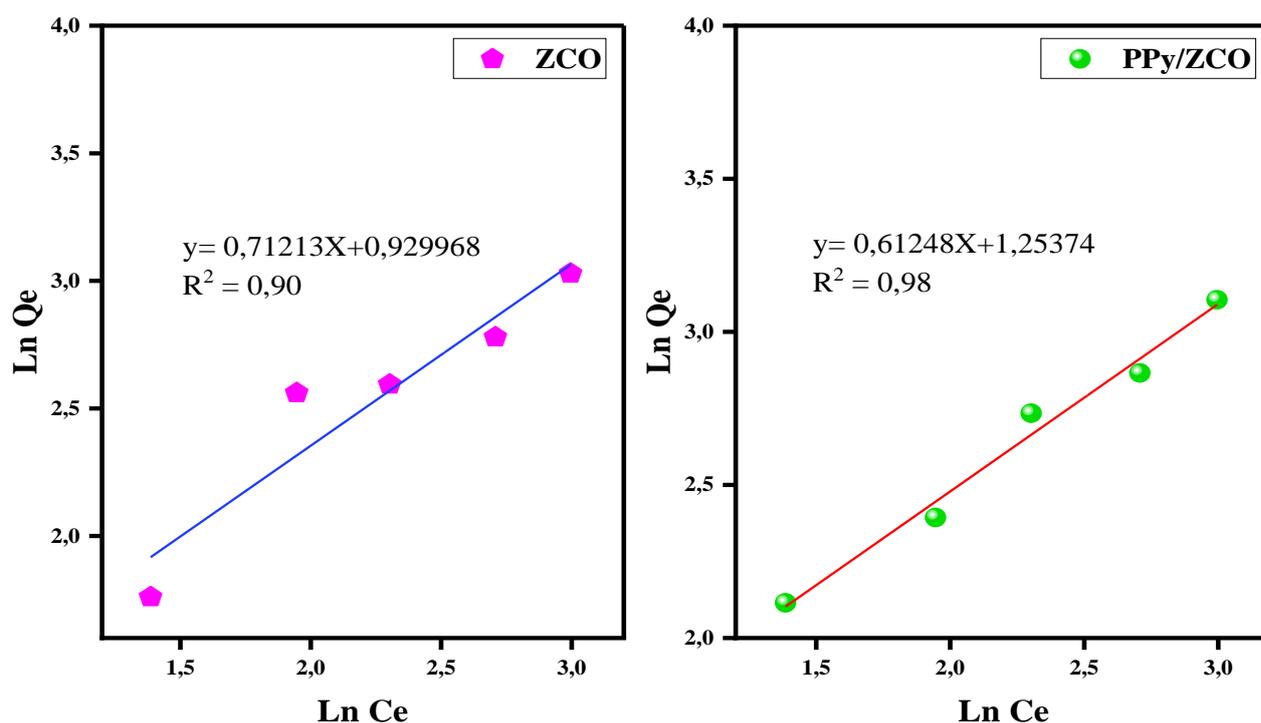


Figure V.20. L'ajustement du modèle isotherme de Freundlich pour le ZCO, et PPy/ZCO.

