



Université de Ghardaïa

N°d'enregistrement
/...../...../...../...../.....

Faculté des Sciences et Technologies
Département de Génie des procédés

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Domaine: *Sciences et Technologies*

Filière : *Génie des procédés*

Spécialité : *Génie chimique*

**Par: SLAMAT Anfel Nour Elhouda
ABBOUD Loubna**

Thème

**Élaboration et caractérisation des nanocomposites à base de polymère
conducteur**

Soutenu publiquement le:14/06/2025

Devant le jury:

| | | | |
|------------------------|------------|----------------|---------------------|
| Khaled MANSOURI | MCA | Univ. Ghardaïa | Président |
| Imane RAACHE | MCB | Univ. Ghardaïa | Examinatrice |
| Mohammed AOUF | MCB | Univ. Ghardaïa | Examinateur |
| Fares FENNICHE | MCB | Univ. Ghardaïa | Encadreur |
| Yasmina KHANE | MCA | Univ. Ghardaïa | Co-Encadreur |

Année universitaire 2024/2025

Dédicace



J'édie ce travail

*A ma mère, pour son amour, ses
encouragements et ses sacrifices*

*A mon père, pour son soutien, son
Affection et la confiance qu'il m'a accordée*

*A mes frères, ma sœur et tous
les membres de ma famille*

A mes ami(e)s que j'aime

A tous ceux qui m'aiment

*J'rends grâce à Allah pour la force et la
patience qu'Il m'a accordées. Sans lui, rien
n'aurait été possible.*

Loubna



Dédicace



Je dédie ce modeste travail

*À celle à qui Allah a fait le Paradis sous
ses pieds, et qui, par ses prières, m'a facilité
les épreuves de la vie :*

À ma chère mère,

À mon père,

*Dont le mérite, les sacrifices et les qualités
humaines m'ont permis de vivre ce jour*

À mes frères et sœurs :

Aboubaker, Omar, Aicha, Bouchra,

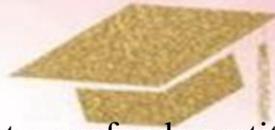
À mes meilleures amies :

Yasmine, Radja, Aya...



Amel Nour Elhouada

Remerciements



Avant tout, nous adressons notre profonde gratitude à **Allah** Tout-Puissant pour la réussite, la force et la patience qu'Il nous a accordées, nous permettant ainsi de mener à bien ce modeste travail.

Nous tenons à exprimer nos remerciements les plus sincères à notre encadrant, Monsieur **Fares FENNICHE**, ainsi qu'à notre co-encadrante, Mademoiselle **Yasmina KHANE**, pour la confiance qu'ils nous ont témoignée, les efforts précieux qu'ils ont consacrés à notre encadrement, leur soutien constant et leur bienveillance. Leur implication et les connaissances qu'ils nous ont transmises dans le domaine de la chimie nous ont été d'un apport inestimable. Nous implorons Allah de leur accorder davantage de mérite et de reconnaissance.

Nous remercions également les membres du jury, Monsieur **Khaled MANSOURI**, Mademoiselle **Imane RAACHE** et Monsieur **Mohammed AOUF**, pour l'attention portée à notre travail.

Enfin, nous exprimons notre profonde reconnaissance au personnel du laboratoire, personnel de direction, à l'ensemble des enseignants ainsi qu'à nos camarades du département de génie des procédés, en particulier

à la promotion de génie chimique, pour leur esprit de solidarité, leur bienveillance et les souvenirs inoubliables partagés durant ces années universitaires.



2025

Liste des abréviations

| | |
|---------------|--|
| CPs | Polymères conducteurs |
| PANI | Polyaniline |
| ITO | oxyde d'indium-étain |
| PA | Poly acétylène |
| PPy | Polypyrrole |
| PTh | Polythiophène |
| MEB | Microscopie électronique à balayage |
| UV-Vis | Spectroscopie d'absorption ultra-violette visible |
| LEB | Leucoemeraldine base |
| EB | Emeraldine base |
| PAB | Pernigraniline base |
| HOMO | Haute orbitale moléculaire occupée |
| LUMO | Basse orbitale moléculaire inoccupée |
| π | Orbitale moléculaire de liaison (pi bonding orbital) |
| π^* | Orbitale moléculaire anti-liante (pi*anti bonding orbital) |
| Eg | Énergie de gap |

Liste des tableaux

Étude bibliographique

Tableau I.1 Quelques applications des polymères conducteurs **14**

Tableau I.2 Applications des nanoparticules de CuO **23**

Dispositifs et techniques expérimentaux

Tableau II.1 Tableau descriptif des produits chimiques et matériels utilisés **35**

Résultats et discussion

Tableau III.1 Résumé des principaux états redox de la polyaniline (PANI) avec leurs
couleurs caractéristiques et les plages de potentiel correspondantes en milieu acide **62**

Liste des figures

Étude bibliographique

| | | |
|--------------------|---|-----------|
| Figure I.1 | Formation de polymères | 6 |
| Figure I.2 | Schéma de l'hybridation sp^2 d'une molécule d'éthylène | 8 |
| Figure I.3 | Évolution des niveaux HOMO,LUMO et du gap énergétique E_g avec l'augmentation de la longueur de conjugaison, ainsi que la formation de polaron et bipolaron après dopage de type p du polythiophène | 9 |
| Figure I.4 | Structures chimiques de (A) dopants de type p, (B) polymères semi- conducteurs de type p, (C) dopants de type n, et(D) molécules/polymères semi-conducteurs de type n | 11 |
| Figure I.5 | Les polymères organiques conducteurs et conjugués les plus connus | 12 |
| Figure I.6 | Applications des polymères conducteurs | 13 |
| Figure I.7 | Principales formes de polyaniline | 15 |
| Figure I.8 | Principale structure de polyaniline ($n+m=1$), X =degré d'oxydation | 15 |
| Figure I.9 | Conversion de l'emeraldine base (EB) en état conducteur | 16 |
| Figure I.1 | Mécanisme d'électro polymérisation de PANI | 18 |
| Figure I.11 | Structure de la maille élémentaire de l'oxyde cuivrique (CuO) et de l'oxyde cuivreux (Cu ₂ O) | 20 |
| Figure I.12 | Structure cristalline de CuO | 21 |

Dispositifs et techniques expérimentaux

| | | |
|--------------------|---|-----------|
| Figure II.1 | Étapes du prétraitement des substrats conducteurs (ITO) | 37 |
| Figure II.2 | Schéma du dispositif expérimental utilisant le potentiostat/galvanostat VersaSTAT 3 | |

| | | |
|---------------------|---|-----------|
| | | 38 |
| Figure II.3 | Schéma du processus de synthèse électrochimique des films minces ITO/PANI | 40 |
| Figure II.4 | Schéma des étapes de préparation des nanoparticules de CuO) | 41 |
| Figure II.5 | Schéma du processus d'élaboration des films minces ITO/PANI/CuO | 42 |
| Figure II.6 | Profil typique de la variation du potentiel en fonction du temps lors d'un cycle voltampérométrique à vitesse de balayage constante | 43 |
| Figure II.7 | Représentation schématique d'un voltammogramme cyclique indiquant les grandeurs caractéristiques (courants et potentiels de pic) | 43 |
| Figure II.8 | Réponse chronoampérométrique typique —variation du courant en fonction du temps après application d'un potentiel constant | 45 |
| Figure II.9 | Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage | 47 |
| Figure II.10 | Microscopie électronique à balayage couplé à l'EDX | 47 |
| Figure II.11 | Domaine spectrale de la lumière Visible | 48 |

Résultats et discussion

| | | |
|---------------------|--|-----------|
| Figure III.1 | Voltammogrammes cycliques (VC) enregistrés lors de l'électrodéposition d'un film mince de PANI sur substrat ITO dans une solution contenant 0,25 M d'aniline et 0,5 M d'acide sulfurique.(a)15 cycles successifs entre-0,1Vet+1,2VvsAg/AgCl à une vitesse de balayage de 50 mV/s.(b) Comparaison de 5 cycles représentatifs : 1er, 2e, 5e, 7e et dernier cycle | 53 |
| Figure III.2 | Chronoampérogramme enregistré lors de l'électrodéposition de PANI sur ITO à +1,0 V vs Ag/AgCl pendant 300s | 54 |
| Figure III.3 | Morphologie MEB des films minces de PANI, CuO et du nanocomposite PANI-CuO déposés sur ITO | 56 |

| | | |
|---------------------|---|-----------|
| Figure III.4 | Spectres d'absorption UV-Vis des films minces de PANI et du nanocomposite PANI-CuO déposés sur substrats ITO | 57 |
| Figure III.5 | Effet de la vitesse de balayage sur la croissance électrochimique du film de PANI sur ITO | 58 |
| Figure III.6 | Chronoampérogrammes enregistrés lors de l'électrodéposition du film de PANI sur substrats ITO à différents potentiels (0,6 V à 1,0 V vs Ag/AgCl) pendant 300s | 59 |
| Figure III.7 | Voltammogramme cyclique illustrant le comportement électrochimique du film ITO/PANI dans une solution de H ₂ SO ₄ 1M, à une vitesse de balayage de 50mV/s | 61 |
| Figure III.8 | Diagrammes de Nyquist obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) pour les électrodes modifiées : (a) ITO/PANI, (b) ITO/CuO, et (c) ITO/PANI-CuO, dans une plage de fréquence de 10 ⁴ Hz à 0.01Hz avec une amplitude de 100 μA RMS | 63 |
| Figure III.9 | Étude du comportement capacitif des électrodes ITO/PANI, ITO/CuO et ITO/PANI-CuO | 65 |

Liste des matières

Liste d'abréviation

Liste des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale.....2

Chapitre I. Étude bibliographique

I.1 Généralité sur les polymères.....6

I.1.1 Définition des polymères 6

I.1.2 Classification des polymères..... 7

I.1.3 Applications des polymères 7

I.2 Polymères conducteurs et semi-conducteurs 7

I.2.1 Dopage des polymères conducteurs et semi-conducteurs 10

I.2.2 Polymères conducteurs de type p..... 11

I.2.3 Principaux polymères conducteurs 12

I.2.4 Applications des polymères conducteurs 13

I.3 Polyaniline 14

I.3.1 Synthèse de la Polyaniline 17

I.3.2 Applications de la polyaniline..... 19

I.4 Oxyde de cuivre.....20

I.4.1 Structure de l'oxyde de cuivre 20

I.4.2 Propriétés fondamentales de l'oxyde de cuivre 21

I.5 Potentiel et perspectives futures du nanocomposite PANI/CuO24

I.6 Références 25

Chapitre II. Dispositifs et techniques expérimentaux

II.1 Approche méthodique pour la synthèse des nanocomposites PANI/CuO34

II.2 Produits chimiques et l'instrumentation utilisés34

II.2.1 Élaboration de surface du substrat.....36

II.2.2 L'instrumentation utilisée38

| | |
|--|-----------|
| II.3 Protocoles de synthèse | 39 |
| II.3.1 Élaboration de la solution réactionnelle pour l'électropolymérisation | 39 |
| II.3.2 Polymérisation électrochimique de la polyaniline sur ITO | 39 |
| II.3.3 Élaboration des nano particules de CuO..... | 40 |
| II.3.4 Synthèse du nanocomposite ITO/PANI/CuO..... | 41 |
| II.4 Méthode de caractérisation | 42 |
| II.4.1 Voltammétrie cyclique (VC) | 42 |
| II.4.2 Chronoampérométrie (CA)..... | 44 |
| II.4.3 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS) | 45 |
| II.4.4 Microscopie électronique à balayage(MEB) | 46 |
| II.4.5 Spectroscopie d'absorption UV-Visible(UV-Vis) | 48 |
| II.5 Références | 49 |

Chapitre III. Résultats et Discussion

| | |
|---|-----------|
| III.1 Résultats expérimentaux et caractérisation des films minces PANI et PANI/CuO52 | |
| III.2 Electrodeposition des films minces ITO/PANI | 52 |
| III.2.1 Electrodeposition par voltammétriecyclique..... | 52 |
| III.2.2 Electrodeposition par chronoampérométrie..... | 54 |
| III.3 Caractérisation des films minces ITO/PANI et ITO/PANI/CuO | 55 |
| III.3.1 Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) | 55 |
| III.3.2 Caractérisation optique par spectroscopie UV-Vis | 57 |
| III.4 Analyse électrochimique des films minces ITO/PANI et ITO/PANI/CuO | 58 |
| III.4.1 Analyse par voltammétriecyclique..... | 58 |
| III.4.2 Analyse par chronoampérométrie..... | 59 |
| III.4.3 Étude de l'effet électrochromique | 60 |
| III.4.4 Analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique..... | 62 |
| III.5 Évaluation des propriétés supercapacitives des films minces ITO/PANI et ITO/PANI/CuO | 64 |
| III.6 Références | 66 |
| Conclusion générale | 69 |
| Les annexes | 71 |

Introduction générale

Introduction générale

Aujourd'hui, la nanotechnologie représente l'un des piliers fondamentaux de l'innovation scientifique et technologique. Elle s'impose comme un domaine multidisciplinaire à fort potentiel, capable de transformer profondément les secteurs de l'électronique, de l'énergie, de la santé, de l'environnement, et bien d'autres encore. En exploitant les propriétés uniques de la matière à l'échelle nanométrique, la nanotechnologie permet de concevoir des matériaux intelligents aux fonctionnalités accrues, dépassant largement les performances de leurs homologues macroscopiques.

Les nanomatériaux, définis par des dimensions comprises entre 1 et 100 nanomètres, présentent en effet des caractéristiques physiques, chimiques, optiques et électroniques distinctes, qui ouvrent la voie à des applications innovantes dans de nombreux domaines [1,2]. Parmi eux, les nanocomposites associant des polymères conducteurs à des nanoparticules inorganiques suscitent un intérêt croissant, en raison de la synergie remarquable entre les propriétés des deux composants. Ces matériaux hybrides offrent une combinaison unique de flexibilité mécanique, de conductivité électrique et de stabilité chimique, ce qui les rend particulièrement attractifs pour des applications telles que les capteurs intelligents, les dispositifs électroniques flexibles, le stockage d'énergie, ou encore la catalyse [3,4].

La polyaniline (PANI) figure parmi les polymères conducteurs les plus prometteurs, en raison de sa conductivité élevée, de sa bonne stabilité thermique et chimique, de sa facilité de synthèse et de son faible coût. Elle est constituée d'unités structurales de type quinoïde et benzénique, capables de se transformer l'une en l'autre à travers des processus d'oxydoréduction réversibles [3]. Ces propriétés redox, associées à une structure conjuguée, confèrent à la PANI une capacité remarquable à répondre aux stimuli électrochimiques. La polymérisation électrochimique constitue une méthode de choix pour la synthèse contrôlée de films minces de PANI sur des substrats conducteurs, permettant d'obtenir des dépôts uniformes avec une morphologie ajustable [5,6].

De son côté, l'oxyde de cuivre (CuO) est un semi-conducteur de type p qui possède une série d'atouts, notamment une bonne stabilité thermique, des propriétés photo actives intéressantes, et une capacité catalytique élevée. À l'échelle nanométrique, les particules de CuO sont reconnues pour leur capacité à améliorer significativement les performances

électrochimiques et optiques des matériaux polymériques auxquels elles sont intégrées [7]. L'incorporation de nanoparticules de CuO dans une matrice de PANI permet ainsi de concevoir des nanocomposites multifonctionnels dotés d'une réponse électrochimique amplifiée, d'une capacité de dopage accrue, et d'une activité catalytique optimisée, grâce à la synergie entre les deux matériaux [8,9].

Dans cette optique, le présent travail vise à synthétiser un nanocomposite PANI/CuO par voie électrochimique, en utilisant un substrat en verre conducteur de type ITO (Indium Tin Oxide) et un milieu acide favorable à la polymérisation de l'aniline. Cette approche permet non seulement de contrôler finement la croissance du film de PANI, mais aussi d'intégrer efficacement les nanoparticules de CuO dans la matrice polymérique, donnant naissance à une structure homogène et fonctionnelle. L'objectif ultime de cette synthèse est de développer des films minces susceptibles d'être utilisés comme super condensateurs à haute performance, en évaluant leur comportement électrochimique afin de vérifier leur capacité à stocker rapidement et efficacement l'énergie.

Ce travail est structuré en trois chapitres principaux. Le premier chapitre présente le cadre théorique général, en abordant successivement les polymères conducteurs, l'oxyde de cuivre, les nanocomposites, ainsi que les principes de la polymérisation électrochimique. Le deuxième chapitre est consacré à la méthodologie expérimentale, incluant les matériaux utilisés, les protocoles de synthèse, les paramètres électrochimiques, ainsi que les techniques de caractérisation adoptées. Enfin, le troisième chapitre est dédié à la présentation, l'analyse et la discussion des résultats obtenus, en mettant l'accent sur la morphologie, la structure et les performances électrochimiques du nanocomposite PANI/CuO. Le mémoire s'achève par une conclusion générale qui résume les principales contributions de ce travail et propose des perspectives pour les recherches futures.

Références

- [1] Y. Khan, H. Sadia, S.Z. Ali Shah, M.N. Khan, A.A. Shah, N. Ullah, M.F. Ullah, H. Bibi, O.T. Bafakeeh, N. Ben Khedher, Classification, synthetic, and characterization approaches to nanoparticles, and their applications in various fields of nanotechnology: A review, *Catalysts*. 12 (2022) 1386.
- [2] S. Saha, S. Bansal, M. Khanuja, Classification of nanomaterials and their physical and chemical nature, in: *Nano-Enabled Agrochem. Agric.*, Elsevier, 2022: pp. 7–34.
- [3] Z. Ren, J. Yang, D. Qi, P. Sonar, L. Liu, Z. Lou, G. Shen, Z. Wei, Flexible sensors based on organic–inorganic hybrid materials, *Adv. Mater. Technol.* 6 (2021) 2000889.
- [4] X.Fan, C.Zhong, J.Liu, J.Ding, Y.Deng, X. Han, L.Zhang, W. Hu, D.P.Wilkinson, J. Zhang, Opportunities of flexible and portable electrochemical devices for energy storage: expanding the spotlight onto semi-solid/solid electrolytes, *Chem. Rev.* 122 (2022) 17155–17239.
- [5] A.H. Majeed, L.A. Mohammed, O.G. Hammoodi, S. Sehgal, M.A. Alheety, K.K. Saxena, S.A. Dadoosh, I.K. Mohammed, M.M. Jasim, N.U. Salmaan, A review on polyaniline: synthesis, properties, nanocomposites, and electrochemical applications, *Int. J. Polym. Sci.* 2022 (2022) 9047554.
- [6] V.Babel, B.L. Hiran, A review on polyaniline composites: Synthesis, characterization, and applications, *Polym. Compos.* 42 (2021) 3142–3157.
- [7] Y. Li, Z. Wang, R. Tao, Y. Fan, J. Xu, L. Yu, N. Ren, J. Wu, D. Chen, Z. Shao, Preparation strategies of p-type cuprous oxide and its solar energy conversion performance, *Energy & Fuels*. 35 (2021) 17334–17352.
- [8] S. Abirami, E. Kumar, A review on metal oxide-doped polyaniline nanocomposites, *J. Mater. Sci.* 59 (2024) 14141–14171.
- [9] S. Paneru, D. Kumar, Ag-doped-CuO nanoparticles supported polyaniline (PANI) based novel electrochemical sensor for sensitive detection of paraoxon-ethyl in three real samples, *Sensors Actuators B Chem.* 379 (2023) 133270.

Chapitre I. Étude bibliographique

Généralité sur les polymères

L'utilisation des polymères s'est largement répandue ces dernières années dans de nombreux domaines de la vie quotidienne. Cette expansion s'explique par leurs nombreux atouts, notamment leur faible coût, leur facilité de mise en œuvre et leur potentiel de recyclage. Les matériaux polymères trouvent des applications variées dans des secteurs tels que l'habitat, le transport, l'habillement, l'emballage, l'industrie pneumatique, l'aéronautique, et bien d'autres encore [1,2]. Ce chapitre vise à présenter une introduction générale aux polymères, leur classification ainsi que leurs divers domaines d'application.

Définition des polymères

Un polymère est une macromolécule, c'est-à-dire une molécule de grande taille pouvant contenir plusieurs milliers, voire des dizaines de millions d'atomes. Ces molécules sont constituées d'une succession répétée de motifs élémentaires appelés monomères [3,4].

Les polymères sont synthétisés à partir d'un ou plusieurs monomères (du grec méros, signifiant « partie »), qui, en s'assemblant par polymérisation, forment des macromolécules ou polymères [5].

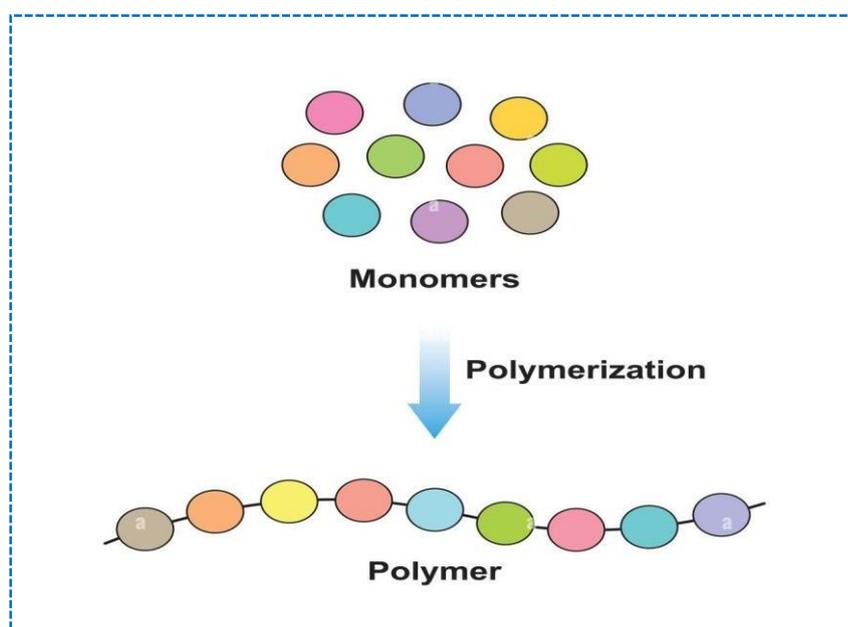


Figure I.1: Formation de polymères.