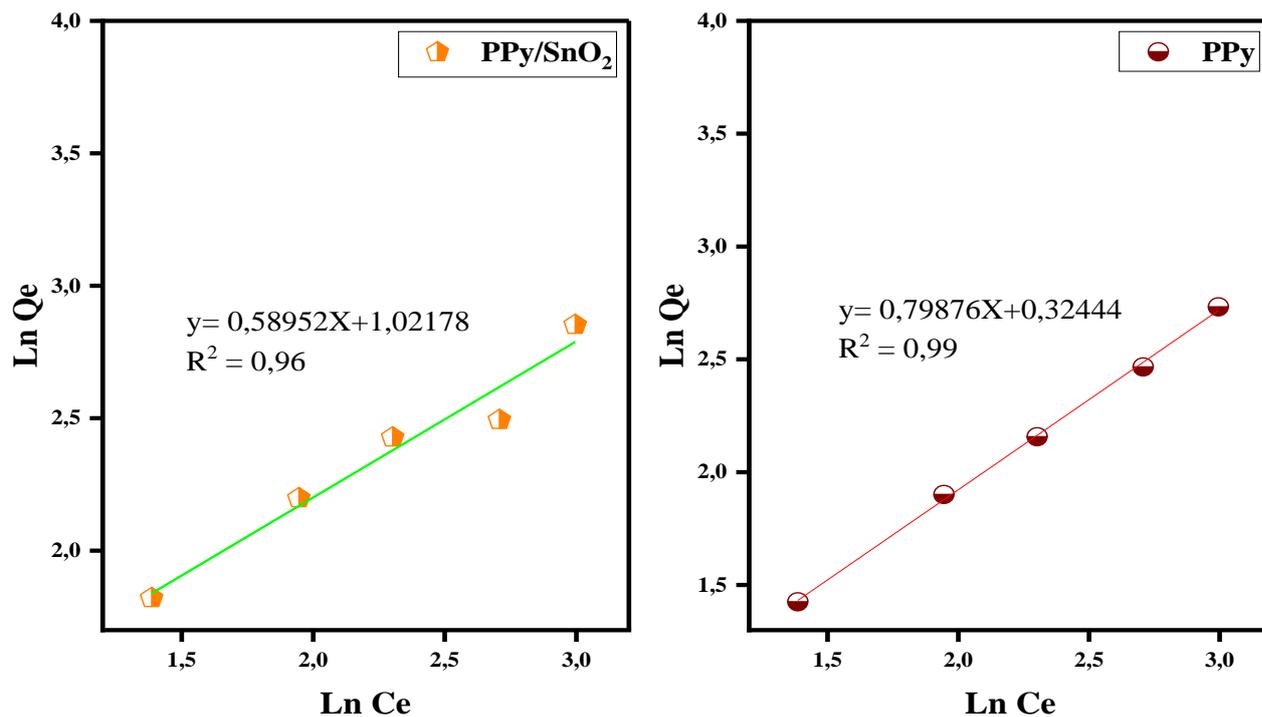


Figure V.21. L'ajustement du modèle isotherme de Freundlich pour le PPy/SnO<sub>2</sub>, et PPy.

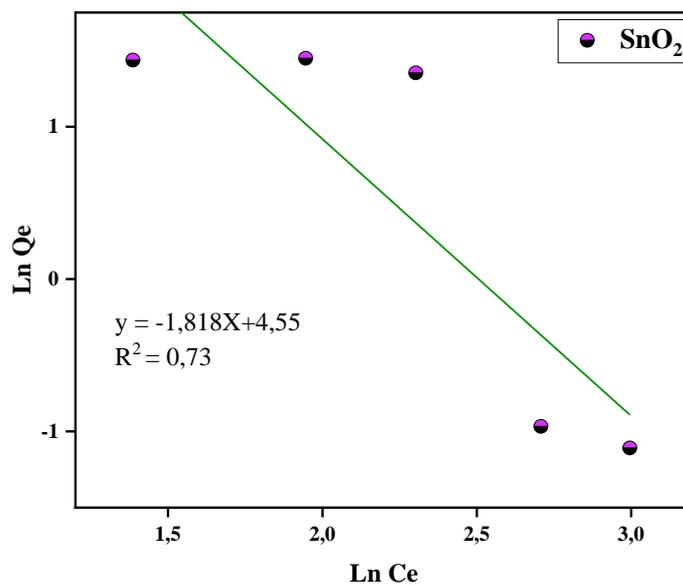


Figure V.22. L'ajustement du modèle isotherme de Freundlich pour le SnO<sub>2</sub>.

Les valeurs du paramètre d'intensité,  $1/n$ , indiquent la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité :

- ❖ Lorsque  $n=1$ , l'adsorption est linéaire, c'est à dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées.
- ❖ Lorsque  $1/n < 1$ , l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de

nouveaux sites d'adsorption apparaissent.

- ❖ Lorsque  $1/n > 1$ , l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue.

**Tableau V.5.** Paramètres d'isotherme d'adsorption de Freundlich du BM sur les matériaux ZCO, PPy/ZCO, PPy/SnO<sub>2</sub>, et PPy.

Matériaux	Paramètres de Freundlich	1/n	n	K <sub>F</sub> (l/g)	R <sup>2</sup>
ZCO		0,712	1,40	2,53	0,90
PPy/ZCO		<b>0,612</b>	<b>1,63</b>	<b>3,50</b>	<b>0,98</b>
PPy/SnO <sub>2</sub>		0,589	1,69	2,78	0,96
PPy		0,798	1,25	1,38	0,99
SnO <sub>2</sub>		-1,818	-0,55	94,63	0,73

Les résultats ont été bien ajustés avec  $R^2 = 0,98$  et l'ajustement donne une valeur  $1/n$  de 0,61 ( $n = 1,63$ ) et une valeur  $K_F$  de 3,50 (L/g).  $1/n$  indique la distribution relative des sites énergétiques ; plus le  $1/n$  est élevé, plus l'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant est grande, et plus les sites adsorbants seront hétérogènes.