Classification des polymères

Il existe deux types de méthodes de classification des polymères qui peuvent être classées comme suit [6] :

Les thermoplastiques : ont une structure chimique linéaire. Ils sont constitués de chaînes macromoléculaires reliées par des forces de cohésion. Ces chaînes peuvent adopter différentes configurations :

- ✓ Linéaires et denses : dans ce cas, le polymère sera rigide, comme le polyéthylène haute densité (PEHD).
- ✓ Ramifiées : dans cette situation, le polymère sera plus souple, comme le polyéthylène bas densité (PEBD).

Les thermodurcissables: sont transformés par la température, la pression et les produits chimiques. Pendant la polymérisation, les macromolécules subissent une réticulation. Ces transformations sont irréversibles, ce qui confère aux matériaux thermodurcissables leurs propriétés uniques.

Applications des polymères

Les polymères sont présents dans la majorité des aspects de la vie moderne. Ils sont utilisés dans la fabrication de produits variés tels que les sacs, les bouteilles, les fibres textiles, les appareils électroniques et les emballages alimentaires[7]. Dans l'industrie automobile, ils servent à produire des pièces comme les pneus, les pare-chocs et les réservoirs. Dans le domaine médical, ils entrent dans la fabrication de seringues, de gants, de lentilles de contact et de dispositifs médicaux[8,9].

Polymères conducteurs et semi-conducteurs

Les polymères conducteurs et semi-conducteurs sont des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges électriques (électrons ou trous). Les polymères semi-conducteurs sont des molécules conjuguées, c'est-à-dire des matériaux organiques

particuliers capables de conduire des charges électriques grâce à leur conjugaison π [10]. Ces molécules présentent une alternance de liaisons simples et doubles le long de leur chaîne principale, conférant ainsi des propriétés semi-conductrices.

Les atomes de carbone sont hybridés sp^2 , ce qui signifie que la liaison σ plane résulte de l'hybridation d'un orbital s avec deux orbitales p [11]. Par conséquent, les électrons restants des orbitales $2p$ de chaque atome de carbone se délocalisent dans des orbitales π , où la densité électronique est prédominante dans le plan perpendiculaire à la liaison σ [12,13]. Ainsi, les électrons p ne sont plus confinés à une liaison unique mais se répartissent sur un ensemble d'atomes, ce qui donne lieu à la formation d'une orbitale π de liaison entièrement remplie et d'une orbitale π^* vide [14,15]. Cette configuration limite la flexion et la torsion de la chaîne, rendant le squelette plus rigide que celui des polymères saturés. La Figure I.2 illustre le chevauchement des orbitales p dans une molécule d'éthylène simple.

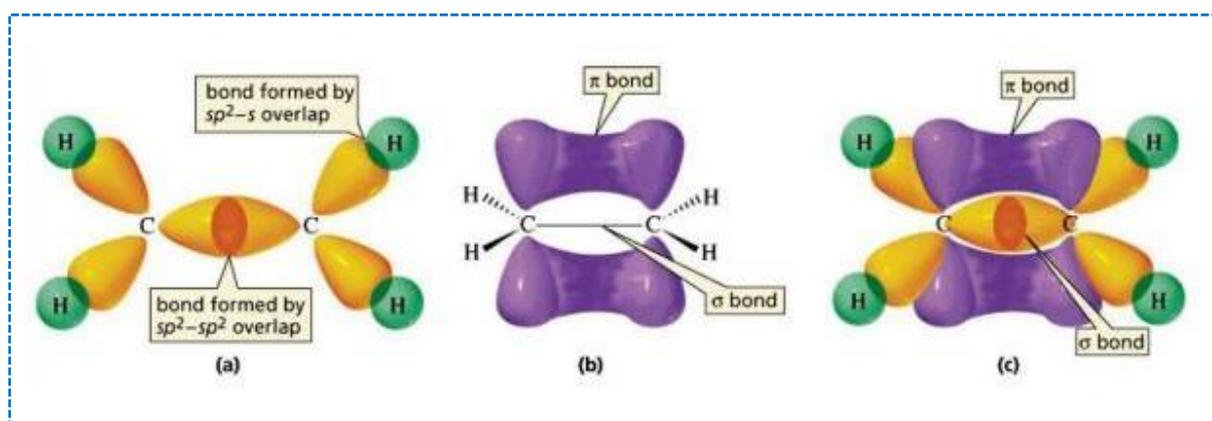


Figure I.2: Schéma de l'hybridation sp^2 d'une molécule d'éthylène [16].

Dans un polymère conjugué, la répétition de plusieurs unités monomériques conjuguées couplées conduit à la séparation des niveaux d'énergie des orbitales π et π^* , formant ainsi des bandes d'énergie quasi continues, comme l'illustre le schéma simplifié de la Figure I.3.

Ces niveaux d'énergie correspondent à l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) pour l'orbitale de liaison π et à l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO) pour l'orbitale anti-liaison π^* . Ils peuvent être assimilés respectivement aux bandes de conduction et de valence des semi-conducteurs inorganiques [17].

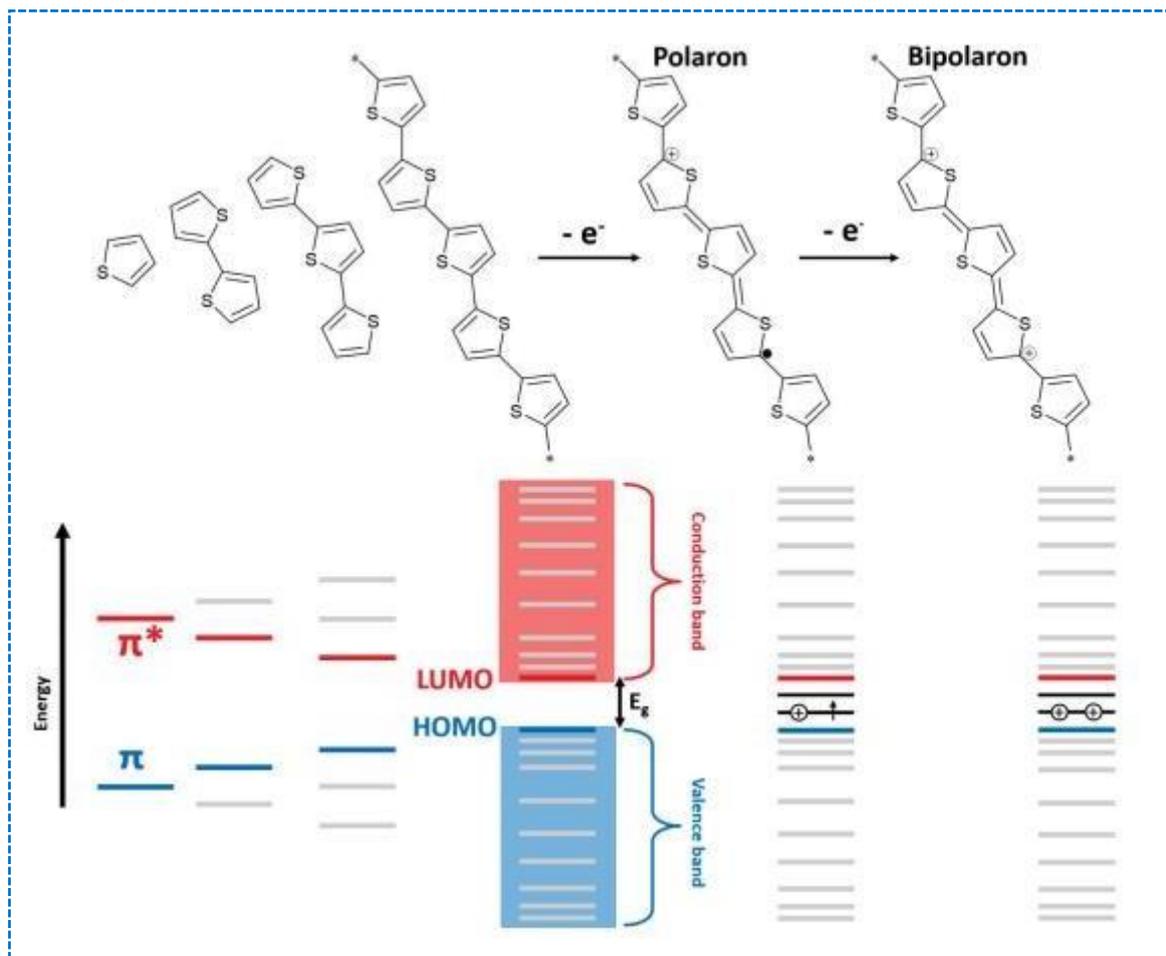


Figure I.3:Évolution des niveaux HOMO, LUMO et du gap énergétique E_g avec l'augmentation de la longueur de conjugaison, ainsi que la formation de polaron et bipolaron après dopage de type p du polythiophène.

Ils sont séparés par un écart de bande d'énergie E_g [18], typiquement compris entre 1 eV et 3 eV, ce qui est plus petit que dans les polymères saturés transparents et isolants [19]. Cet écart de bande faible permet l'injection de porteurs de charge (électron supplémentaire ou trou supplémentaire) qui peuvent être facilement transportés le long du squelette conjugué, tandis que la structure de la chaîne est maintenue par le squelette de liaison σ .

Par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, la conductivité électrique de ces matériaux dépend de la densité des porteurs de charge et de leur mobilité. Elle peut être exprimée par la relation suivante :

$$\sigma = e \cdot n \cdot \mu$$

Où e représente la charge électrique d'un porteur, n la densité des porteurs de charge et μ leur mobilité. Ainsi, la conductivité électrique d'un polymère semi-conducteur est déterminée par son niveau de dopage (qui influence n) et par sa nanostructure (qui affecte μ).

Pour accroître la densité des porteurs de charge, les polymères semi-conducteurs peuvent être ajustés par dopage. Le dopage introduit de nouveaux états électroniques dans la bande interdite, permettant ainsi de nouvelles transitions optiques, qui se traduisent par une large bande d'absorption dans l'infrarouge [20,21]. Ces états intermédiaires correspondent aux polarons et aux bipolarons, tels qu'illustrés dans la [Figure I.3](#).

Un polaron est une excitation de charge unique qui peut être positive (c'est-à-dire un cation radical, comme présenté dans la [Figure I.3](#)) ou négative (c'est-à-dire un anion radical) lorsqu'un électron est ajouté à ou retiré de la chaîne polymère. À des concentrations élevées de dopage, des bipolarons se forment lorsque des électrons sont ajoutés aux polarons ou en sont retirés [22]. Autrement dit, des di-cations (ou di-anions) accompagnées de fortes distorsions locales se créent.

Dopage des polymères conducteurs et semi-conducteurs

Le dopage d'un polymère conjugué peut être réalisé par dopage électrochimique ou par réaction chimique. Dans le cas du dopage électrochimique, la charge supplémentaire est fournie par une électrode métallique en contact avec le polymère semi-conducteur, tandis que des contre-ions issus de l'électrolyte pénètrent le polymère pour maintenir sa neutralité globale [23]. L'oxydation ou la réduction du polymère se produit lorsque le potentiel électrochimique du métal atteint le potentiel d'ionisation du polymère sous l'effet d'un potentiel appliqué.

Une autre approche consiste à échanger un électron ou un ion entre un dopant et le polymère via une réaction d'oxydo-réduction. Le polymère est alors exposé à un gaz ou une solution contenant une molécule à forte affinité électronique ou protonique. Les dopants de type p ([Figure I.4.A](#)) sont des agents oxydants à haute affinité électronique, tandis que les dopants de type n ([Figure I.4.C](#)) sont des agents réducteurs à forte affinité protonique.

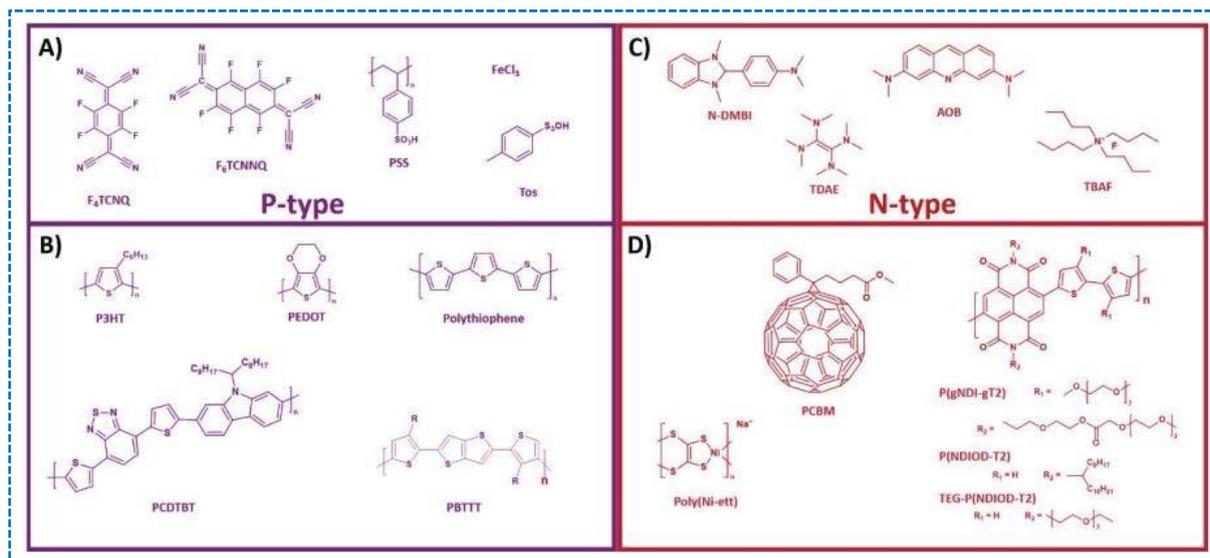


Figure I.4: Structures chimiques de (A) dopants de type p, (B) polymères semi-conducteurs de type p, (C) dopants de type n, et (D) molécules/polymères semi-conducteurs de type n.

L'efficacité du dopage repose sur la compatibilité des niveaux d'énergie. Pour un dopage de type p, le transfert d'électrons est favorable si le dopant possède une affinité électronique supérieure à l'énergie d'ionisation du polymère. Ainsi, pour un transfert de charge optimal, le LUMO du dopant doit être plus bas que l'HOMO du polymère conducteur en dopage p, et l'HOMO du dopant doit être plus haut que le LUMO du polymère en dopage n [24]. Cette ingénierie moléculaire a permis le développement de nombreuses structures, illustrées dans les Figures I.4.B et I.4.D.

Polymères conducteurs de type p

Concept des polymères conducteurs de type p

À l'état p-dopé, la chaîne principale du polymère conducteur est oxydée avec un contre-anion afin de maintenir la neutralité électronique de la macromolécule. Les charges transportées dans la chaîne principale sont des trous, conférant ainsi au polymère ses propriétés de conduction de type p [25,26].

Les polymères aromatiques avec un mécanisme de conduction par polarons, tels que les polythiophènes, constituent les principaux représentants des polymères de type p. Actuellement, le polymère le plus prometteur est le PEDOT, tandis que d'autres polymères comme le P3HT ou le PANI ont montré des améliorations notables, bien qu'ils n'atteignent

Pas encore les performances exceptionnelles du PEDOT [27,28]. Dans cette section, nous nous concentrerons uniquement sur les polymères de type p.

Propriétés de divers polymères de type p

Le premier polymère conducteur synthétisé fut le polyacétylène dans les années 1970. Dopé par des vapeurs d'iode (I_2), il présentait une conductivité électrique élevée, atteignant $1-3 \times 10^4 \text{ S.cm}^{-1}$. Cependant, il affichait un faible coefficient de Seebeck et une conductivité thermique élevée. Le niveau de dopage à l'iode dans le polyacétylène entraînait une faible efficacité thermoélectrique ($PF = 8-3 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-3} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}$).

Dans le cas de la polyaniline (PANI), le niveau de dopage est généralement contrôlé par le rapport molaire de l'acide utilisé lors de sa synthèse, comme indiqué dans des études antérieures [29–31]. Sa conductivité électrique peut être ajustée entre 1 et 6 S.cm^{-1} , selon la concentration en HCl. Une augmentation de cette concentration entraîne une amélioration de la conductivité électrique, mais le coefficient de Seebeck suit une tendance inverse : à faible concentration en HCl, il atteint jusqu'à $35 \mu\text{V.K}^{-1}$ [29].

Principaux polymères conducteurs

Les polymères conducteurs se présentent généralement sous la forme de chaînes possédant une conjugaison complète. Cette conjugaison leur confère des propriétés communes et induit une structure électronique similaire à celle des semi-conducteurs [32]. Parmi les polymères conducteurs les plus courants, on retrouve le polyacétylène (PA), le polypyrrole (PPy), le poly (p-phénylène) (PPp), le polythiophène (PTh) et la polyaniline (PANI). La [Figure I.5](#) illustre ces polymères ainsi que leurs formules chimiques.

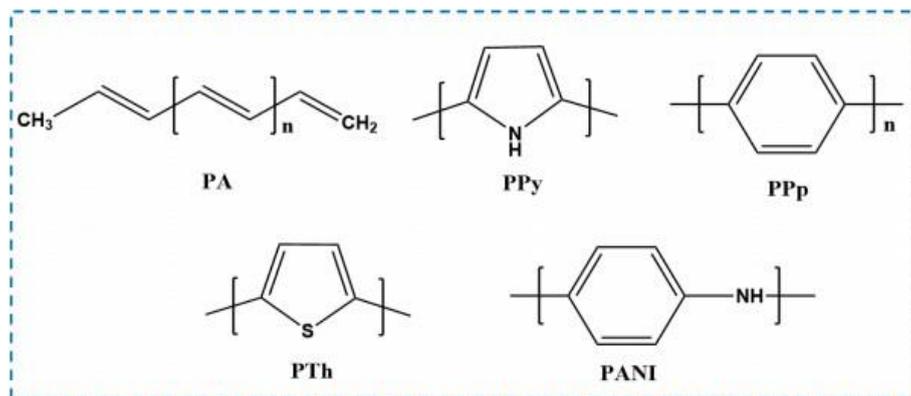


Figure I.5: Les polymères organiques conducteurs et conjugués les plus connus.

Applications des polymères conducteurs

Grâce à l'effet synergique des multiples composants, les polymères conducteurs présentent des propriétés multifonctionnelles et uniques. Par conséquent, ces matériaux sont prometteurs pour diverses applications, notamment dans les dispositifs nanoélectroniques, les capteurs chimiques ou biologiques, la catalyse et l'électrocatalyse, l'énergie, l'absorption des micro-ondes, le blindage contre les interférences électromagnétiques (EMI), les fluides électrorhéologiques (ER) et le domaine biomédical (Figure I.6) [33].

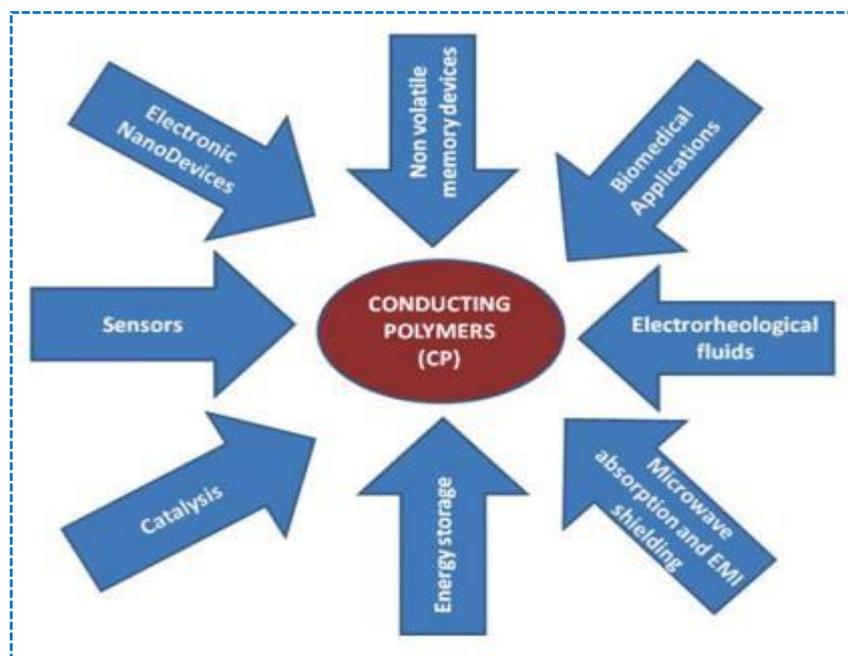


Figure I.6: Applications des polymères conducteurs.

Les polymères conducteurs ont été largement utilisés dans diverses applications biomédicales, notamment les actionneurs, les biocapteurs, les prothèses neuronales, la cicatrisation des plaies et les systèmes de libération contrôlée. De plus, ils ont été employés pour moduler les fonctions cellulaires en appliquant une stimulation électrique aux cellules excitables électriquement, telles que les cellules musculaires et neuronales. De nombreuses études ont démontré que la stimulation électrique via un polymère conducteur améliore significativement l'étalement cellulaire ainsi que la croissance des neurites [34].

Tableau I.1: Quelques applications des polymères conducteurs

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

Polyaniline

La polyaniline (PANI) est le polymère le plus important parmi ceux mentionnés. Elle a été largement étudiée au cours de la dernière décennie en tant que matériau polymère avancé, en raison de sa richesse en électrons et de sa bonne conductivité électrique, ainsi que de sa facilité de modification et de mise en œuvre [35].

La PANI a été utilisée dans de nombreuses applications, notamment les cellules solaires [36], les batteries au lithium [37], les supercondensateurs [38], les piles à combustible [39], les électrodes flexibles [40], les revêtements anticorrosion [41], l'élimination des polluants de l'eau [42], l'impression sérigraphique [43] et les capteurs [44].

MacDiarmid (1997) a proposé différentes formes fondamentales de la PANI, incluant trois structures idéalisées d'état d'oxydation : la leucoéméraldine (LEB) totalement réduite, l'éméraldine (EB) semi oxydée et la pernigraniline (PAB) entièrement oxydée (figure I.9). Parmi ces formes, l'éméraldine base (EB) est la plus étudiée [45,46].

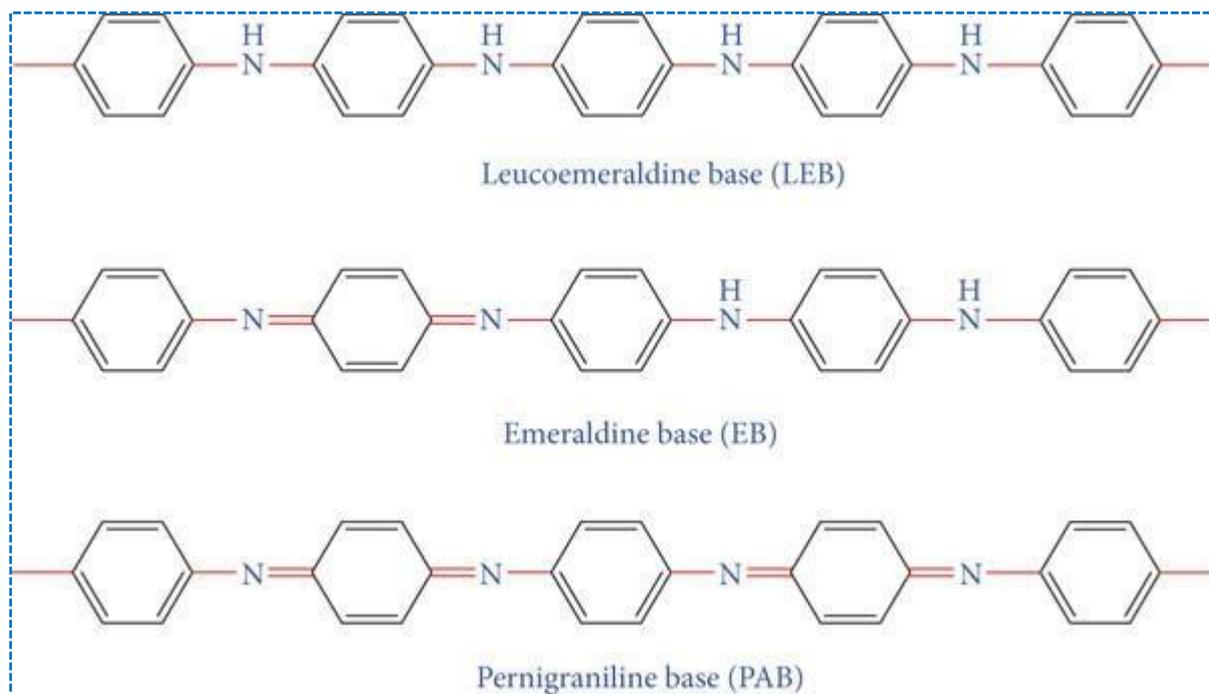


Figure I.7: Principales formes de polyaniline

La structure de la PANI, indiquée par la formule illustrée à la [figure I.8](#), représente une forme polymérisée d'aniline présentant divers états d'oxydation allant de ($n=1, m=0$) à ($n=0, m=1$). Dans chaque état, la somme ($n+m$) reste systématiquement égale à un, indiquant chaque degré d'oxydation unique, car X correspond à une forme distinctive de polyaniline possédant des propriétés physiques et chimiques inhérentes.

Parmi ces variantes, l'émeraude à proportion ($n=0,5, m=0,5$), communément appelée l'émeraldine base ou EB, est largement utilisée, car elle reste exceptionnellement stable à température ambiante par rapport aux autres formes [32].

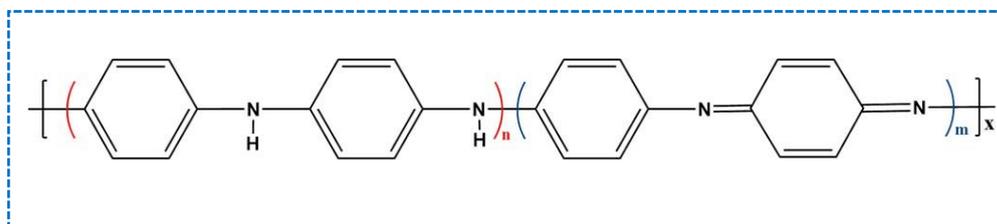


Figure I.8: Principale structure de polyaniline ($n+m=1$), X=degré d'oxydation.

Les différentes formes de la polyaniline (PANI) présentent diverses couleurs. La structure leucoéméraldine (LEB) est incolore ou blanche, tandis que la forme émeraude (EB) est bleue sous sa structure basique et verte sous forme de sel.

La structure pernigraniline (PAB), quant à elle, varie du bleu au violet. Grâce à l'utilisation d'acides protoniques et de procédés de dopage oxydatif, l'EB peut être convertie en un état conducteur (Figure I.9). Toutefois, cette conversion n'est pas possible pour les formes LEB et PAB [47–49].

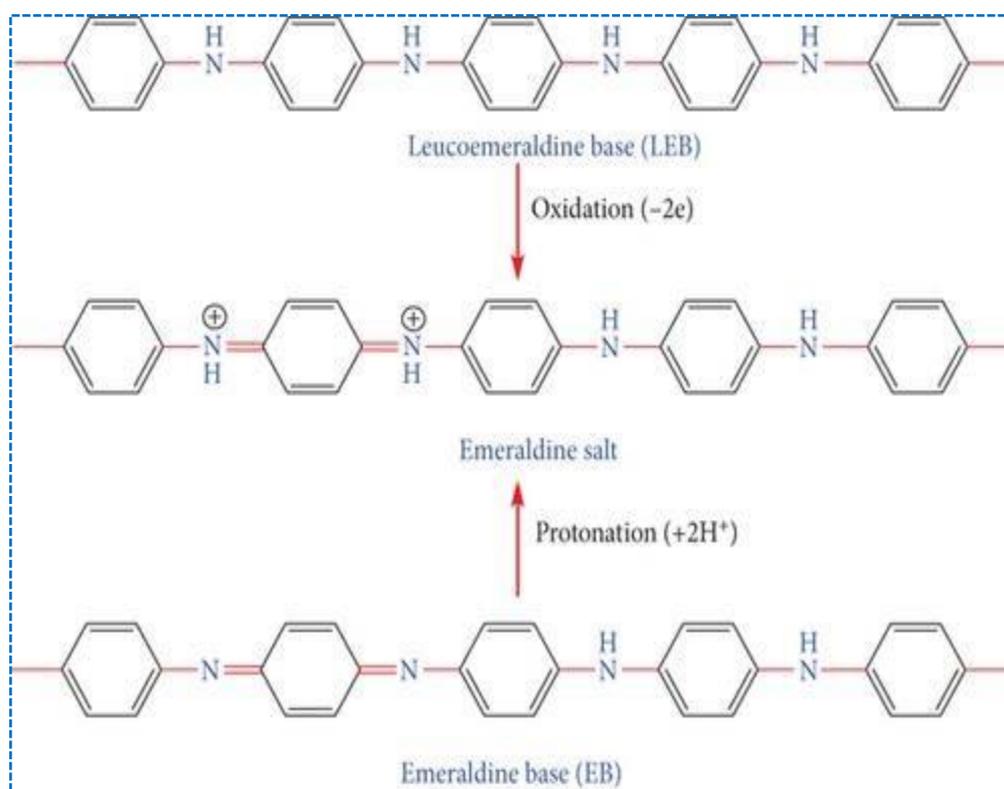


Figure I.9: Conversion de l'emeraldine base (EB) en état conducteur

Le changement de couleur associé aux différents états d'oxydation de la polyaniline (PANI) peut être exploité dans les capteurs et les dispositifs électrochromiques [50].

La meilleure méthode pour fabriquer un capteur à base de PANI consiste à tirer parti des variations spectaculaires de conductivité entre ses différents états d'oxydation ou niveaux de dopage [51].

Synthèse de la Polyaniline

La polyaniline (PANI) est considérée comme l'un des polymères conducteurs électriques les plus attrayants, car elle peut être facilement convertie entre ses formes basique et saline par l'ajout d'une base (OH^-) ou d'un acide (H^+). Ses propriétés de réduction et d'oxydation, sa bonne conductivité électrique, sa méthode de préparation simple, ainsi que sa stabilité environnementale, ont fait de la PANI l'un des matériaux polymères les plus étudiés par les chercheurs.

Historiquement, la polymérisation oxydative des monomères d'aniline en milieu acide était la méthode utilisée pour préparer la PANI. Cependant, avec l'évolution des recherches et du développement sur la PANI, diverses méthodes et techniques ont été adoptées pour sa synthèse, notamment [52] :

- ❖ Polymérisation électrochimique
- ❖ Polymérisation chimique
- ❖ Polymérisation en phase vapeur (VPP)
- ❖ Polymérisation initiée photo chimiquement
- ❖ Polymérisation catalysée par des enzymes
- ❖ Polymérisation utilisant des accepteurs d'électrons

La PANI peut être synthétisée par les méthodes les plus courantes, notamment la polymérisation chimique ou électrochimique. Cette étude se concentre sur la méthode électrochimique, car elle constitue la principale approche ciblée dans notre travail.

Polymérisation Électrochimique

La méthode électrochimique pour la synthèse des polymères conducteurs joue un rôle essentiel dans leur préparation, car de nombreuses applications nécessitent des polymères sous forme de films minces à large surface. Lorsque les polymères conducteurs sont synthétisés par la méthode chimique, il devient difficile de suivre le processus électrochimique des polymères obtenus, car l'étude de leurs propriétés électriques et optiques repose principalement sur ces couches minces déposées sur l'électrode. Cette méthode de synthèse des polymères conducteurs est similaire à la technique de dépôt électrochimique utilisée pour les métaux. Des techniques électrodynamiques et galvaniques ont été employées pour synthétiser la polyaniline (PANI) selon des approches électrochimiques.

La méthode électrochimique présente plusieurs avantages par rapport à la méthode chimique: elle est économique, facile à mettre en œuvre et permet d'obtenir un polymère très pur et homogène déposé directement sur l'électrode. De plus, le procédé s'effectue dans une cellule simple comprenant une source d'alimentation, une électrode et une solution électrolytique [53,54].

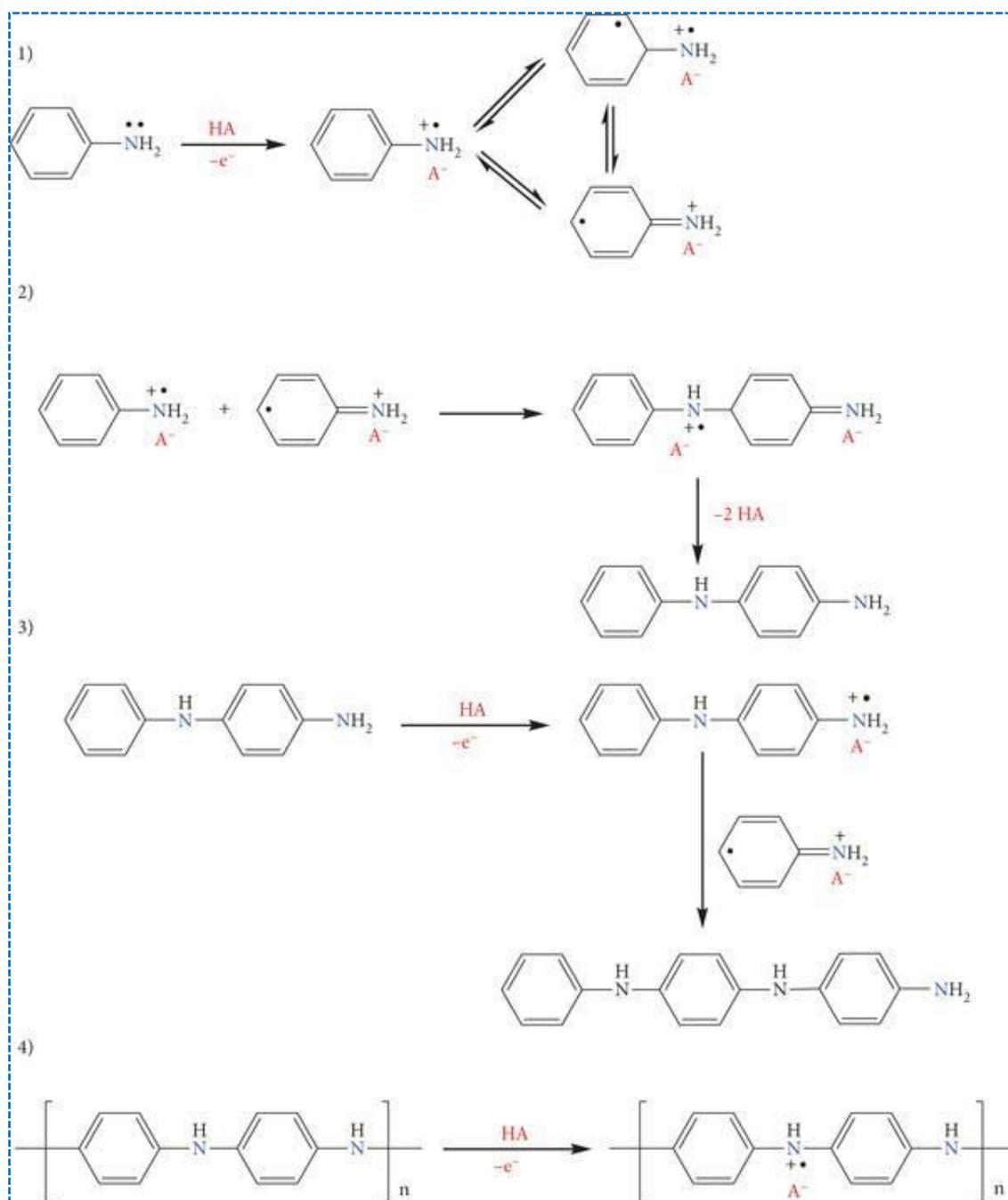


Figure I.10: Mécanisme d'électropolymérisation de PANI

La méthode d'électropolymérisation de la PANI suit les étapes suivantes : (1) formation d'un radical libre cationique des monomères d'aniline par oxydation à l'anode, (2) combinaison des structures formées à l'étape précédente pour générer des dimères via un processus de déprotonation et de réarrangement électronique dans les cycles aromatiques, (3) croissance de ces dimères et formation de structures de plus en plus grandes, (4) activation spontanée de la chaîne polymérique par l'acide présent dans la solution, conduisant à la PANI dopée obtenue. Ce mécanisme proposé pour l'électropolymérisation de la PANI est illustré dans la [figure I.10](#) [54].

Applications de la polyaniline

Depuis leur découverte, les polymères conducteurs ont démontré des propriétés remarquables en raison de leur arrangement électronique unique, de leur nature chimique spécifique et de leurs diverses caractéristiques physiques. Ces propriétés font de ces matériaux des éléments essentiels dans de nombreuses applications technologiques et industrielles.

La polyaniline (PANI), en particulier, est un polymère conducteur présentant une excellente conductivité électrique. Son faible coût, sa facilité de synthèse, ses propriétés uniques ainsi que son caractère respectueux de l'environnement en font un matériau d'un grand intérêt pour la recherche et l'industrie. Grâce à ces avantages, la PANI est utilisée dans une large gamme d'applications, soit comme matériau principal, soit comme matériau complémentaire. Parmi ses principales applications, on peut citer :

- ❖ **Dispositifs de stockage d'énergie:** batteries au lithium, supercondensateurs et cellules solaires.
- ❖ **Capteurs chimiques et biologiques :** capteurs électrochimiques, capteurs de gaz et biocapteurs.
- ❖ **Revêtements anticorrosion:** protection des métaux contre l'oxydation et la corrosion.
- ❖ **Électrodes flexibles:** utilisées dans les dispositifs électroniques portables.
- ❖ **Absorption des micro-ondes et blindage électromagnétique :** applications dans la protection des équipements électroniques.
- ❖ **Applications biomédicales :** prothèses neuronales, dispositifs de libération contrôlée de médicaments et cicatrisation des plaies.

Grâce à sa polyvalence et ses propriétés exceptionnelles, la PANI continue d'être au cœur de nombreuses avancées technologiques et scientifiques.

Oxyde de cuivre

L'oxyde de cuivre est un composé constitué de deux éléments : le cuivre et l'oxygène, appartenant respectivement aux blocs d et p du tableau périodique. Dans sa structure cristalline, l'ion cuivre est coordonné par quatre ions oxygène. Les nanoparticules de cuivre (Cu) et d'oxyde de cuivre (CuO) suscitent un intérêt considérable en raison du rôle essentiel du cuivre dans les technologies modernes et de sa grande disponibilité [55].

L'intérêt pour les nanoparticules de cuivre ne cesse de croître en raison de leurs propriétés optiques, catalytiques, mécaniques et électriques uniques [56]. En tant que matériau inorganique essentiel, l'oxyde de cuivre est largement utilisé dans les domaines de la catalyse, des supraconducteurs et de la céramique.

Structure de l'oxyde de cuivre

L'oxyde de cuivre, un matériau de type p, existe sous deux formes : l'oxyde cuivrique (CuO) et l'oxyde cuivreux (Cu₂O), avec des bandes interdites étroites (énergie de gap) comprises entre 1,2 et 1,5 eV pour CuO et 2,12 eV pour Cu₂O. La Figure I.11 illustre la structure de la maille élémentaire de ces deux oxydes [57].

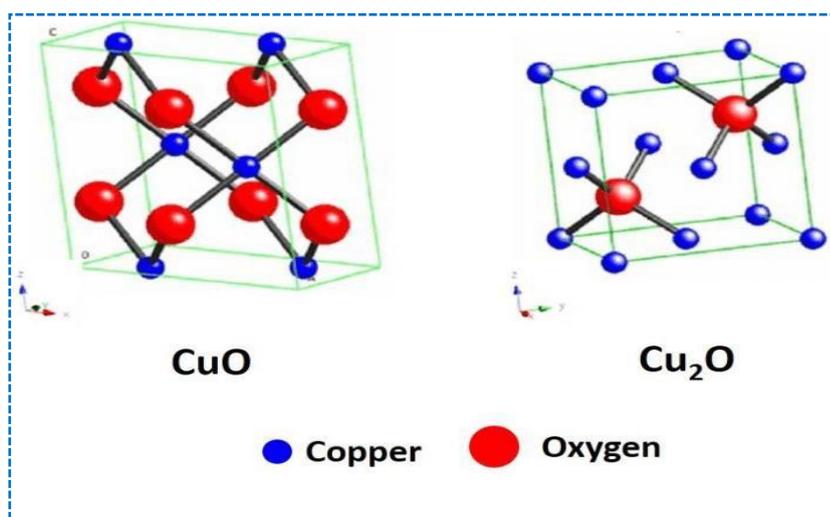


Figure I.11: Structure de la maille élémentaire de l'oxyde cuivrique (CuO) et de l'oxyde cuivreux (Cu₂O).

Propriétés fondamentales de l'oxyde de cuivre

Structure cristalline et quelques constantes physiques

Le cristal d'oxyde de cuivre (CuO) possède une structure monoclinique et appartient à un système de symétrie spécifique (Figure I.12). L'oxyde cuivrique contient quatre unités formulaires par maille élémentaire. Le nombre de coordination du cuivre est de 4, ce qui signifie qu'il est lié à quatre atomes d'oxygène voisins dans une configuration presque plane carrée dans le plan (110).

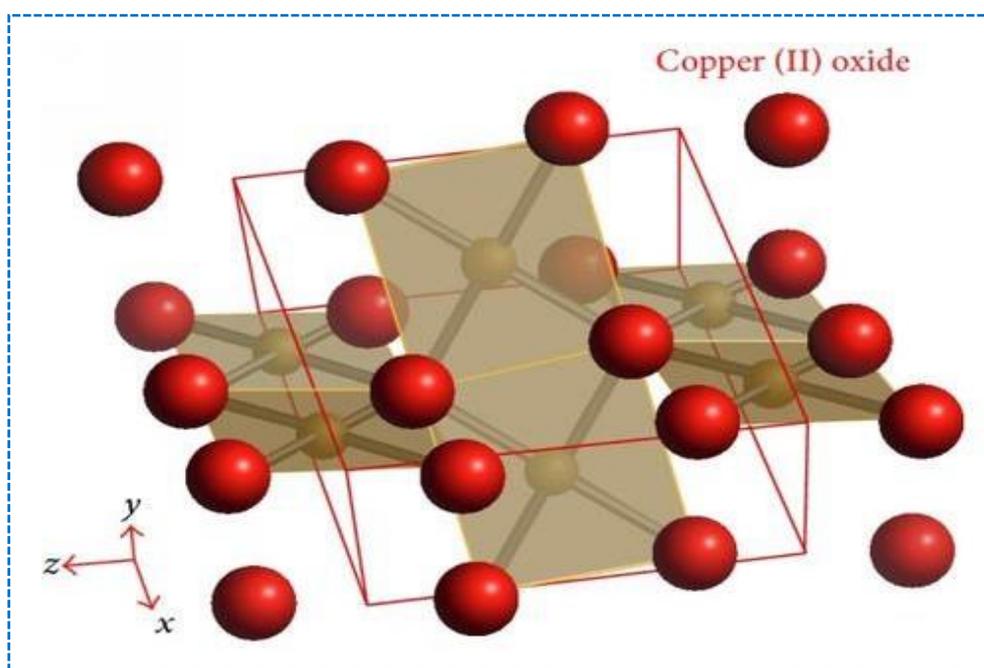


Figure I.12: Structure cristalline de CuO.