En outre, lorsque  $n > 1$ , l'adsorption est un processus physique, et lorsque  $n < 1$ , l'adsorption est un processus chimique [14].

Dans ce cas, l'adsorption est considérée comme physique. La valeur élevée de  $K_F$  obtenue ici peut confirmer l'élimination efficace du BM par le **PPy/ZCO** dans l'expérience.

A partir de ces résultats, on remarque bien que l'adsorption du bleu de méthylène sur les matériaux synthétisés est appliquée à la fois de l'isotherme de Langmuir et à la loi de Freundlich qui ont le même coefficient de corrélation.

## 8 Références bibliographiques

- [1] L. BEN AMOR and A. NASRI, "Elimination des polluants organiques sur la vermiculite modifiée." Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila, 2018.
- [2] M. Fomina and G. M. Gadd, "Biosorption: current perspectives on concept, definition and application," *Bioresour. Technol.*, vol. 160, pp. 3–14, 2014.
- [3] T. Rager, A. Geoffroy, R. Hilfiker, and J. M. D. Storey, "The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 22, pp. 8074–8082, 2012.
- [4] F. Huang, L. Chen, H. Wang, and Z. Yan, "Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma," *Chem. Eng. J.*, vol. 162, no. 1, pp. 250–256, 2010.
- [5] K. Dutta, S. Mukhopadhyay, S. Bhattacharjee, and B. Chaudhuri, "Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction," *J. Hazard. Mater.*, vol. 84, no. 1, pp. 57–71, 2001.
- [6] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, and A. Ahmad, "Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 177, no. 1–3, pp. 70–80, 2010.
- [7] F. Z. Saidi, "Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée," *Mémoire magister, Univ. Abou Bakr Belkaid Tlemcen*, 2013.
- [8] A. Kumar *et al.*, "ZnSe-WO<sub>3</sub> nano-hetero-assembly stacked on Gum ghatti for photo-degradative removal of Bisphenol A: Symbiose of adsorption and photocatalysis," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 104, pp. 1172–1184, 2017.
- [9] P. Chowdhury, S. Nag, and A. K. Ray, "Degradation of phenolic compounds through UV and visible-light-driven photocatalysis: technical and economic aspects," *Phenolic Compd. Sources, Importance Appl.*, vol. 16, pp. 395–417, 2017.
- [10] X. Wang, S. Han, Q. Zhang, N. Zhang, and D. Zhao, "Photocatalytic oxidation degradation mechanism study of methylene blue dye waste water with GR/iTO<sub>2</sub>," in *MATEC Web of Conferences*, 2018, vol. 238, p. 3006.
- [11] G. Rekhila, A. Saidani, F. Hocine, S. Hariz, and M. Trari, "Characterization of the hetero-system ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnO prepared by sol gel: application to the degradation of Ponceau 4R under solar light," *Appl. Phys. A*, vol. 126, no. 8, pp. 1–8, 2020.
- [12] Y. C. Wong, Y. S. Szeto, W. H. Cheung, and G. McKay, "Pseudo-first-order kinetic studies of the sorption of acid dyes onto chitosan," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 92, no. 3, pp. 1633–1645, 2004.

- [13] A. de Sá, A. S. Abreu, I. Moura, and A. V. Machado, “Polymeric materials for metal sorption from hydric resources,” in *Water purification*, Elsevier, 2017, pp. 289–322.
- [14] E. Ajenifuja, J. A. Ajao, and E. O. B. Ajayi, “Adsorption isotherm studies of Cu (II) and Co (II) in high concentration aqueous solutions on photocatalytically modified diatomaceous ceramic adsorbents,” *Appl. Water Sci.*, vol. 7, no. 7, pp. 3793–3801, 2017.

---

# *C*ONCLUSIONS GENERALES

---

### Conclusions générales

Les principaux objectifs de la recherche discutée dans cette thèse étaient de créer des composites avec des matrices de pyrrole et/ou de N-méthyl pyrrole. Nous avons utilisé la polymérisation chimique oxydative de chacun de ces monomères (pyrrole, N-méthyl pyrrole) dans deux types différents de nanoparticules activées par HCl ( $ZnCo_2O_4$ ,  $SnO_2$ ) et modifié un certain nombre de facteurs, notamment la nature de la matrice et de nanoparticule.

Les recherches effectuées dans de cette thèse étaient multiples et ont été réparties dans les catégories suivantes :

- ❖ Le procédé de synthèse des composés à base de pyrrole et/ou N-Méthyl pyrrole est la polymérisation chimique en utilisant le persulfate d'ammonium comme oxydant.
- ❖ La cobaltite de zinc ( $ZnCo_2O_4$ ) est synthétisée par la méthode sol-gel.
- ❖ La synthèse in-situ oxydative chimique de matériaux hybrides à base de polypyrrole, de poly(N-Méthyl pyrrole) et de poly(pyrrole-co-N-Méthyl pyrrole) en utilisant  $ZnCo_2O_4$  et  $SnO_2$  comme renforts inorganiques.