Dans tous les solides cristallisés, l'environnement du cuivre divalent est fortement déformé par un effet Jahn-Teller prononcé, ce qui favorise généralement la formation de groupes plans carrés plus stables. Les longueurs de liaison Cu-O dans ce plan sont de 1,88 Å et 1,96 Å, respectivement, et sont plus grandes que celles observées dans l'oxyde cuivreux. Les deux autres longueurs de liaison Cu-O, perpendiculaires au plan, sont beaucoup plus grandes, excluant ainsi une coordination de type octaédrique. L'atome d'oxygène est coordonné à quatre atomes de cuivre sous la forme d'un tétraèdre déformé. Il est généralement admis que le CuO présente un mélange de liaisons ioniques et covalentes, bien que l'état d'oxydation du cuivre dans CuO soit indiscutablement Cu^{2+} [58,59].

Les paramètres de réseau de l'oxyde cuivriques ont les suivants :

- ❖ $a=4,6837 \text{ \AA}$, $b=3,4226 \text{ \AA}$, $c=5,1288 \text{ \AA}$
- ❖ Angles: $\beta=99,54^\circ$, $\alpha=\gamma=90^\circ$
- ❖ Volume de la maille : $81,08 \text{ \AA}^3$
- ❖ Masse molaire: $79,57 \text{ g/mol}$
- ❖ Densité: $6,515 \text{ g/cm}^3$
- ❖ Température de fusion: 1201°C

Propriétés optiques de l'oxyde de cuivre

Les propriétés optiques de l'oxyde de cuivre (CuO) ont été moins étudiées que ses propriétés électriques et d'émission. En tant que semi-conducteur de type p, le CuO présente une bande interdite d'environ 1,2 eV à l'état massif, tandis que pour les films minces, cette valeur varie entre 1,56 et 1,85 eV en raison de l'effet de confinement quantique [60].

La spectroscopie d'absorption UV-Vis est couramment utilisée pour estimer la bande interdite à l'aide de la relation de Tauc. Certaines études ont rapporté un décalage bleu significatif (jusqu'à 1,7 eV) de l'absorption, attribué à l'effet de confinement quantique. Bien que le comportement optique du CuO soit principalement étudié par des techniques d'absorption, les mesures de photoluminescence (PL) restent rares en raison de la faible efficacité d'émission du CuO [61].

Les nanostructures de CuO présentent plusieurs bandes de luminescence, s'étendant de l'ultraviolet à l'infrarouge proche, avec des pics courants entre 400 et 600 nm. L'émission verte ($\approx 605 \text{ nm}$) et l'émission jaune ($\approx 680 \text{ nm}$) sont généralement attribuées aux défauts structurels, notamment les lacunes en oxygène et les défauts anti sites CuO. De plus, certaines études ont observé des émissions dans la région UV, démontrant que les propriétés de luminescence du CuO dépendent fortement de la morphologie des nanocristaux [59].

Propriétés magnétiques de l'oxyde de cuivre

Les nanostructures de CuO présentent des propriétés magnétiques uniques, différentes des autres monoxydes de métaux de transition antiferromagnétiques comme NiO et CoO. Contrairement à eux, le CuO conserve un ordre magnétique au-delà de sa température de Néel (213 K et 230 K) [62].

La structure cristalline influence cet ordre magnétique, et des études ont montré que l'angle de liaison Cu-O-Cu joue un rôle clé dans la transition entre le ferromagnétisme et l'antiferromagnétisme. Des boucles d'hystérésis et des bifurcations dans les courbes FC-ZFC confirment la présence de ferromagnétisme dans certaines nanostructures de CuO [63].

L'effet de taille et de morphologie est déterminant : pour des particules <10 nm, la susceptibilité magnétique est inversement proportionnelle à la taille [64]. Des nanosheets et nanoneedles plus grandes présentent également du ferromagnétisme [65,66]. Ce comportement est attribué aux spins non compensés en surface, amplifiés par l'effet de surface dominant à l'échelle nanométrique.

Enfin, une structure cœur-coquille a été suggérée, avec une coque ferromagnétique et un cœur antiferromagnétique, expliquant les bifurcations observées dans les courbes de magnétisation et l'asymétrie des courbes de coercivité [67].

Applications de l'oxyde de cuivre

Tableau I.2: Applications des nanoparticules de CuO

| Application | Description | Réf |
|---|---|---------|
| Applications des capteurs | La conductivité de surface du CuO en fait un excellent matériau pour les capteurs de gaz résistifs. Il a été utilisé pour détecter divers composés comme le CO, le cyanure d'hydrogène (HCN) et le glucose. La sensibilité dépend fortement de la surface spécifique et de la morphologie des nanostructures de CuO | [68,69] |
| Supercondensateurs et électrodes pour batteries Li-ion | Le CuO est un matériau prometteur pour les supercondensateurs en raison de sa grande capacité spécifique et de sa réversibilité. Il peut également remplacer l'anode en graphite dans les batteries Li-ion grâce à sa capacité théorique élevée (670 mAh/g) et sa faible toxicité, bien qu'il présente une dégradation rapide de capacité. L'utilisation de nanostructures bien configurées améliore ses performances électrochimiques. | [70–72] |

| | | |
|---|---|---------|
| Photocatalyse et conversion de l'énergie solaire | Le CuO est étudié pour la dégradation des polluants organiques sous lumière UV ou visible, notamment avec l'ajout de H ₂ O ₂ pour améliorer son efficacité. Il est aussi envisagé comme matériau absorbant dans les cellules solaires grâce à son coefficient d'absorption élevé et sa stabilité, bien que son efficacité soit inférieure à celle des systèmes à base de Cu ₂ O. | [73,74] |
|---|---|---------|

Potentiel et perspectives futures du nanocomposite PANI/CuO

Le nanocomposite PANI/CuO présente des caractéristiques remarquables qui le rendent prometteur pour diverses applications avancées. Grâce à la synergie entre la conductivité élevée de la PANI et les propriétés semi conductrices du CuO, ce matériau offre une excellente sensibilité pour les capteurs de gaz, une capacité spécifique élevée pour les supercondensateurs et une activité photocatalytique améliorée.

De plus, sa stabilité chimique et sa faible toxicité en font un candidat idéal pour les dispositifs énergétiques et environnementaux. Les recherches futures devraient se concentrer sur l'optimisation des techniques de synthèse pour améliorer l'interaction entre les phases et la durabilité du matériau, tout en explorant de nouvelles applications dans les domaines de l'électronique flexible et des biocapteurs.

Références

- [1] F. Mokhtari, B. Azimi, M. Salehi, S. Hashemikia, S. Danti, Recent advances of polymer-based piezoelectric composites for biomedical applications, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 122 (2021) 104669.
- [2] A.K.Mohanty,F.Wu,R.Mincheva,M.Hakkarainen,J.-M.Raquez,D.F.Mielewski, R. Narayan, A.N. Netravali, M. Misra,Sustainable polymers, *Nat. Rev. Methods Prim.* 2 (2022) 46.
- [3] F.M. Haque, J.S.A. Ishibashi, C.A.L. Lidston, H. Shao, F.S. Bates, A.B. Chang, G.W. Coates, C.J. Cramer, P.J. Dauenhauer, W.R. Dichtel, Defining the macromolecules of tomorrow through synergistic sustainable polymer research, *Chem. Rev.* 122 (2022) 6322–6373.
- [4] A.E. Ciolino, A. Gonzaga Oliveira de Freitas, A.J. Satti, M.D. Ninago, From atoms to Macromolecules: 100 years of PolymerResearch, *Adv. Org. Synth. Vol. 16.* 16 (2022) 212.
- [5] S.K. Parida, A. Satpathy, A. Dalai, S. Mishra, Introduction of Polymers and Polymer Composites:BasicFundamentals,in:*Polym.Compos.Fundam.Appl.*,Springer,2024: pp. 1–37.
- [6] A. Bîrcă, O. Gherasim, V. Grumezescu, A.M. Grumezescu, Introduction in thermoplasticanthermosettingpolymers,in:*Mater.Biomed.Eng.*,Elsevier,2019: pp. 1–28.
- [7] R. Khare, S. Khare, Polymer and its effect on environment, *J. Indian Chem. Soc.* 100 (2023) 100821.
- [8] R.Das,K.M.Karumbaiah,BiodegradablePolyester-BasedBlendsandComposites: Manufacturing, Properties, and Applications, *Biodegrad. Polyesters.* (2015) 321–340.
- [9] W.Hou,Y.Xiao,G.Han,J.-Y.Lin,Theapplicationsofpolymersinsolarcells:A review, *Polymers (Basel).* 11 (2019) 143.
- [10] L.Ding,Z.-D.Yu,X.-Y.Wang,Z.-F.Yao,Y.Lu,C.-Y.Yang,J.-Y.Wang,J.Pei, Polymersemiconductors:synthesis,processing,andapplications,*Chem.Rev.* 123

- (2023)7421–7497.
- [11] H. Borchert, H. Borchert, *Physics and Chemistry of Conductive Polymers, Sol. Cells Based Colloid. Nanocrystals.* (2014) 39–60.
- [12] S. Roth, D. Carroll, *One-dimensional metals: conjugated polymers, organic crystals, carbon nanotubes and graphene*, John Wiley & Sons, 2015.
- [13] M. Geoghegan, G. Hadziioannou, *Polymer electronics*, Oxford University Press, 2013.
- [14] A. Moliton, *Optoelectronics of molecules and polymers*, Springer, 2010.
- [15] P. Innocenzi, L. Stagi, Carbon dots as oxidant-antioxidant nanomaterials, understanding the structure-properties relationship. A critical review, *Nano Today*. 50 (2023) 101837.
- [16] S.A. Moiz, I.A. Khan, W.A. Younis, K.S. Karimov, Space charge-limited current model for polymers, *Conduct. Polym.* 5 (2016) 91.
- [17] A. Moliton, R.C. Hiorns, Review of electronic and optical properties of semiconducting π -conjugated polymers: applications in optoelectronics, *Polym. Int.* 53 (2004) 1397–1412.
- [18] J. Ashkenazi, W.E. Pickett, H. Krakauer, C.S. Wang, B.M. Klein, S.R. Chubb, Ground state of trans-polyacetylene and the Peierls mechanism, *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989) 2016.
- [19] T. Banerjee, F. Podjaski, J. Kröger, B.P. Biswal, B. V Lotsch, Polymer photocatalysts for solar-to-chemical energy conversion, *Nat. Rev. Mater.* 6 (2021) 168–190.
- [20] M.C. Scharber, N.S. Sariciftci, Low band gap conjugated semiconducting polymers, *Adv. Mater. Technol.* 6 (2021) 2000857.
- [21] A.H.A. Darwesh, S.B. Aziz, S.A. Hussen, Insights into optical band gap identification in polymer composite films based on PVA with enhanced optical properties: Structural and optical characteristics, *Opt. Mater. (Amst)*. 133 (2022) 113007.
- [22] S. Wustoni, D. Ohayon, A. Hermawan, A. Nuruddin, S. Inal, Y.S. Indartono, B. Yulianto, *Material design and characterization of conducting polymer-based*

- supercapacitors, *Polym. Rev.* 64(2024) 192–250.
- [23] T.L.D. Tam, J. Xu, Strategies and concepts in n-doped conjugated polymer thermoelectrics, *J. Mater. Chem. A.* 9 (2021) 5149–5163.
- [24] A.D. Scaccabarozzi, A. Basu, F. Aniés, J. Liu, O. Zapata-Arteaga, R. Warren, Y. Firdaus, M.I. Nugraha, Y. Lin, M. Campoy-Quiles, Doping approaches for organic semiconductors, *Chem. Rev.* 122 (2021) 4420–4492.
- [25] M.H. Gharahcheshmeh, K.U.A. Chowdhury, Fabrication methods, pseudocapacitance characteristics, and integration of conjugated conducting polymers in electrochemical energy storage devices, *Energy Adv.* (2024).
- [26] M. Masood, S. Hussain, M. Sohail, A. Rehman, M.A. Uzzaman, I.A. Alnaser, M.R. Karim, M.A. Wahab, Recent progress, challenges, and opportunities of conducting polymers for energy storage applications, *ChemistrySelect.* 9 (2024) e202302876.
- [27] M. Bharti, A. Singh, S. Samanta, D.K. Aswal, Conductive polymers for thermoelectric power generation, *Prog. Mater. Sci.* 93 (2018) 270–310.
- [28] M. Heydari Gharahcheshmeh, K.K. Gleason, Recent progress in conjugated conducting and semiconducting polymers for energy devices, *Energies.* 15 (2022) 3661.
- [29] M. Culebras, C.M. Gómez, A. Cantarero, Review on polymers for thermoelectric applications, *Materials (Basel).* 7 (2014) 6701–6732.
- [30] J. Jin, Q. Wang, M.A. Haque, Doping dependence of electrical and thermal conductivity of nanoscale polyaniline thin films, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 43 (2010) 205302.
- [31] J. Li, X. Tang, H. Li, Y. Yan, Q. Zhang, Synthesis and thermoelectric properties of hydrochloric acid-doped polyaniline, *Synth. Met.* 160 (2010) 1153–1158.
- [32] F. FENNICHE, Synthèse et caractérisation de nanocomposites à base de polyaniline et rGO: activité photocatalytique et antibactérienne, (n.d.).
- [33] T.K. Das, S. Prusty, Review on conducting polymers and their applications, *Polym. Plast. Technol. Eng.* 51 (2012) 1487–1500.

- [34] T. Nezakati, A. Seifalian, A. Tan, A.M. Seifalian, Conductive polymers: opportunities and challenges in biomedical applications, *Chem. Rev.* 118 (2018) 6766–6843.
- [35] J. Luo, S. Jiang, R. Liu, Y. Zhang, X. Liu, Synthesis of water dispersible polyaniline/poly (styrenesulfonic acid) modified graphene composite and its electrochemical properties, *Electrochim. Acta.* 96 (2013) 103–109.
- [36] Y. Mei, Z. Shen, S. Kundu, E. Dennis, S. Pang, F. Tan, G. Yue, Y. Gao, C. Dong, R. Liu, Perovskite solar cells with polyaniline hole transport layers surpassing a 20% power conversion efficiency, *Chem. Mater.* 33 (2021) 4679–4687.
- [37] M.A. Deyab, G. Mele, E. Bloise, Q. Mohsen, Novel nanocomposites of Ni-Pc/polyaniline for the corrosion safety of the aluminum current collector in the Li-ion battery electrolyte, *Sci. Rep.* 11 (2021) 12371.
- [38] A.K. Ghasemi, M. Ghorbani, M.S. Lashkenari, N. Nasiri, Controllable synthesis of zinc ferrite nanostructure with tunable morphology on polyaniline nanocomposite for supercapacitor application, *J. Energy Storage.* 51 (2022) 104579.
- [39] A.A. Yaqoob, A. Serrà, S.A. Bhawani, M.N.M. Ibrahim, A. Khan, H.S. Alorfi, A.M. Asiri, M.A. Hussein, I. Khan, K. Umar, Utilizing biomass-based graphene oxide–polyaniline–ag electrodes in microbial fuel cells to boost energy generation and heavy metal removal, *Polymers (Basel).* 14 (2022) 845.
- [40] J. Upadhyay, T.M. Das, R. Borah, Electrochemical performance study of polyaniline and polypyrrole based flexible electrodes, *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 26 (2021) 354–363.
- [41] C.H. Abdul Kadar, M. Faisal, N. Maruthi, N. Raghavendra, B.P. Prasanna, S.R. Manohara, Corrosion-resistant polyaniline-coated zinc tungstate nanocomposites with enhanced electric properties for electromagnetic shielding applications, *Macromol. Res.* 30 (2022) 638–649.
- [42] A. Samadi, M. Xie, J. Li, H. Shon, C. Zheng, S. Zhao, Polyaniline-based adsorbents for aqueous pollutants removal: A review, *Chem. Eng. J.* 418 (2021) 129425.
- [43] X. Zhang, Y. Wang, D. Fu, G. Wang, H. Wei, N. Ma, Photo-thermal converting polyaniline/ionic liquid inks for screen printing highly-sensitive flexible uncontacted

- Thermal sensors, *Eur. Polym. J.* 147(2021)110305.
- [44] G.P.Oliveira, B.H.Barboza, A.Batagin-Neto, Polyaniline-based gas sensors: DFT study on the effect of side groups, *Comput. Theor. Chem.* 1207 (2022) 113526.
- [45] A.G.MacDiarmid, Polyaniline and polypyrrole: where are we headed?, *Synth. Met.* 84 (1997) 27–34.
- [46] S.Kalluri, A.M.Asha, S.Parvathy, T.N.Kim, N.Sivakumar, K.R.VSubramanian, S.V Nair, A. Balakrishnan, Electrospun nanofibers of polyaniline-carbon black composite for conductive electrode applications, *Trends Polyaniline Res.* (2013) 181–202.
- [47] G. Venugopal, X. Quan, G.E. Johnson, F.M. Houlihan, E. Chin, O. Nalamasu, Photoinduced doping and photolithography of methyl-substituted polyaniline, *Chem. Mater.* 7 (1995) 271–276.
- [48] A.Malinauskas, Self-doped polyanilines, *J. Power Sources.* 126(2004)214–220.
- [49] S. Bhadra, N.K. Singha, D. Khastgir, Dual functionality of PTSA as electrolyte and dopant in the electrochemical synthesis of polyaniline, and its effect on electrical properties, *Polym. Int.* 56 (2007) 919–927.
- [50] V.Babel, B.L. Hiran, A review on polyaniline composites: Synthesis, characterization, and applications, *Polym. Compos.* 42 (2021) 3142–3157.
- [51] S. Virji, J. Huang, R.B. Kaner, B.H. Weiller, Polyaniline nanofiber gas sensors: examination of response mechanisms, *Nano Lett.* 4 (2004) 491–496.
- [52] A.H. Majeed, L.A. Mohammed, O.G. Hammoodi, S. Sehgal, M.A. Alheety, K.K. Saxena, S.A. Dadoosh, I.K. Mohammed, M.M. Jasim, N.U. Salmaan, A review on polyaniline: synthesis, properties, nanocomposites, and electrochemical applications, *Int. J. Polym. Sci.* 2022 (2022) 9047554.
- [53] M. Aldissi, *Intrinsically conducting polymers: an emerging technology*, Springer Science & Business Media, 2013.
- [54] M. Beygisangchin, S. Abdul Rashid, S. Shafie, A.R. Sadrolhosseini, H.N. Lim, *Preparations, Properties, and Applications of Polyaniline and Polyaniline Thin Films—*

- A Review, *Polymers* (Basel). 13(2021)2003. <https://doi.org/10.3390/polym13122003>.
- [55] M.J. Guajardo-Pacheco, J.E. Morales-Sánchez, J. González-Hernández, F. Ruiz, Synthesis of copper nanoparticles using soybeans as a chelant agent, *Mater. Lett.* 64 (2010) 1361–1364.
- [56] Y. Xi, C. Hu, P. Gao, R. Yang, X. He, X. Wang, B. Wan, Morphology and phase selective synthesis of Cu_xO ($x= 1, 2$) nanostructures and their catalytic degradation activity, *Mater. Sci. Eng. B.* 166 (2010) 113–117.
- [57] P. Shankar, J.B.B. Rayappan, Gas sensing mechanism of metal oxides: The role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases-A review, *Sci. Lett. J.* 4 (2015) 126.
- [58] W.Y. Ching, Y.-N. Xu, K.W. Wong, Ground-state and optical properties of Cu_2O and CuO crystals, *Phys. Rev. B.* 40 (1989) 7684.
- [59] T.H. Tran, V.T. Nguyen, Copper oxide nanomaterials prepared by solution methods, some properties, and potential applications: a brief review, *Int. Sch. Res. Not.* 2014 (2014) 856592.
- [60] H. Siddiqui, M.S. Qureshi, F.Z. Haque, Valuation of copper oxide (CuO) nanoflakes for its suitability as an absorbing material in solar cells fabrication, *Optik (Stuttg.)* 127 (2016) 3713–3717.
- [61] A.A. Al-Ghamdi, M.H. Khedr, M.S. Ansari, P.M.Z. Hasan, M.S. Abdel-Wahab, A.A. Farghali, RF sputtered CuO thin films: Structural, optical and photo-catalytic behavior, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures.* 81 (2016) 83–90.
- [62] T. Kimura, Y. Sekio, H. Nakamura, T. Siegrist, A.P. Ramirez, Cupric oxide as an induced-multiferroic with high-TC, *Nat. Mater.* 7 (2008) 291–294.
- [63] V. Bisht, K.P. Rajeev, S. Banerjee, Anomalous magnetic behavior of CuO nanoparticles, *Solid State Commun.* 150 (2010) 884–887.
- [64] A. Punnoose, H. Magnone, M.S. Seehra, J. Bonevich, Bulk to nanoscale magnetism and exchange bias in CuO nanoparticles, *Phys. Rev. B.* 64 (2001) 174420.
- [65] Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu, G. Yang, H. Huang, F. Nie, C. Liu, S. Yang, CuO

- nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications, *Prog. Mater. Sci.* 60 (2014) 208–337.
- [66] O. Baranov, K. Bazaka, T. Belmonte, C. Riccardi, H. E. Roman, M. Mohandas, S. Xu, U. Cvelbar, I. Levchenko, Recent innovations in the technology and applications of low-dimensional CuO nanostructures for sensing, energy and catalysis, *Nanoscale Horizons*. 8 (2023) 568–602.
- [67] R.S. Bhalerao-Panajkar, M.M. Shirolkar, R. Das, T. Maity, P. Poddar, S.K. Kulkarni, Investigations of magnetic and dielectric properties of cupric oxide nanoparticles, *Solid State Commun.* 151 (2011) 55–60.
- [68] A. Umar, A.A. Ibrahim, U.T. Nakate, H. Albargi, M.A. Alsaiani, F. Ahmed, F.A. Alharthi, A.A. Alghamdi, N. Al-Zaqri, Fabrication and characterization of CuO nanoplates based sensor device for ethanol gas sensing application, *Chem. Phys. Lett.* 763 (2021) 138204.
- [69] D.N. Oosthuizen, I.C. Weber, A Strategy to Enhance Humidity Robustness of p-Type CuO Sensors for Breath Acetone Quantification, *Small Sci.* 3 (2023) 2200096.
- [70] E. Sohoulı, H. Teymourinia, A. Ramazani, K. Adib, Preparation of high-performance supercapacitor electrode with nanocomposite of CuO/NCNO flower-like, *Sci. Rep.* 13 (2023) 16221.
- [71] F. Iram, G.M. Mustafa, G. Ali, H. Ahmad, S.M. Ramay, Z. Iqbal, S. Atiq, Transition metal (Zn, Mn, and Ni) incorporated CuO nanostructures for supercapacitor applications, *J. Energy Storage.* 73 (2023) 108829.
- [72] T. Abdullah, S.I. Shamsah, I.A. Shaaban, M. Akhtar, S. Yousaf, Engineering energy storage properties of rGO based Fe₂O₃/CuO/PANI quaternary nanohybrid as an ideal electroactive material for hybrid supercapacitor application, *Synth. Met.* 299 (2023) 117472.
- [73] R. Nekooie, T. Shamspur, A. Mostafavi, Novel CuO/TiO₂/PANI nanocomposite: Preparation and photocatalytic investigation for chlorpyrifos degradation in water under visible light irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 407 (2021) 113038.
- [74] Ammara, S. Noreen, S. Ali, S. Jamil, S. Bibi, M. J. Latif, S. R. Khan, CuO/PANI

nanocomposite: an efficient catalyst for degradation and reduction of pollutants, Polym. Bull. 81 (2024) 15153–15182.