D'après les résultats de caractérisation des polymères  $\pi$ -conjugués, des squelettes macromoléculaires fonctionnels (polymères semi-conducteurs) avec alternance de liaisons simples et doubles ont été formés. Ces conclusions sont soutenues par les résultats de l'analyse IRTF, UV-vis, MEB, et ATG. Les matériaux synthétisés sont optiquement actifs, ce qui signifie qu'ils peuvent être appliqués à la photocatalyse.

Les études de la structure et de morphologie ont confirmé la production des produits requis, tous les systèmes préparés montrent un schéma DRX correspondant à la structure cubique spinelle de ZCO et à la structure rutile tétragonale de  $SnO_2$ , ce qui indique qu'il n'y a pas de changement de phase même après la modification du polymère. Il est donc possible de déduire que l'oxyde est étalé sur la surface du polymère.

Les résultats IRTF ont été expliqué qu'il y a une corrélation élevée entre le polymère conducteur et le renforcement inorganique, l'existence des pics caractéristiques de matrices PPy, PNMPy et des charges (ZCO et  $SnO_2$ ).

Les images MEB montrent la morphologie du composite, les nanoparticules de  $ZnCo_2O_4$  sont dispersées de manière homogène dans le polymère, le résultat EDX a confirmé la formation du matériau hybride.

Les spectres UV-visible des nanocomposites révèlent un déplacement de la longueur d'onde maximale, de 336 nm à 408 nm. Ceci est dû à la présence de nombreuses liaisons multiples et de doublets non liants, qui favorisent généralement une absorption efficace dans l'UV-Visible. En outre, la conjugaison des électrons du système  $\pi$  conduit à une réduction des niveaux  $\pi$  et  $\pi^*$ .

La stabilité thermique est accrue grâce à l'ajout de particules de  $\text{SnO}_2$  à la matrice copolymère (PPy-co-PNMPy).

Nous avons s'intéressé d'évaluer l'activité photocatalytique pour l'élimination du bleu de méthylène (BM), un polluant organique modèle, sous irradiation UV.

- ❖ L'étude des différents effets sur la dégradation de BM [5 mg/l], le temps optimal pour un dégradation maximal de **61,66 %** a été choisi comme étant de **180 minutes**, la meilleure dégradation est obtenue avec une concentration de  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  égale à 0,5 g/L, nous avons choisi un pH de 10 comme moyenne car une adsorption a été observée à ce pH.
- ❖ Selon les résultats de l'évaluation photocatalytique, une dégradation maximale de BM qui est égale à 98,55% est enregistré pour le **PPy/ZCO**, les valeurs de  $K_{app}$  et du  $t_{1/2}$  pour le **PPy-ZCO**, qui sont équivalentes à  **$1,903 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$**  et **36,42 min**, respectivement, montrent une très bonne activité photocatalytique.
- ❖ D'après ces résultats obtenus, le PPy/ZCO a des propriétés catalytiques plus élevé que celui du  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  pur. Cela montre que la combinaison de polypyrrole pure avec le ZCO améliore l'activité photocatalytique.
- ❖ L'adsorption du bleu de méthylène sur le PPy/ZCO a montré que son stockage est rapide. La taille des particules joue un rôle très important. Plus la taille est fine, plus elle adsorbe.
- ❖ Les résultats de l'adsorption parvenus révèlent bien que la capacité d'adsorption maximale ( $Q_m$ ) du BM, et la capacité de l'adsorbant ( $K_F$ ) sur le nanocomposite **PPy/ZCO** sont clairement supérieure que celle des autres catalyseurs qui sont égal à **26,11 mg/g, 3,5 l/g** respectivement.

L'adsorption du bleu de méthylène sur les matériaux synthésés est appliquée à la fois à l'isotherme de Langmuir et à la loi de Freundlich qui ont le même coefficient de corrélation.