Chapitre II. Dispositifs et techniques expérimentaux

Approche méthodique pour la synthèse des nanocomposites PANI/CuO

Ce chapitre expose en détail les conditions expérimentales ainsi que les méthodes de caractérisation mises en œuvre tout au long de ce travail de recherche. Il fournit une description complète des équipements utilisés, des produits chimiques employés ainsi que des protocoles expérimentaux adoptés pour la synthèse des matériaux. L'ensemble des expériences a été réalisé au sein du laboratoire de formation en génie des procédés, situé à la faculté des sciences et des technologies de l'université de Ghardaïa, dans un cadre respectant les normes de sécurité et de rigueur scientifique.

❖ Objectif du travail

L'objectif principal de ce travail est la synthèse de nanocomposites à base de polymères conducteurs, et plus précisément, l'élaboration d'une matrice composite polyaniline/oxyde de cuivre (PANI/CuO). Pour ce faire, une approche de polymérisation électrochimique de l'aniline a été choisie, en présence de nanoparticules de CuO.

Ce choix repose sur la synergie attendue entre les propriétés électroniques de la polyaniline et les caractéristiques fonctionnelles de l'oxyde de cuivre, dans le but de développer un matériau aux performances améliorées dans des applications potentielles telles que les capteurs, l'électronique flexible ou les dispositifs électrochimiques.

Par ailleurs, les nanocomposites développés dans ce travail présentent également un fort potentiel pour des applications dans le domaine du stockage d'énergie, notamment dans les condensateurs et les supercondensateurs.

Produits chimiques et l'instrumentation utilisés

Toutes les solutions aqueuses et réactions sont effectuées avec de l'eau distillée (DI), afin d'éviter toute contamination pouvant altérer les propriétés des matériaux synthétisés.

Dans le cadre de ce travail, plusieurs produits chimiques de haute pureté ont été utilisés, chacun ayant un rôle spécifique dans les différentes étapes expérimentales, notamment la polymérisation électrochimique, la préparation des substrats et l'évaluation des performances des films synthétisés. Les dispositifs expérimentaux ont été soigneusement sélectionnés pour garantir des conditions optimales de synthèse et de caractérisation des

matériaux. Le tableau suivant présente les principaux réactifs utilisés ainsi que leurs fonctions respectives, suivi des équipements et verreries utilisés dans les différentes étapes du travail.

Tableau II.1: Tableau descriptif des produits chimiques et matériels utilisés

| Réactifs utilisés | |
|--|--|
| Produit | L'utilisation |
| Acide sulfurique (H₂SO₄) | utilisé comme électrolyte pour la polymérisation électrochimique de l'aniline et la synthèse de composite polyaniline/oxyde de cuivre (PANI/CuO) |
| Acide nitrique (HNO₃) | Utilisé pour le nettoyage des substrats et des surfaces expérimentales |
| Aniline (C₆H₇N) | précurseur principal pour la synthèse des films de polyaniline (PANI) |
| Chlorure de potassium (KCl) | Utilisé pour saturer l'électrode de référence dans les Expériences électrochimiques |
| Sulfate de sodium anhydre (Na₂SO₄) | utilisé comme électrolyte dans certaines étapes expérimentales |
| Acétone (C₃H₆O) | Employée comme solvant pour le nettoyage des substrats |
| Éthanol (C₂H₅OH) | Utilisé pour le nettoyage des substrats avant la synthèse |
| Instrumentation et verrerie | |
| Instrument | L'utilisation |
| Béchers, fioles, verres de montre, spatules et Pipettes variées | Utilisés pour les manipulations classiques en laboratoire |
| Substrats conducteurs | Supports pour la croissance des films nanocomposites |
| Potentiostat/Galvanostat | Dispositif électrochimique utilisé pour contrôler et mesurer Les courants et potentiels dans les cellules électrochimiques. |

| | |
|--|--|
| | Il est essentiel pour la polymérisation électrochimique de l'aniline et pour l'étude des propriétés électrochimiques des films PANI/CuO |
| Électrodes | <p>Électrode de travail (ITO): utilisée pour le dépôt des films et pour mesurer les réactions électrochimiques à la surface de l'échantillon</p> <p>Électrode de référence (Ag/AgCl) : sert à maintenir un potentiel constant lors des mesures électrochimiques, offrant ainsi une référence stable</p> <p>Électrode auxiliaire (Platine): utilisée pour compléter le circuit électrochimique, permettant un passage de courant optimal pendant les tests</p> |
| Plaque chauffante avec agitation magnétique | Utilisée pour le chauffage contrôlé des solutions |
| Balance analytique | Utilisé pour la pesée précise des réactifs |
| Bain à ultrasons (ultrasonic) | Utilisé pour le nettoyage efficace des substrats. |
| Étuve | Utilisé pour le séchage des échantillons à température contrôlée. |

Élaboration de surface du substrat

Les films minces ont été déposés sur des substrats en verre revêtus d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) en utilisant des méthodes chimiques et électrochimiques. Ces substrats ont une résistance de $30 \Omega/\text{Sq}$ et une épaisseur de $1 \mu\text{m}$, et ont été fournis par Solems (France). Pour garantir des résultats expérimentaux optimaux, il est essentiel que les substrats soient exempts de toute imperfection de surface, telles que les rayures et les défauts de planéité.

Avant leur utilisation, un protocole de prétraitement est nécessaire pour garantir la propreté des substrats. Ce nettoyage est effectué à l'aide d'un bain ultrasonique à $30 \text{ }^\circ\text{C}$, suivant les étapes suivantes [1] :

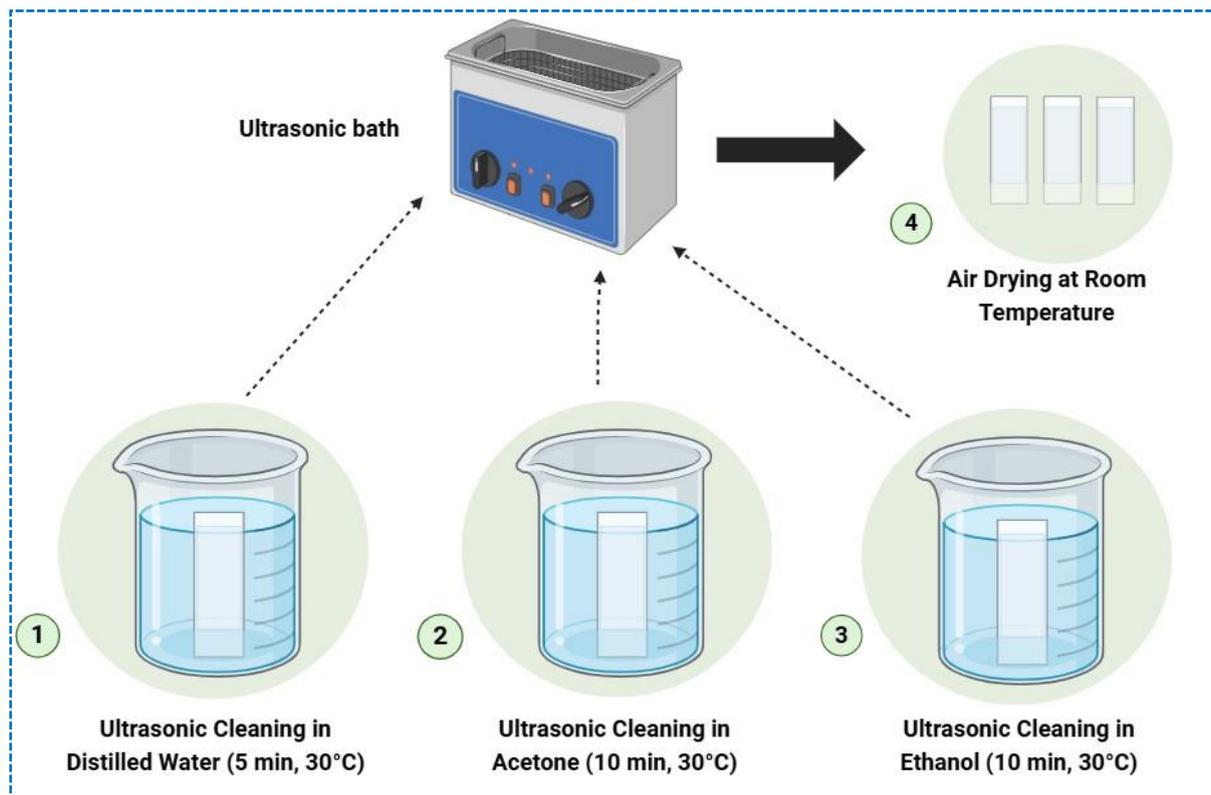


Figure II.1: Étapes du prétraitement des substrats conducteurs (ITO)

- ❖ Immersion des substrats (10 mm x 10 mm x 1 μ m) dans de l'eau distillée à température ambiante pendant 5 minutes, suivie d'un rinçage à l'eau distillée pour éliminer toute contamination superficielle.
- ❖ Nettoyage à l'acétone dans un bain ultrasonique pendant 10 minutes à température ambiante, suivi d'un rinçage à l'eau distillée pour éliminer les impuretés organiques et les résidus de solvants.
- ❖ Traitement à l'éthanol pendant 10 minutes à 30°C pour dissoudre les traces de graisse et autres contaminants sur la surface du substrat, puis rinçage à l'eau distillée pour assurer une propreté totale.
- ❖ Séchage des substrats à l'air libre à température ambiante, permettant l'élimination complète des solvants résiduels.

L'instrumentation utilisée

Les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat/galvanostat VersaSTAT 3, utilisé à température ambiante. L'appareil est contrôlé par un ordinateur, qui enregistre les données à l'aide du logiciel VersaStudio, permettant ainsi l'exploitation des résultats obtenus dans cette étude. Les électrodes sont connectées directement à l'appareil, comme illustré dans la [figure II.2](#).

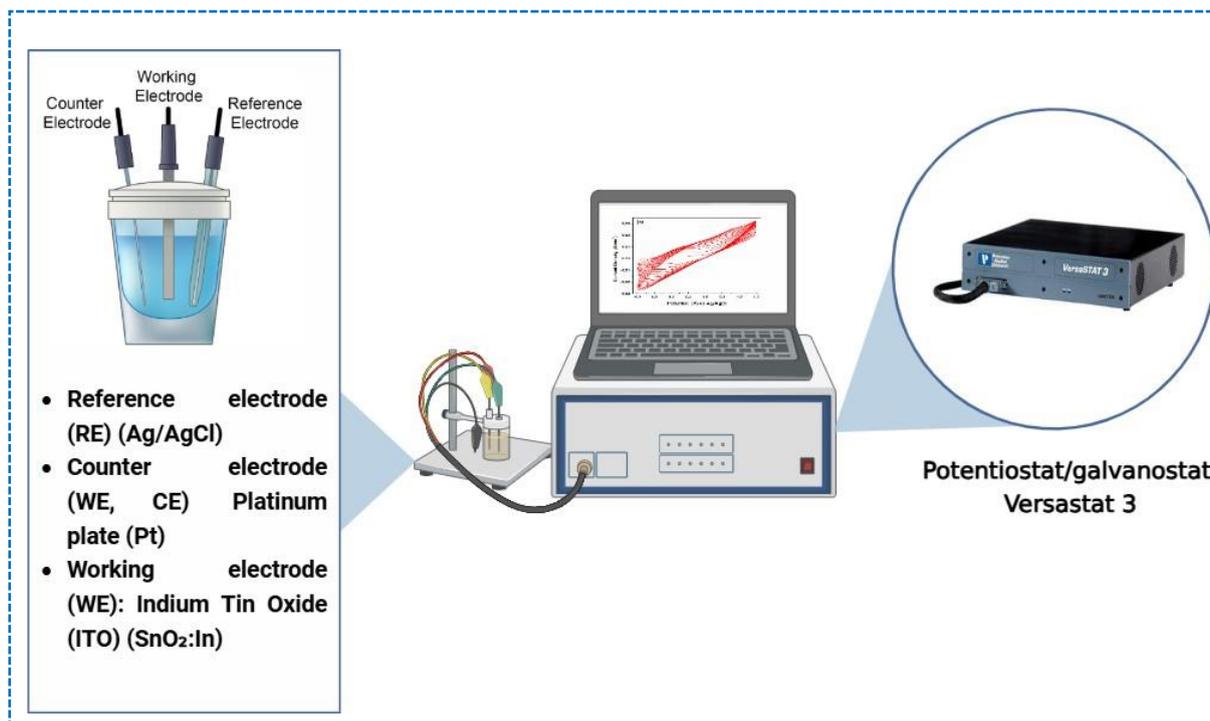


Figure II.2: Schéma du dispositif expérimental utilisant le potentiostat/galvanostat VersaSTAT 3

La cellule électrochimique utilisée est en verre PYREX, équipée d'un couvercle en PTFE comportant cinq orifices permettant l'insertion des électrodes. Elle a une capacité de 200 ml et contient l'électrolyte dans lequel plongent les trois électrodes suivantes :

- ❖ L'électrode de référence (ER) : Il s'agit d'une électrode (Ag/AgCl) saturée en KCl.
- ❖ L'électrode auxiliaire (CE) : Une électrode en platine pur (99%) de surface 1 cm², utilisée pour permettre le passage du courant dans le circuit électrique et mesurer ce dernier.
- ❖ L'électrode de travail (ET) : Une électrode transparente en verre semi-conducteur de type (ITO: oxyde d'indium et d'étain) de surface 1 cm². La face conductrice de

cette électrode est constituée d'un mélange d'oxyde d'étain (SnO_2) et d'oxyde d'indium (In_2O_3), permettant de transmettre environ 80 % de la lumière dans le domaine visible, ce qui en fait une électrode optiquement transparente.

Protocoles de synthèse

Élaboration de la solution réactionnelle pour l'électropolymérisation

Dans cette étude, des films minces de polyaniline (PANI) ont été synthétisés sur des substrats conducteurs en verre recouverts d'oxyde d'indium-étain (ITO), à l'aide de la technique de polymérisation électrochimique. Le monomère utilisé pour cette synthèse est l'aniline, dissoute dans un électrolyte acide à base d'acide sulfurique (H_2SO_4).

La solution de polymérisation a été préparée comme suit :

Pour obtenir 200 ml d'une solution d' H_2SO_4 à 0,5 M, 5,61 ml d'acide sulfurique concentré (95 %, ~18 M) ont été prélevés à l'aide d'une pipette graduée, puis complétés avec de l'eau distillée dans une fiole jaugée de 200 ml.

Ensuite, pour préparer la solution d'aniline à 0,25 M dans cet électrolyte, 4,61 ml d'aniline pure ont été ajoutés à la solution acide précédemment préparée, suivis d'une agitation douce pour homogénéiser le mélange à l'aide d'un bain à ultrasons.

Polymérisation électrochimique de la polyaniline sur ITO

La polymérisation électrochimique du PANI a été réalisée directement sur les substrats en ITO, à température ambiante, selon deux techniques électrochimiques distinctes :

- ❖ La voltamétrie cyclique (VC)
- ❖ La chronoampérométrie (CA)

Ces deux méthodes ont permis la formation de films minces de PANI à partir de la solution contenant l'aniline et l'acide sulfurique. La cellule électrochimique utilisée comprend les trois électrodes classiques : une électrode de travail (ITO), une électrode de référence (Ag/AgCl), et une électrode auxiliaire en platine.

À la fin du processus de polymérisation, les films obtenus ont été soigneusement rincés à l'eau distillée pour éliminer tout résidu acide, puis séchés à l'air libre pendant 12 heures à température ambiante. La [figure II.3](#) illustre le schéma global du dispositif expérimental utilisé pour la synthèse électrochimique.

NB: Ces expériences ont été répétées plusieurs fois sur plusieurs substrats de type ITO, en appliquant différents potentiels ainsi que des vitesses de balayage variées.

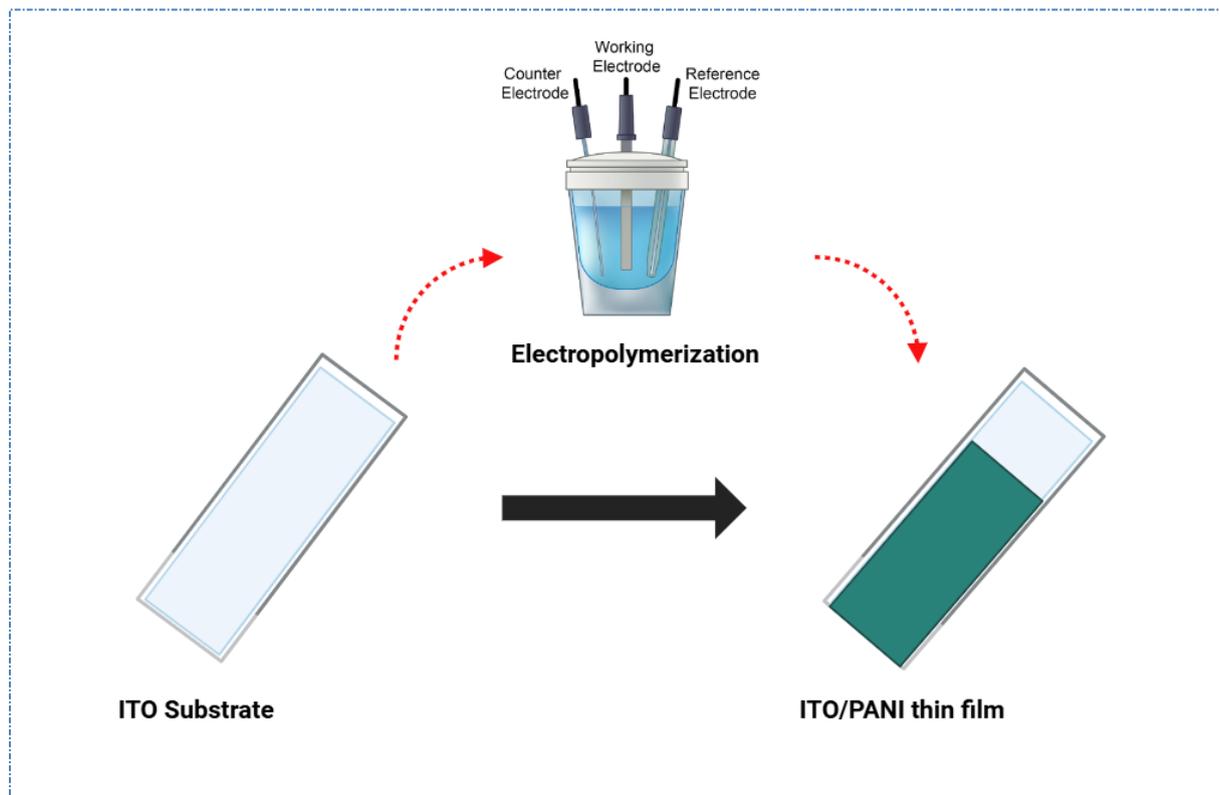


Figure II.3: Schéma du processus de synthèse électrochimique des films minces ITO/PANI

Élaboration des nanoparticules de CuO

Dans cette étape, une suspension stable de nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO) a été élaborée en vue d'applications ultérieures. La procédure a consisté à disperser soigneusement les particules dans un solvant organique avant homogénéisation.

Tout d'abord, 0,2 g de CuO ont été pesés à l'aide d'une balance de précision, puis introduits dans une fiole jaugée de 100 mL. Ensuite, 100 mL d'éthanol ont été ajoutés, et le

mélange a été vigoureusement agité afin de favoriser la dispersion initiale des particules d'oxyde de cuivre.

L'utilisation de l'éthanol comme solvant organique est justifiée par sa faible tension superficielle et sa bonne miscibilité avec l'eau, ce qui facilite la dispersion des nanoparticules et limite leur agglomération. De plus, l'éthanol favorise la mouillabilité des particules, ce qui améliore leur répartition homogène dans la solution.

Une fois le mélange devenu visuellement homogène, le volume a été complété jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Pour renforcer la dispersion des nanoparticules et assurer une homogénéisation optimale de la suspension, la solution a été placée dans un bain à ultrasons pendant une durée de 15 à 30 minutes.

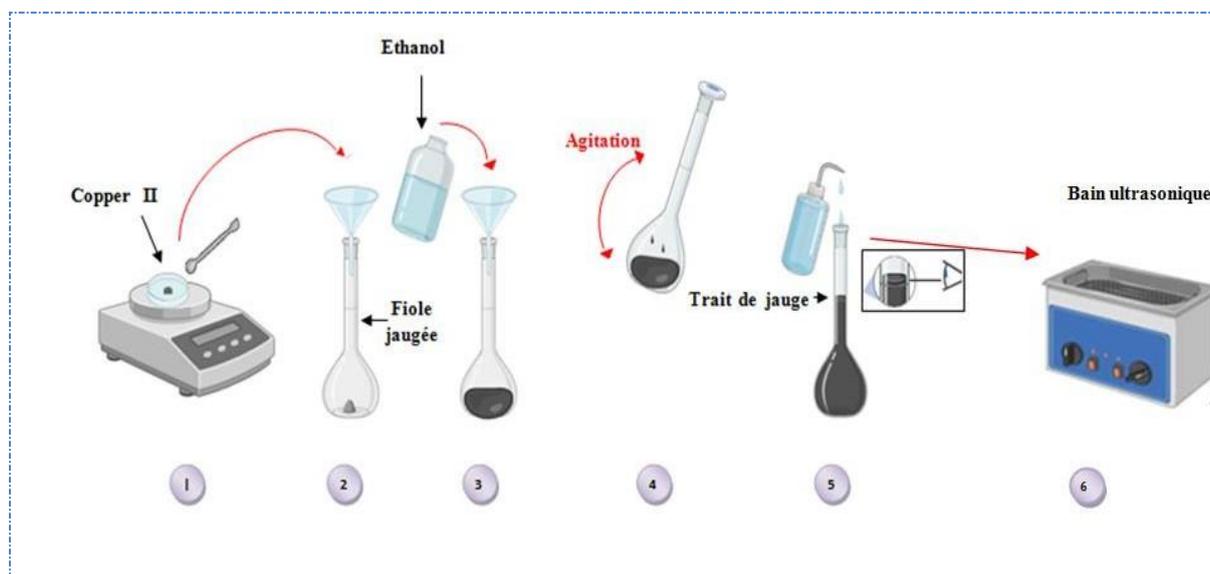


Figure II.4: Schéma des étapes de préparation des nanoparticules de CuO

Synthèse du nanocomposite ITO/PANI/CuO

Après la synthèse des films minces de polyaniline (PANI) sur des substrats conducteurs ITO par polymérisation électrochimique, le nanocomposite ITO/PANI/CuO a été élaboré par l'incorporation de nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO) dans la matrice de PANI. Cette incorporation a été réalisée par la technique de dépôt goutte à goutte (dropwise), qui consiste à ajouter lentement une solution homogène de CuO à la surface du film ITO/PANI.

Cette approche permet d'obtenir une distribution homogène des nanoparticules et de renforcer leur interaction avec la structure polymère conductrice, comme illustré dans la figure II.5.

NB : Ces expériences ont été répétées plusieurs fois sur plusieurs substrats de type ITO, en variant les potentiels appliqués ainsi que les vitesses de balayage, dans le but d'optimiser les conditions de synthèse et d'améliorer la qualité des films obtenus.

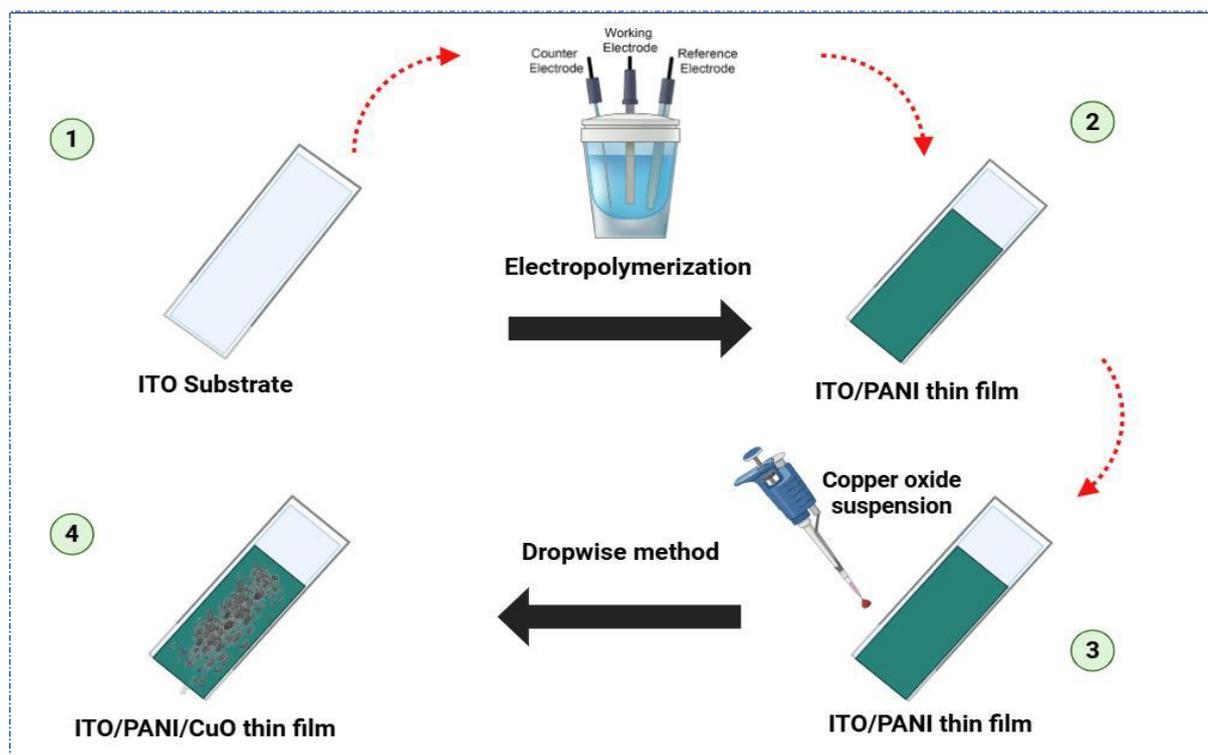


Figure II.5: Schéma du processus d'élaboration des films minces ITO/PANI/CuO

Méthode de caractérisation

Voltammétrie cyclique (VC)

La voltammétrie cyclique (VC) est une technique électrochimique largement utilisée pour étudier les propriétés des espèces électroactives et leurs mécanismes de réaction. Elle repose sur la variation cyclique du potentiel d'une électrode de travail à une vitesse de balayage définie, tout en enregistrant le courant généré [2].

Les courbes obtenues, appelées voltammogrammes, permettent d'analyser les processus d'oxydation et de réduction au sein du système étudié.

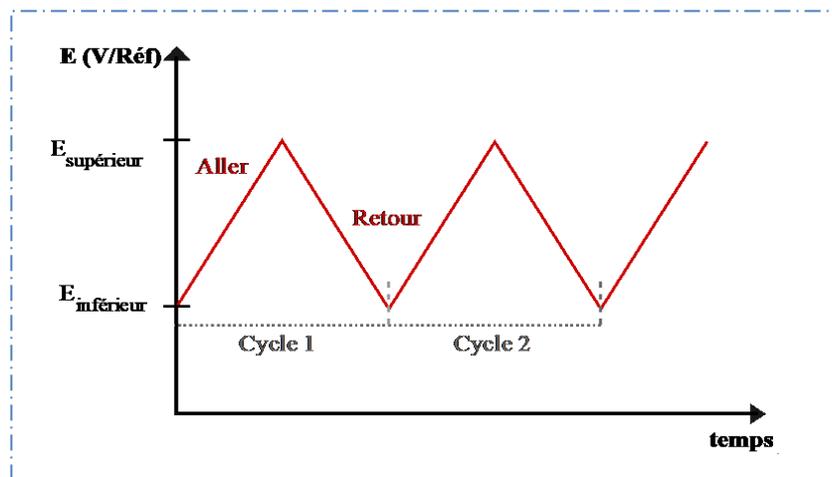


Figure II.6: Profil typique de la variation du potentiel en fonction du temps lors d'un cycle voltampérométrique à vitesse de balayage constante[1].

La figure II.6 illustre le principe de balayage du potentiel lors d'un cycle typique, tandis que la figure II.7 présente la forme générale d'un voltammogramme cyclique avec ses paramètres caractéristiques, tels que les courants de pic anodique (I_{pa}) et cathodique (I_{pc}), ainsi que les potentiels correspondants (E_{pa} et E_{pc}).

Dans ce travail, cette méthode a été employée comme outil principal pour caractériser les films ITO/PANI et ITO/PANI/CuO.

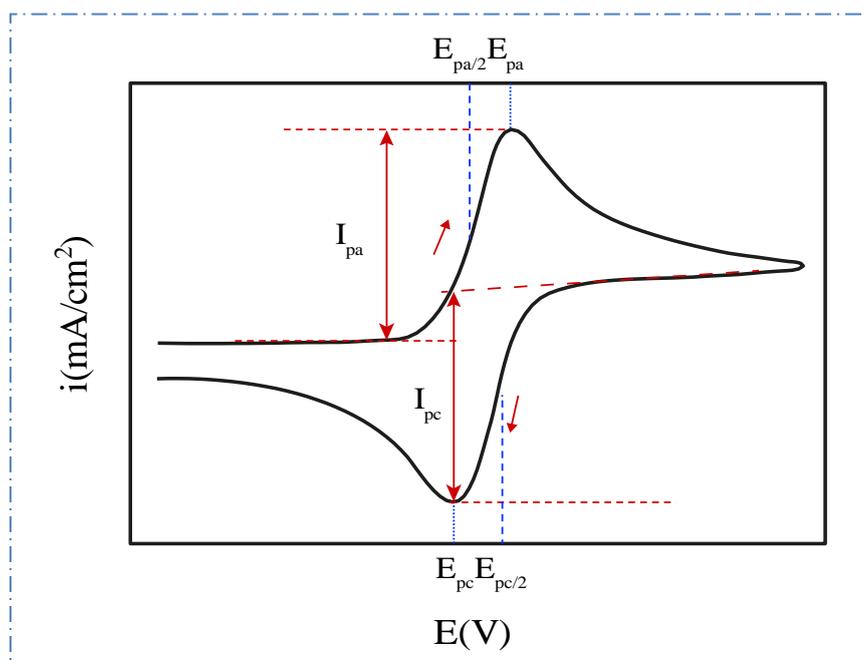


Figure II.7: Représentation schématique d'un voltammogramme cyclique indiquant les grandeurs caractéristiques (courants et potentiels de pic).

Chronoampérométrie (CA)

La chronoampérométrie est une technique électrochimique utilisée pour enregistrer la variation du courant en fonction du temps, suite à l'application soudaine d'un potentiel constant sur l'électrode de travail.

Cette méthode permet d'étudier la réponse transitoire du système électrochimique, notamment dans le cas d'une limitation diffusionnelle. Lorsque le potentiel appliqué est suffisamment élevé, le courant transitoire suit l'équation de Cottrell (II.1) [3,4]:

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

Avec:

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

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

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

A: la surface (cm^2).

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

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

: Le temps (s).

Cette méthode permet de quantifier la charge totale échangée (Q), proportionnelle à la quantité de matière réagie, et fournit des informations précieuses sur les propriétés de diffusion et la cinétique des réactions électrochimiques.

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

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

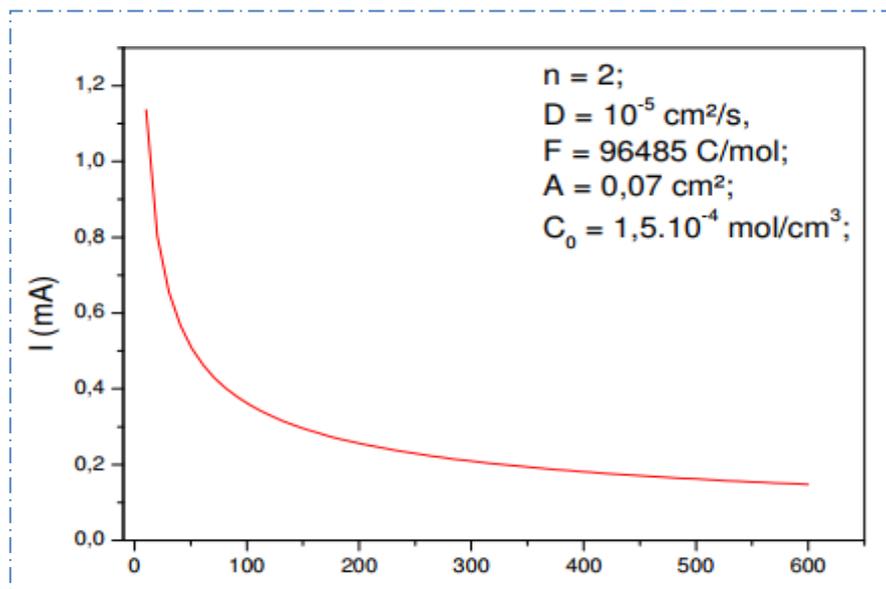


Figure II.8: Réponse chronoampérométrique typique — variation du courant en fonction du temps après application d'un potentiel constant.

Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une méthode puissante permettant d'explorer les mécanismes électrochimiques à l'interface électrode/électrolyte. Elle repose sur l'application d'une perturbation sinusoïdale de faible amplitude autour d'un potentiel de polarisation stable, et l'analyse de la réponse du système en fonction de la fréquence. Cette excitation minimale permet de conserver le système dans un régime quasi-linéaire, facilitant ainsi l'identification des processus selon leurs constantes de temps caractéristiques [5].

Le choix du type de régulation, qu'il soit potentiostatique (contrôle du potentiel) ou galvanostatique (contrôle du courant), dépend de la forme de la courbe courant-tension et du point de polarisation sélectionné pour la mesure. Pour modéliser le signal appliqué, on utilise une notation complexe :

$$X(t) = |X| \exp(j\omega t) \quad (\text{II.2})$$

Où $|X|$ est l'amplitude du signal, ω la pulsation liée à la fréquence de modulation f par $\omega = 2\pi f$, alors la réponse à cette perturbation aura la même forme mais sera déphasé d'un angle φ (II.3):

$$Y(t) = |Y| \exp [j(\omega t + \varphi)] \quad (\text{II.3})$$

Le rapport entre la réponse et l'excitation, soit $Z(\omega) = Y(\omega)/X(\omega)$, définit l'impédance complexe du système. Celle-ci peut s'exprimer en coordonnées polaires ($|Z|, \varphi$) ou cartésiennes :

$$Z(\omega) = \text{Re}[Z] + j \cdot \text{Im}[Z] = |Z| \cdot \cos(\varphi) + j|Z| \cdot \sin(\varphi) \quad (\text{II.4})$$

Aux hautes fréquences, la réponse est dominée par la résistance de transfert de charge (R_t) et la capacité de double couche (C_d), éléments caractéristiques des réactions rapides à l'interface. En revanche, aux basses fréquences, les phénomènes lents tels que la diffusion ou l'adsorption prennent le dessus.

Les résultats sont souvent représentés via des diagrammes de Nyquist, où l'on trace $\text{Im}(Z)$ en fonction de $\text{Re}(Z)$, ou des diagrammes de Bode, où l'on visualise le module de l'impédance et l'angle de phase en fonction de la fréquence (en échelle logarithmique) [6,7].

Grâce à sa nature non destructive, l'EIS est couramment utilisée pour le suivi de la corrosion, l'évaluation de la performance des inhibiteurs, l'analyse de revêtements protecteurs, ainsi que pour l'étude de l'évolution temporelle des systèmes électrochimiques complexes.

Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode d'imagerie utilisée pour explorer la surface des matériaux avec une très haute résolution, parfois inférieure à 5 nm. Elle repose sur l'interaction entre un faisceau fin d'électrons et l'échantillon analysé. Ce faisceau balaie la surface, provoquant l'émission d'électrons secondaires qui sont captés par un détecteur, produisant ainsi une image précise de la topographie. En plus de révéler la morphologie externe, cette technique fournit des informations sur la composition chimique, l'organisation cristalline et l'orientation des phases. L'appareil comprend une colonne sous vide équipée d'un canon à électrons, d'un système de focalisation, d'une platine mobile et de plusieurs détecteurs (électrons secondaires, rétrodiffusés, rayons X, etc.) qui permettent d'interpréter les signaux issus de la matière [8,9] (voir [figure II.9](#)).

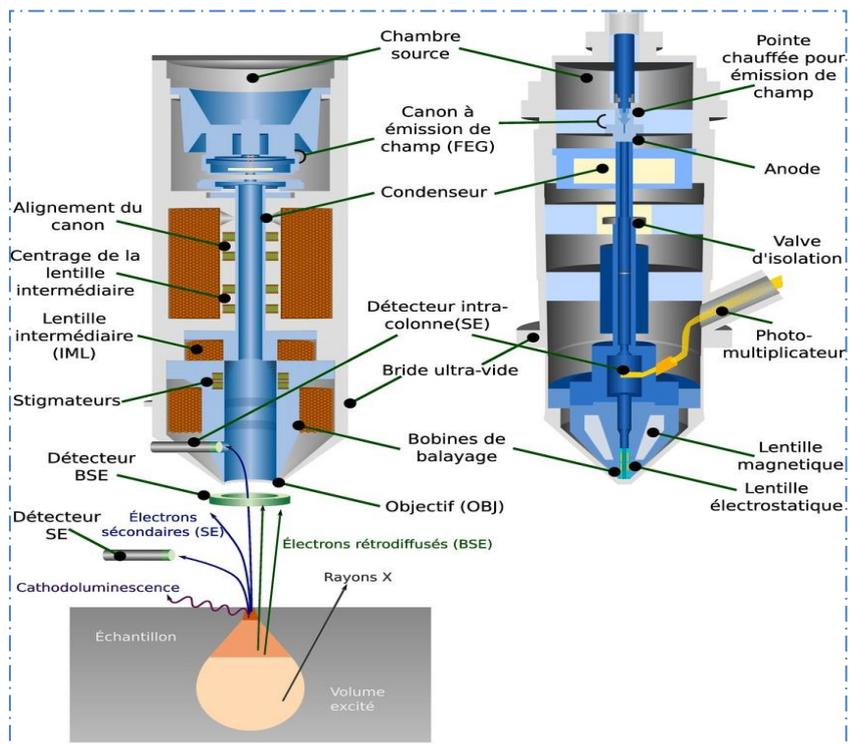


Figure II.9: Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage [10]

Nous avons utilisé un microscope électronique à balayage (MEB) en champ proche avec une tension d'accélération de 30 kV (Figure II.10) pour analyser nos échantillons, ce qui nous a permis de déterminer la forme et la taille des nanocomposites obtenus.



Figure II.10: Microscopie électronique à balayage couplé à l'EDX.

Spectroscopie d'absorption UV-Visible (UV-Vis)

La spectroscopie UV-visible est une technique d'analyse optique non destructive, largement utilisée pour la caractérisation des matériaux en couches minces tels que les films ITO/PANI et ITO/PANI/CuO. Elle repose sur le principe de l'absorption de la lumière par les électrons des molécules ou des atomes, qui effectuent des transitions électroniques entre niveaux d'énergie lorsqu'ils sont excités par une radiation électromagnétique [11].

Dans cette étude, la spectroscopie UV-Vis est utilisée pour évaluer les propriétés optiques des films déposés, notamment leur capacité d'absorption et leur transparence dans le domaine spectral compris entre 200 et 800 nm (Figure II.11), soit de l'ultraviolet proche jusqu'au rouge du visible [12]. Ce domaine permet de suivre les bandes caractéristiques d'absorption liées aux transitions $\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$ ou aux effets plasmoniques possibles dans les couches contenant des oxydes métalliques comme CuO [13].

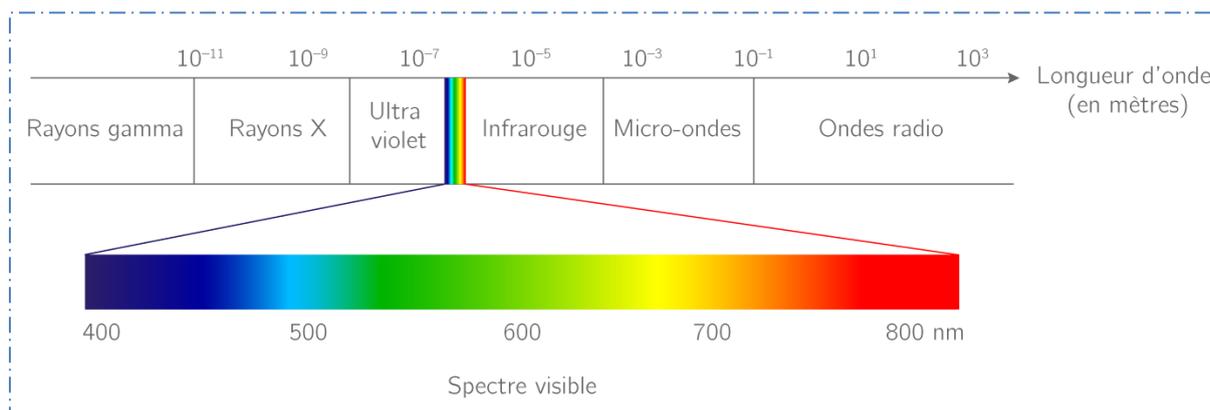


Figure II.11: *Domaine spectrale de la lumière Visible.*

Les spectres UV-Vis obtenus offrent ainsi des informations précieuses sur la structure électronique, le degré de conjugaison des polymères conducteurs comme la polyaniline (PANI), ainsi que sur l'interaction entre les différentes phases présentes dans les films multicouches.