## **Perspectives**

De nos jours, les problèmes de pollution environnementale nécessitent de nouvelles technologies pour la dépollution de l'air, de l'eau et du sol, ainsi que pour la production d'énergie de manière durable ; à cet égard, les nanomatériaux semi-conducteurs présentent un grand intérêt en raison de leurs applications. Le plus grand nombre d'études liées aux semi-conducteurs dopés correspond à la dégradation de composés polluants par catalyse hétérogène. Cependant, on assiste à un essor des applications de ces matériaux dans d'autres domaines tels que la fabrication de cellules solaires, les capteurs de gaz, les stratégies de conversion d'énergie alternative par la production photoélectrochimique de carburants chimiques ou les piles à hydrogène durables, ou les stratégies de stockage d'énergie, telles que les batteries et les supercondensateurs, l'électronique portable, l'électronique transparente et les dispositifs nanoélectroniques tels que les transistors, les écrans électrochromiques et les diodes électroluminescentes.

## Résumé

Cette thèse est consacrée à la synthèse, la caractérisation et l'étude des propriétés photocatalytiques de matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de polypyrrole (PPy) et de poly(N-méthyl pyrrole) (PNMPy) avec des nanoparticules de cobaltite de zinc ( $ZnCo_2O_4$ ) et d'oxyde d'étain ( $SnO_2$ ) applicables à la dégradation de polluants organiques (Bleu de Méthylène) sous l'irradiation ultraviolette. La croissance directe des polymères à la surface des nanoparticules a permis d'obtenir des matériaux nanocomposites qui diffèrent du simple mélange mécanique par une distribution plus uniforme du polymère et une interaction plus forte entre les composants sources.

L'objectif de la recherche est d'indiquer les caractéristiques de formation et les propriétés des matériaux composites à base de polymères conducteurs et de nanoparticules d'oxyde métallique qui fonctionnent bien dans le processus de photocatalyse.

Les méthodes de recherche comprennent les techniques analytiques suivantes : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie UV-Visible, thermogravimétrie ATG, microscopie électronique à balayage (MEB), microanalyse à énergie dispersive (EDX), évaluation de l'activité photocatalytique et l'élimination de la toxicité de bleu de méthylène par les catalyseurs sous l'irradiation ultraviolette.

**Mots-clés** : hétérocycles conjugués, Nanocomposite, Nanoparticule, Nanomatériaux, Aminophénol, Polymère conducteur.

## المخلص

تخصص هذه الأطروحة لتوليف وتوصيف ودراسة خصائص التصوير الضوئي للمواد الهجينة المستندة للبولي بيرول والبولي ميثيل بيرول مع كوبالتيت الزنك النانوية و أكسيد القصدير التي تعمل على تحليل الملوثات العضوية. أدى النمو المباشر للبوليمرات على سطح الجسيمات النانوية إلى وجود مواد نانوية تختلف عن الخلط الميكانيكي البسيط بتوزيع أكثر اتساقاً للبوليمر وتفاعل أقوى بين مكونات المصدر. الهدف من البحث هو بيان خصائص وخواص التشكيل للمواد المركبة النانوية البنية القائمة على البوليمرات الموصلة والأكسيد المعدني من الجسيمات النانوية التي تعمل بشكل جيد في عملية التحليل الضوئي. تشمل طرق البحث التقنيات التحليلية التالية: التحليل الطيفي للأشعة السينية، والتحليل الطيفي للأشعة فوق الحمراء، والتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية، والتحليل الحراري للأشعة، الماسح الضوئي للأشعة مع التحليل الدقيق للمكونات النانوية، تقييم النشاط التحفيزي الضوئي والقضاء على سمية الميثيلين الأزرق بواسطة المحفزات الضوئية تحت الإشعاع فوق البنفسجي. كلمات رئيسية: المركبات الحلقية غير المتجانسة ذات روابط مزدوجة مترافقة، مركبات نانوية، جسيمات نانوية، مواد نانوية، أمينوفينول، بوليمر موصل

## Abstract

This thesis is devoted to the synthesis, characterization and study of the photocatalytic properties of organic-inorganic hybrid materials based on polypyrrole (PPy) and poly(N-methyl pyrrole) (PNMPy) with zinc cobaltite ( $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ ) and tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ) nanoparticles applicable to the degradation of organic pollutants (Methylene Blue) under ultraviolet irradiation.

The direct growth of polymers on the surface of nanoparticles has resulted in nanocomposite materials that differ from simple mechanical mixing by a more uniform distribution of the polymer and a stronger interaction between the source components.

The objective of the research is to indicate the formation characteristics and properties of composite materials based on conducting polymers and metal oxide nanoparticles that work well in the photocatalysis process.

The research methods include the following analytical techniques: Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), UV-Visible spectroscopy, ATG thermogravimetry, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive microanalysis (EDX), evaluation of photocatalytic activity and elimination of methylene blue toxicity by catalysts under ultraviolet irradiation.

**Keywords:** Conjugated heterocycles, Nanocomposite, Nanoparticle, Nanomaterials, Aminophenol, Conductive polymer.