Références

- [1] A. HENNI, Elaboration de films minces à base d'oxydes métalliques (ZnO) sur supports transparents et leurs applications en photovoltaïque, (2015).
- [2] M. Rafiee, D.J. Abrams, L. Cardinale, Z. Goss, A. Romero-Arenas, S.S. Stahl, Cyclic voltammetry and chronoamperometry: mechanistic tools for organic electrosynthesis, *Chem. Soc. Rev.* 53 (2024) 566–585.
- [3] R. Sabzi, R. Arefinia, Investigation of zinc as a scale and corrosion inhibitor of carbon steel in artificial seawater, *Corros. Sci.* 153 (2019) 292–300.
- [4] K. Liu, Y. Ma, M. Kang, B. Wang, Facile visualization of the initial nucleation and growth of an active metal electrodeposited in a high temperature molten salt using a detachable disk electrode, *Electrochem. Commun.* 117 (2020) 106780.
- [5] V. Vivier, M.E. Orazem, Impedance analysis of electrochemical systems, *Chem. Rev.* 122 (2022) 11131–11168.
- [6] A.C. Lazanas, M.I. Prodromidis, Electrochemical impedance spectroscopy— a tutorial, *ACS Meas. Sci. Au.* 3 (2023) 162–193.
- [7] L.A.Santa-Cruz, F.C.Tavares, L.F.Loguercio, C.I.L.DosSantos, R.A.Galvão, O.A.L. Alves, M.Z. Oliveira, R.M. Torresi, G. Machado, Electrochemical impedance spectroscopy: from breakthroughs to functional utility in supercapacitors and batteries— a comprehensive assessment, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2024).
- [8] M.M. Khan, Scanning electron microscopy, in: *Photocatal. Synth. Charact. Methods*, Elsevier, 2025: pp. 281–294.
- [9] K.S. Al-Namshah, M. Shkir, F.A. Ibrahim, M.S. Hamdy, Auto combustion synthesis and characterization of Co doped ZnO nanoparticles with boosted photocatalytic performance, *Phys. B Condens. Matter.* 625 (2022) 413459.
- [10] A. HINANA, Synthèse, caractérisation et application d'un nanocomposite à base de polymère, (2024).
- [11] M.S.H. Akash, K. Rehman, Ultraviolet-visible (UV-VIS) spectroscopy, in: *Essentials Pharm. Anal.*, Springer, 2020: pp. 29–56.

- [12] M.Z. Chekroun, M.A. Benali, I.E. Yahiaoui, M. Debab, M.Z. Belmehdi, H. Tabet-Derraz, Optical properties behavior of ZnO nanoparticles deposited on glass in the ultraviolet–visible spectral range: experimental and numerical study, *Opt. Mater. (Amst)*. 132 (2022) 112769.
- [13] E. Arulkumar, S. Thanikaikarasan, Structure, morphology, composition, optical properties and catalytic activity of nanomaterials CuO, NiO, CuO/NiO using methylene blue, *Optik (Stuttg)*. 302 (2024) 171685.

Chapitre III. Résultats et discussion

III.1 Résultats expérimentaux et caractérisation des films minces PANI et PANI/CuO

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux issus de la synthèse électrochimique de films minces de polyaniline (PANI) ainsi que de films nanocomposites PANI/CuO, déposés sur des substrats conducteurs en oxyde d'indium-étain (ITO). Deux techniques électrochimiques principales ont été mises en œuvre pour la formation des films : la voltampérométrie cyclique (VC) et la chronoampérométrie (CA), afin d'optimiser les conditions de dépôt.

Les matériaux élaborés ont été caractérisés à l'aide de différentes techniques analytiques afin d'évaluer leur morphologie de surface, leurs propriétés optiques et leurs performances électrochimiques. La microscopie électronique à balayage (MEB) a permis d'observer la topographie et la structuration des films à l'échelle nanométrique. La spectroscopie UV-Visible a été utilisée pour étudier les transitions électroniques caractéristiques du PANI et l'impact de l'incorporation de nanoparticules de CuO.

Les propriétés électrochimiques ont été étudiées principalement dans le but d'évaluer les performances des films en tant qu'électrodes pour applications dans les supercondensateurs, en utilisant la voltampérométrie cyclique (VC). Par ailleurs, l'effet électrochromique des films de PANI, c'est-à-dire leur capacité à changer de couleur selon l'état d'oxydation, a également été observé. Enfin, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a été utilisée pour analyser la résistance de charge et les caractéristiques de transfert électronique, permettant ainsi d'évaluer la conductivité ionique globale des systèmes étudiés.

III.2 Électrodéposition des films minces ITO/PANI

III.2.1 Électrodéposition par voltammétrie cyclique

Fig. 1(a) et Fig. 1(b) présentent les résultats obtenus lors de la synthèse électrochimique de la polyaniline (PANI) sur un substrat conducteur de type ITO, réalisée par voltammétrie cyclique (VC) dans une solution de H_2SO_4 0,5 M contenant de l'aniline. Le balayage de potentiel a été effectué entre $-0,2$ V et $+1,2$ V vs Ag/AgCl, à une vitesse de 50 mV/s.

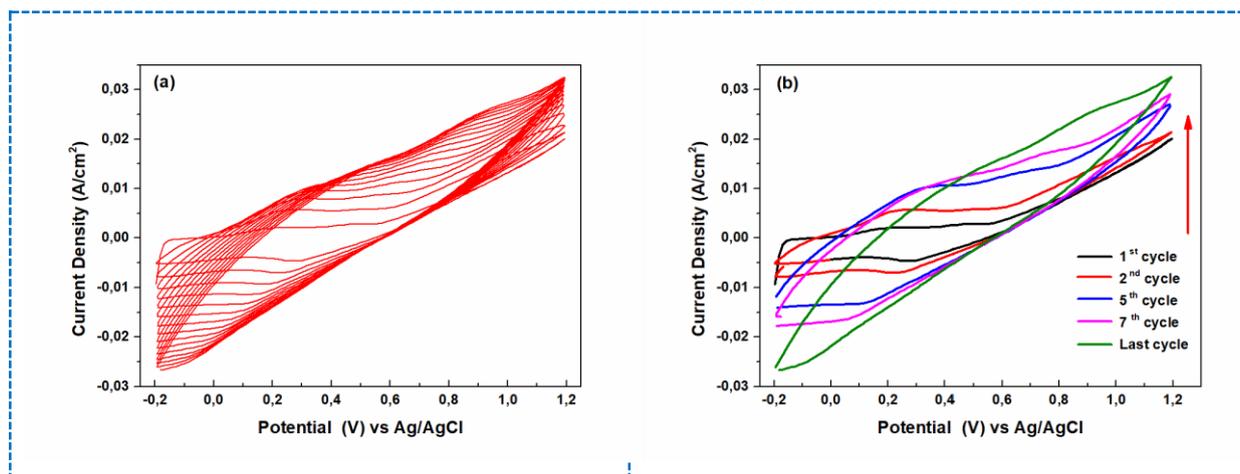


Figure III.1: Voltammogrammes cycliques (VC) enregistrés lors de l'électrodéposition d'un film mince de PANI sur substrat ITO dans une solution contenant 0,25M d'aniline et 0,5M d'acide sulfurique. (a) 15 cycles successifs entre $-0,1$ V et $+1,2$ Vs Ag/Ag Cl à une vitesse de balayage de 50 mV/s. (b) Comparaison de 5 cycles représentatifs: 1er, 2e, 5e, 7e et dernier cycle.

Les voltammogrammes successifs illustrés dans la [Figure III.1 \(a\)](#), enregistrés au cours de 15 cycles, montrent une augmentation progressive de la densité de courant, traduisant une croissance continue et contrôlée du film de PANI à la surface de l'électrode. Lors du premier cycle, un pic anodique prononcé apparaît vers $+1,1$ V, associé à l'oxydation de l'aniline monomère sur l'électrode nue. Ce pic disparaît dans les cycles suivants, indiquant le début de la polymérisation électrochimique et la formation du film.

À partir du deuxième cycle, plusieurs couples redox se dessinent, caractéristiques des transitions entre les différentes formes d'oxydation de la polyaniline. Le pic d'oxydation observé vers $+0,3$ V correspond à la transition de la leucoemeraldine vers la forme radicalaire (emeraldine). Un second pic vers $+0,5$ V peut être attribué à l'oxydation d'espèces intermédiaires ou de sous-produits. Un pic plus élevé, vers $+0,9$ V, reflète la poursuite de l'oxydation de l'aniline sur une surface déjà modifiée par du PANI.

La [Figure III.1 \(b\)](#) met en évidence l'évolution des cycles spécifiques (1^{er}, 2^e, 5^e, 7^e et dernier), montrant une croissance progressive des densités de courant et une meilleure définition des pics redox. Cette évolution traduit l'épaississement du film et l'amélioration de ses propriétés électrochimiques. La symétrie croissante des courbes et la stabilisation des pics

indiquent un comportement redox réversible ainsi qu'une morphologie homogène du dépôt[1–3].

Visuellement, un film vert foncé de PANI est observé sur le substrat ITO en fin de synthèse, caractéristique de la forme oxydée du polymère (emeraldine salt). Ces résultats confirment l'efficacité de la voltammétrie cyclique pour la synthèse contrôlée de films conducteurs de PANI, en accord avec les travaux de G. Wu *et al.* [4] et F. Saouti *et al.*[5].

III.2.2 Électrodéposition par chronoampérométrie

La Figure III.2 illustre le chronoampérogramme obtenu lors de l'électrodéposition d'un film mince de polyaniline (PANI) sur un substrat en ITO, réalisée à un potentiel constant de +1,0 V vs Ag/AgCl pendant 300 secondes. La courbe présente un pic initial de courant capacitif, associé à la charge de la double couche électrochimique à l'interface électrode/électrolyte.

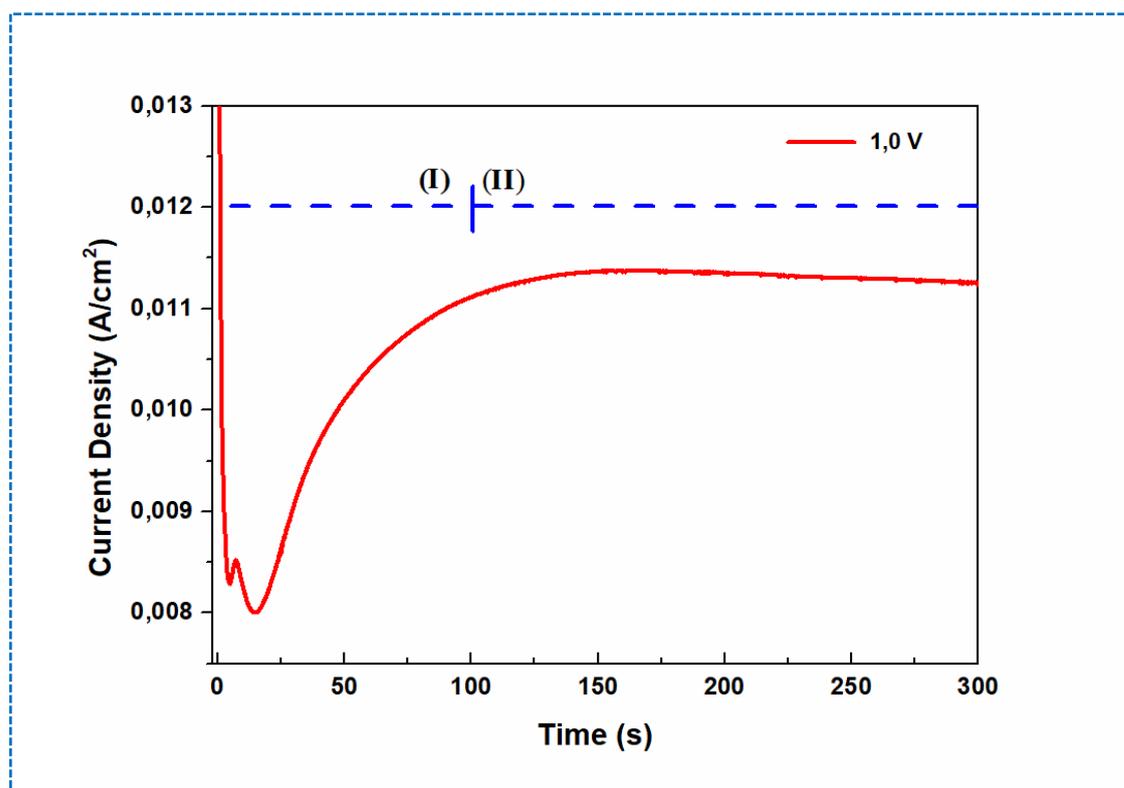


Figure III.2: Chronoampérogramme enregistré lors de l'électrodéposition de PANI sur ITO à +1,0V vs Ag/AgCl pendant 300s.

Par la suite, le courant chute brièvement avant d'augmenter progressivement selon deux étapes distinctes.

- ❖ La première étape (zone I) correspond à une nucléation instantanée du film de PANI, marquant l'amorçage du dépôt.
- ❖ La seconde étape (zone II) traduit une croissance continue et progressive du film, par accumulation des espèces oxydées de l'aniline à la surface active de l'électrode.

Finalement, la densité de courant se stabilise, atteignant un plateau caractéristique d'un régime de dépôt stable, ce qui témoigne d'une cinétique de croissance bien contrôlée. Ce comportement est typique d'un dépôt électrochimique homogène, en accord avec les observations rapportées par Aziz Aynaou *et al.* [6] et Maria del Carmen Aguirre *et al.* [7].

III.3 Caractérisation des films minces ITO/PANI et ITO/PANI/CuO

III.3.1 Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour examiner la morphologie de surface de trois échantillons sous forme de films minces déposés sur des substrats d'ITO : la polyaniline pure (PANI), l'oxyde de cuivre pur (CuO) et le nanocomposite PANI–CuO, comme illustré dans la [Figure III.3](#).

L'image MEB du film mince de PANI ([Figure III.3a](#)) révèle une morphologie typique en réseau de nanofibres entremêlées, formant une architecture tridimensionnelle poreuse. Cette structure fibrillaire, caractéristique des films de PANI électrodéposés en milieu acide, offre une surface spécifique élevée, favorable aux échanges ioniques et aux réactions électrochimiques. L'uniformité du maillage fibrillaire témoigne d'une croissance homogène et contrôlée du polymère sur le substrat ITO.

Concernant le film de CuO pur ([Figure III.3b](#)), la micrographie montre une distribution de cristaux bien définis à morphologie cubique ou quasi-cubique, faiblement agglomérés. Ces particules aux contours nets présentent une cristallinité marquée, avec des facettes planes et régulières. Cette configuration plus compacte et moins poreuse contraste clairement avec celle du film de PANI.

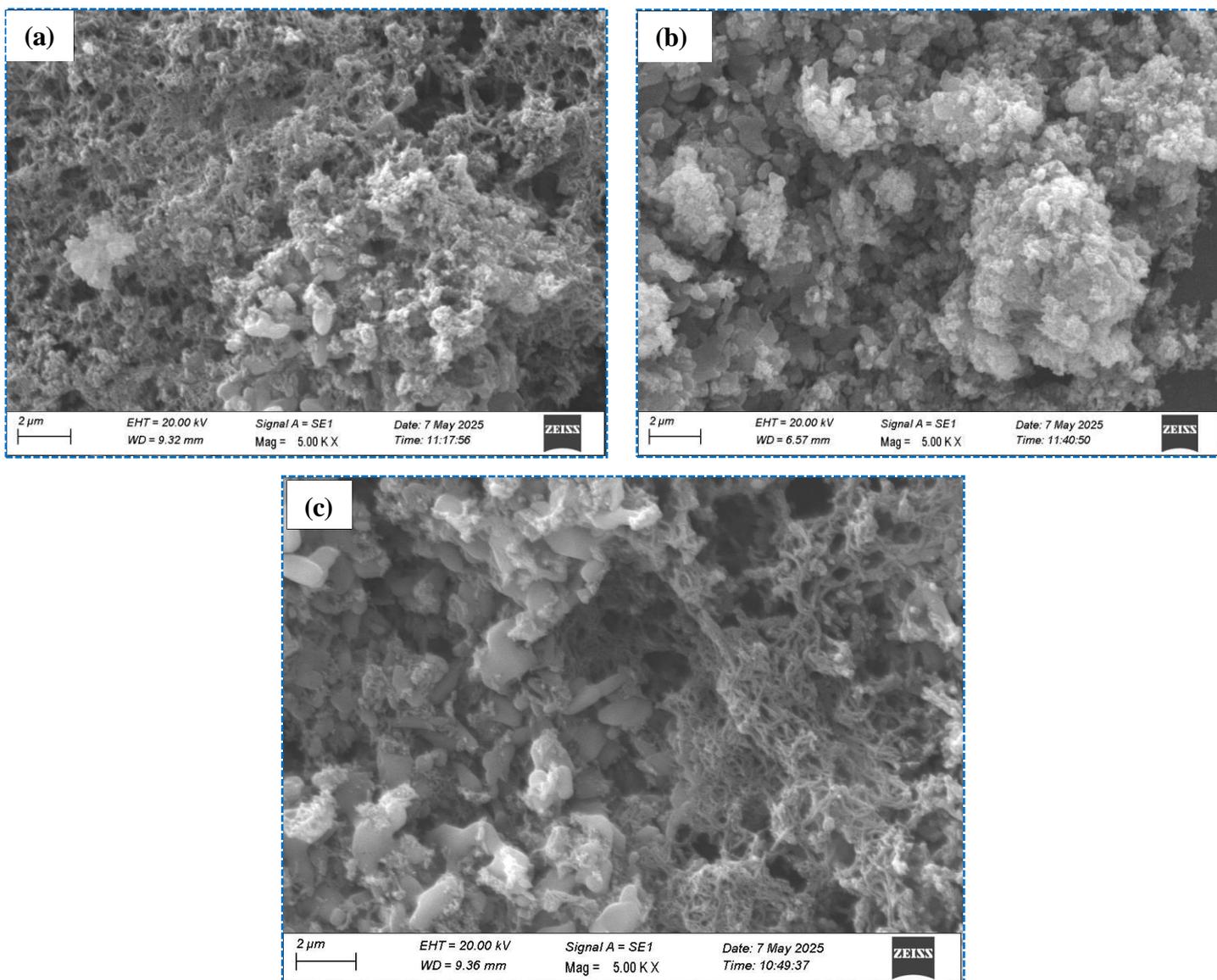


Figure III.3: Morphologie MEB des films minces de PANI, CuO et du nanocomposite PANI– CuO déposés sur ITO

Enfin, le nanocomposite PANI–CuO (Figure III.3c) présente une structure hybride combinant les nanofibres du PANI et les cristaux cubiques du CuO. Ces derniers apparaissent enchâssés dans le réseau polymérique, formant une texture plus dense et rugueuse. L'intégration homogène des deux composants génère une synergie structurelle bénéfique, susceptible d'améliorer à la fois la conduction électronique et ionique. Cette morphologie interconnectée est en accord avec les travaux de Rahim *et al.* [8], qui ont rapporté des structures similaires dans des systèmes composites PANI–CuO.

III.3.2 Caractérisation optique par spectroscopie UV-Vis

Les spectres UV-Vis des films minces de PANI déposés sur substrats ITO, avec et sans l'incorporation de nanoparticules de CuO, sont illustrés à la [Figure III.4](#).

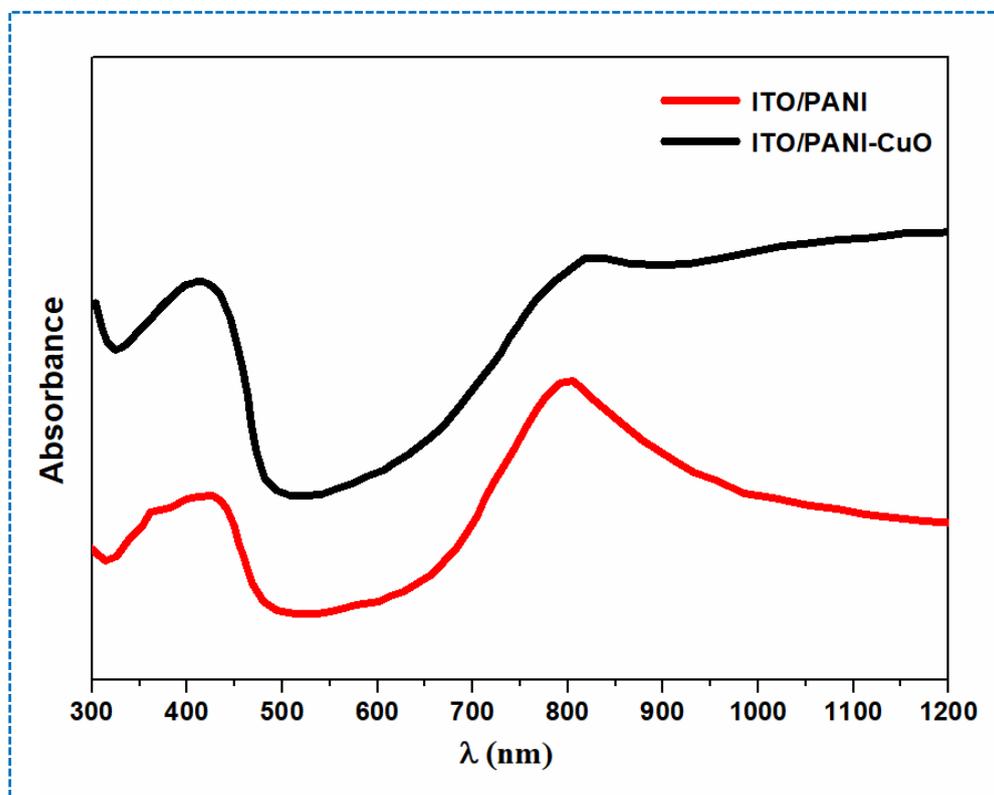


Figure III.4: Spectres d'absorption UV-Vis des films minces de PANI et du nanocomposite PANI-CuO déposés sur substrats ITO

Le film ITO/PANI présente trois bandes d'absorption caractéristiques autour de 320 nm, 430 nm et 800 nm. La bande vers 320 nm est attribuée à la transition $\pi-\pi^*$ dans les cycles benzoïdes, typique de la forme leucoemeraldine de la polyaniline. Le second pic, situé autour de 430 nm, est associé aux transitions $n-\pi^*$ ou aux états polaroniques liés à la forme emeraldine partiellement oxydée du polymère. Enfin, la large bande centrée à environ 800 nm est caractéristique des transitions inter bandes entre états bipolaroniques, ce qui est un indicateur d'un niveau élevé de dopage et de bonne conductivité.

Dans le cas du nanocomposite ITO/PANI-CuO, on observe une augmentation significative de l'intensité globale d'absorption, ainsi qu'un léger décalage vers les grandes longueurs d'onde. Ce comportement est attribué à l'interaction entre la matrice conductrice du

PANI et les nanoparticules de CuO, qui favorise la délocalisation des charges et amplifie les transitions électroniques. L'ajout du CuO semble également contribuer à une meilleure organisation structurale du film, ce qui améliore ses propriétés optoélectroniques. Ces résultats corroborent ceux rapportés dans la littérature [3,9–11], soulignant l'intérêt des nanocomposites PANI-métal/oxyde métallique dans les applications optoélectroniques et photovoltaïques.

III.4 Analyse électrochimique des films minces ITO/PANI et ITO/PANI/CuO

III.4.1 Analyse par voltammétrie cyclique

La vitesse de balayage joue un rôle déterminant dans la croissance électrochimique des films minces de polyaniline PANI sur substrat ITO.

En effet, une augmentation progressive de la vitesse de balayage de 5 à 100 mV/s (valeurs testées : 5, 10, 20, 30, 50, 70 et 100 mV/s) se traduit par une accélération notable du processus de polymérisation et par conséquent une croissance plus rapide du film de PANI. Plus la vitesse est élevée, plus le taux de génération des espèces oxydées à la surface de l'électrode augmente, ce qui favorise la formation d'un film plus épais et plus dense en un temps réduit.

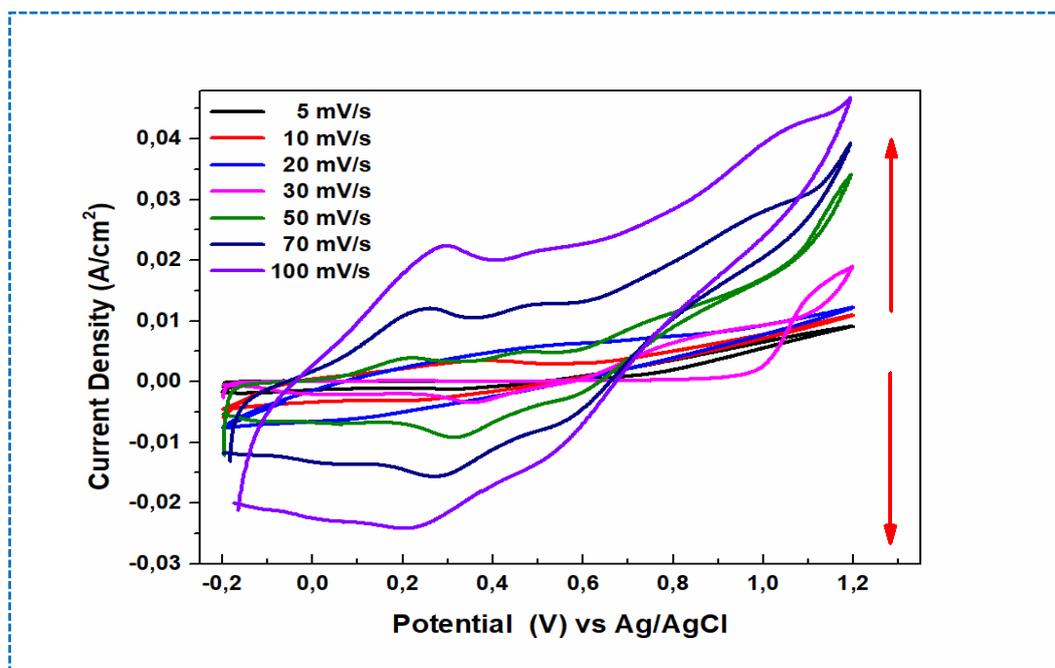


Figure III.5: Effet de la vitesse de balayage sur la croissance électrochimique du film de PANI sur ITO

Les voltammogrammes obtenus à ces différentes vitesses, présentés dans la [Figure III.5](#), révèlent des pics d'oxydation et de réduction bien définis, caractéristiques des transitions entre les états d'oxydation de la PANI. L'intensité croissante des pics avec la vitesse de balayage indique une activité électrochimique renforcée, alors que le décalage des pics vers des potentiels plus positifs (oxydation) et plus négatifs (réduction) suggère un comportement quasi-réversible, typique des polymères conducteurs.

Ces résultats confirment que le contrôle précis de la vitesse de balayage permet non seulement d'ajuster la cinétique de croissance, mais aussi d'influencer la structure et les propriétés électrochimiques du film obtenu. Ce comportement est en accord avec les études antérieures rapportées dans la littérature [12–14].

III.4.2 Analyse par chronoampérométrie

La [Figure III.6](#) illustre les chronoampérométries enregistrées lors de l'électrodéposition du film PANI à quatre potentiels différents (0,6 V, 0,8 V, 0,9 V et 1,0 V vs Ag/AgCl). Chaque courbe présente un comportement typique en deux phases distinctes : une chute rapide initiale du courant (zone I), suivie d'une augmentation progressive (zone II). Cette évolution traduit respectivement les étapes de nucléation du film puis de croissance continue du polymère conducteur à la surface de l'électrode ITO.

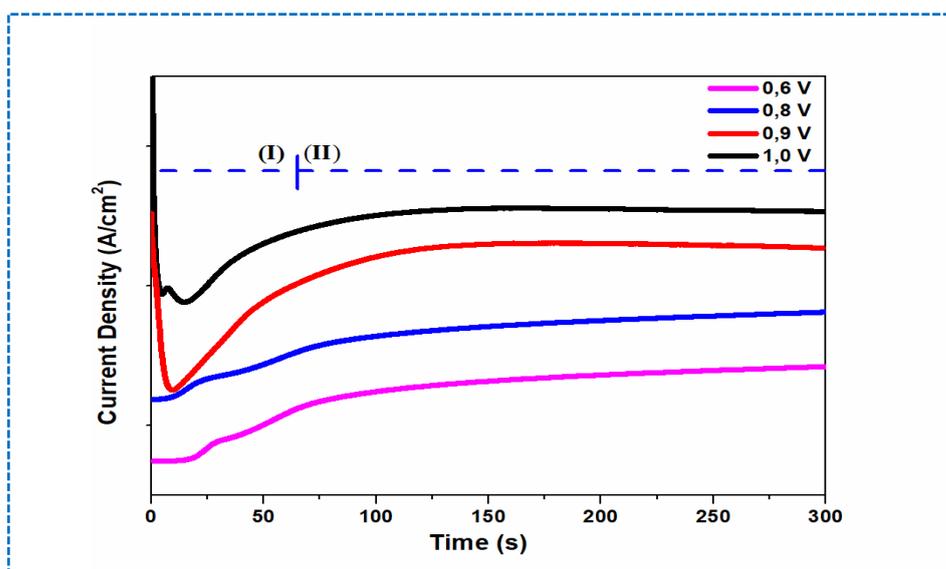


Figure III.6: Chronoampérométries enregistrées lors de l'électrodéposition du film de PANI sur substrats ITO à différents potentiels (0,6 V à 1,0 V vs Ag/AgCl) pendant 300 s

La chute initiale du courant est attribuée à la formation rapide de noyaux actifs, tandis que l'augmentation progressive reflète l'épaississement du film et la diffusion continue des espèces réactives vers la surface électrode. On observe que la densité de courant augmente significativement avec le potentiel appliqué, atteignant une valeur maximale à 1,0 V (courbe noire). Ce comportement indique une cinétique de polymérisation plus rapide, favorisée par un champ électrique plus fort, qui améliore le transport ionique et la vitesse d'oxydation des monomères.

En revanche, à 0,6 V (courbe rose), l'intensité du courant reste faible et croît lentement, suggérant une nucléation plus lente et un dépôt moins dense. Ce potentiel modéré entraîne la formation d'un film plus uniforme et lisse, bien que plus mince.

Ces résultats démontrent que le potentiel d'électrodéposition joue un rôle clé dans la morphologie et l'épaisseur du film : des potentiels élevés favorisent des dépôts plus épais mais potentiellement plus rugueux, tandis que des potentiels faibles conduisent à des couches plus homogènes mais de moindre épaisseur. L'optimisation du potentiel est donc cruciale pour adapter les propriétés du film aux applications visées.

III.4.3 Étude de l'effet électrochromique

L'étude du comportement électrochimique et électrochromique des films minces de polyaniline (PANI) déposés sur des substrats en verre conducteur de type ITO a été menée dans un milieu acide, en utilisant une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4 1 M) comme électrolyte. Les résultats expérimentaux sont présentés dans la [Figure III.7](#), qui illustre le voltammogramme cyclique enregistré à une vitesse de balayage de 50 mV/s. Ce voltammogramme révèle des transitions redox caractéristiques du PANI, qui s'accompagnent de changements de couleur nets, traduisant son comportement électrochromique.

Dans la plage de potentiel comprise entre $-0,6$ V et environ $0,1$ V (vs Ag/AgCl), le film de PANI se trouve dans son état totalement réduit. Cet état correspond à la forme appelée leucoemeraldine base (LB), qui est électriquement isolante et se manifeste visuellement par une couleur jaune pâle. Lorsque le potentiel appliqué augmente, un pic d'oxydation bien défini apparaît aux alentours de $+0,4$ V. Ce pic traduit la transition du PANI depuis l'état leucoemeraldine vers la forme emeraldine salt (ES), électriquement conductrice. Cette transition est associée à une couleur verte visible sur le film et correspond à un

Processus de dopage anionique, dans le quel des ions sulfate (SO_4^{2-}) s'insèrent dans le polymère lors de l'oxydation. Ce mécanisme peut être représenté par la réaction suivante :

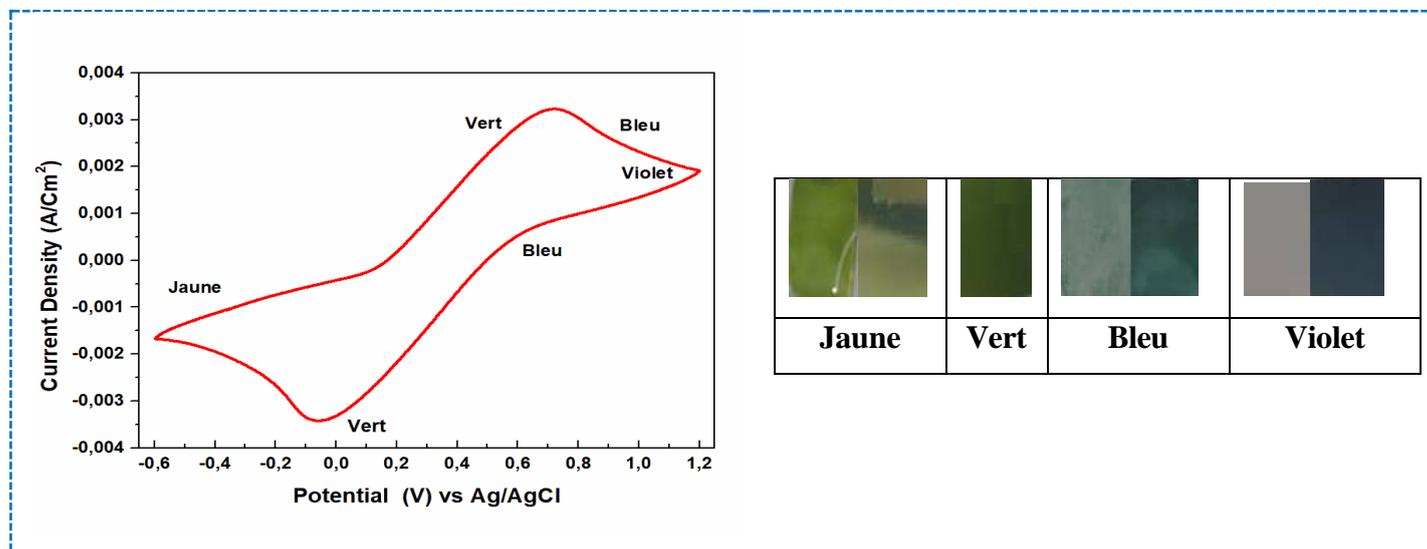
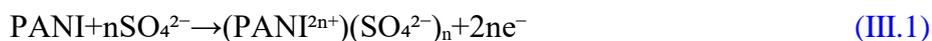


Figure III.7: Voltammogramme cyclique illustrant le comportement électrochimique du film ITO/PANI dans une solution de H_2SO_4 1 M, à une vitesse de balayage de 50 mV/s

Lors du balayage inverse (réduction), un pic de réduction est observé, indiquant la sortie des anions dopants et le retour progressif du film à son état initial. Ce processus de dopage/dédopage réversible confirme le bon fonctionnement électrochimique du matériau ainsi que la stabilité de sa structure. La forme emeraldine salt, qui représente un état semi-oxydé, est largement considérée comme la phase la plus stable et la plus utile pour des applications électrochimiques ou optoélectroniques.

À des potentiels plus élevés, généralement supérieurs à +0,8 V, une autre transition peut être observée, bien que moins marquée dans la figure expérimentale. Elle correspond à l'oxydation du PANI vers sa forme pernigraniline (PN), fortement oxydée, et dont la couleur visible est souvent bleue foncée ou violette. Toutefois, cette forme est instable et difficile à maintenir dans des conditions normales.

L'ensemble de ces transitions redox observées est en accord avec les résultats rapportés dans la littérature [12,13], confirmant la nature électrochromique du PANI. Ce comportement permet de moduler la couleur du film en fonction du potentiel appliqué, ce qui

rend ce matériau particulièrement prometteur pour des applications dans les dispositifs électrochromiques, les capteurs optiques et les systèmes de mémoire visuelle.

Afin de mieux illustrer les différentes formes redox des polyanilines observées lors des cycles voltampérométriques, le [Tableau III.1](#) ci-dessous récapitule les états d'oxydation majeurs du PANI, les couleurs associées à chaque forme ainsi que les plages de potentiel correspondantes. Cette classification permet de mieux comprendre la transition électrochromique du matériau en milieu acide, comme observé dans la [Figure III.7](#).

Tableau III.1: Résumé des principaux états redox de la polyaniline (PANI) avec leurs couleurs caractéristiques et les plages de potentiel correspondantes en milieu acide.

| Conditions typiques d'apparition | Comportement électrique | Couleur | État d'oxydation | État du PANI |
|---|-------------------------|---------------|-------------------|---------------------------|
| Potentiels négatifs (ex: <math><0\text{ V}</math> vs Ag/AgCl), en milieu Acide faible ou neutre | Isolant | Jaune | Totalement réduit | Leucoemeraldine base (LB) |
| État intermédiaire non dopé, souvent observé après dédopage ou en Milieu neutre | Isolant sauf dopé | Bleu à violet | Semi-oxydé | Émeraldine base (EB) |
| Milieu acide fort (ex: H_2SO_4), potentiels modérés (ex: 0,2 à 0,5 V vs Ag/AgCl) | Conducteur | Vert | Semi-oxydé dopé | Émeraldine sel (ES) |
| Potentiels élevés (>0,8 V), rarement stable, peu observé expérimentalement | Faiblement conducteur | Violet | Totalement oxydé | Pernigraniline base (PNB) |

III.4.4 Analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a été employée afin de caractériser les propriétés électrochimiques et la résistance au transfert de charge des électrodes modifiées ITO/PANI, ITO/CuO et ITO/PANI-CuO. Les mesures ont été effectuées dans une plage de fréquences allant de 10^4 Hz à 0.01 Hz avec une amplitude de signal de 100 μA (RMS) répartie sur 30 points. Les résultats sont présentés sous forme de diagrammes de Nyquist dans la [Figure III.8 \(a-c\)](#).

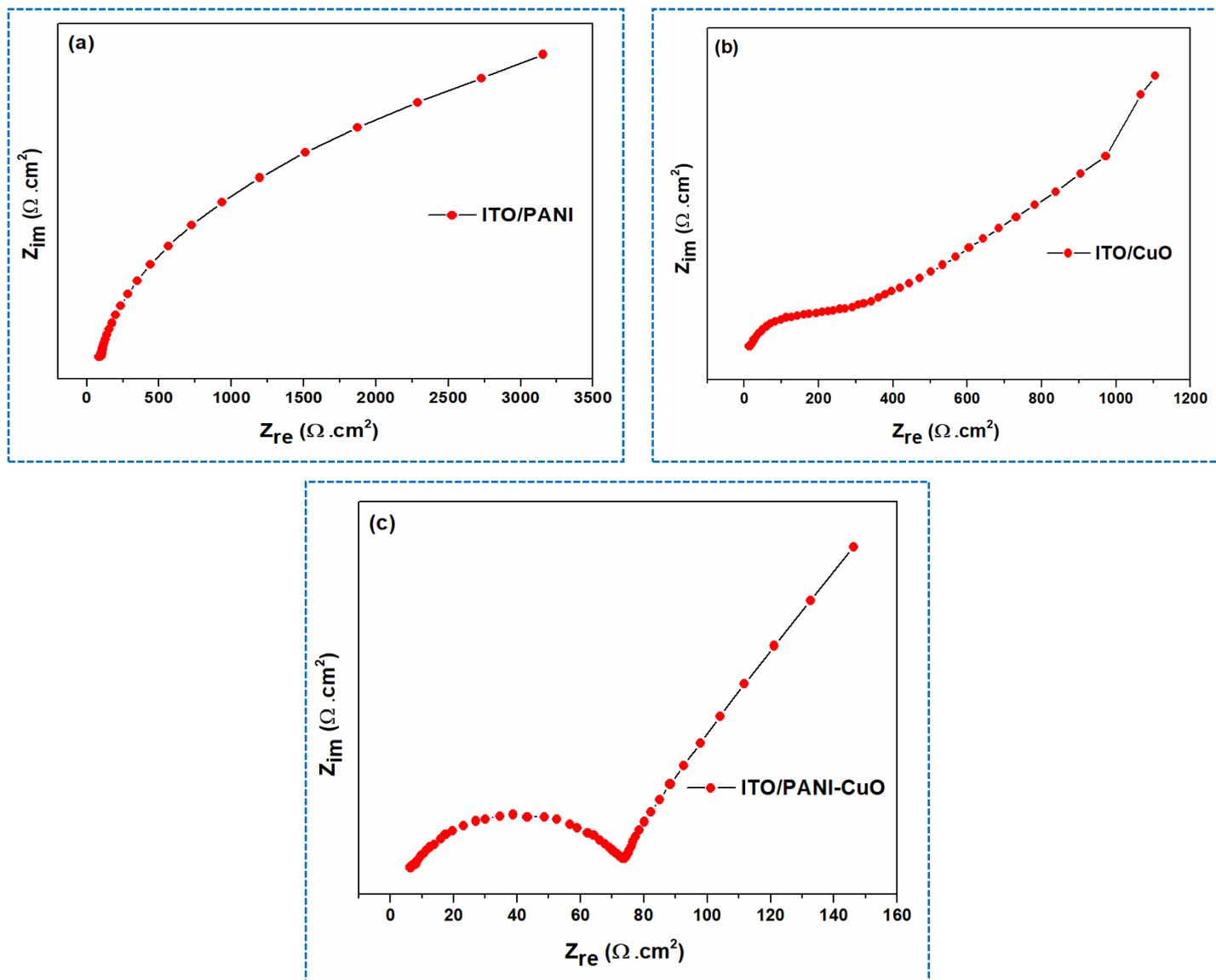


Figure III.8: Diagrammes de Nyquist obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) pour les électrodes modifiées: (a) ITO/PANI, (b) ITO/CuO, et (c) ITO/PANI-CuO, dans une plage de fréquence de 10^4 Hz à 0.01 Hz avec une amplitude de $100 \mu A$ RMS

Les courbes de Nyquist obtenues présentent typiquement deux domaines distincts : un arc semi-circulaire dans la région des hautes fréquences, correspondant à la résistance au transfert de charge (R_{ct}), et une ligne droite inclinée dans la région des basses fréquences, liée aux processus diffusifs au sein de l'électrode ou de l'électrolyte [15–17].

Dans le cas de l'électrode ITO/PANI (Figure III.8a), le diagramme révèle un arc semi-circulaire extrêmement large, avec une résistance de transfert de charge atteignant environ $3000 \Omega \cdot cm^2$. Cette forte valeur de R_{ct} suggère une conductivité électronique médiocre,

probablement due à une organisation moléculaire imparfaite ou à une faible densité de dopage dans le film de polyaniline [18].

En revanche, l'électrode ITO/CuO (Figure III.8b) présente un arc plus modéré, indiquant une réduction notable de la résistance de charge à environ $1000 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Cette amélioration peut être attribuée à la nature semi-conductrice du CuO (type p), qui facilite partiellement le transfert des charges grâce à ses porteurs majoritaires (trous). Néanmoins, la résistance reste relativement élevée, témoignant d'une interface électrode/électrolyte encore imparfaite.

L'électrode hybride ITO/PANI-CuO (Figure III.8c) montre un comportement électrochimique nettement supérieur. Le diagramme met en évidence un arc semi-circulaire beaucoup plus petit, suivi d'une ligne droite inclinée bien définie. La résistance de transfert de charge γ est significativement réduite ($\sim 80 \Omega \cdot \text{cm}^2$), indiquant une cinétique de charge favorable à l'interface. Ce résultat démontre l'effet synergique entre le PANI et le CuO : le PANI fournit une matrice conductrice hautement dopable, tandis que les nanoparticules de CuO augmentent la surface active et améliorent le transport ionique et électronique. Cette synergie aboutit à une interface plus homogène et réactive, favorisant ainsi le passage des charges à travers l'électrode [10,19,20].

III.5 Évaluation des propriétés supercapacitives des films minces ITO/PANI et ITO/PANI/CuO

Afin d'évaluer les performances des électrodes modifiées que nous avons développées, nous avons étudié leur comportement capacitif sous forme de supercondensateurs à l'aide de la technique de voltampérométrie cyclique, dans une fenêtre de potentiel allant de -0,2 à 0,8 V par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl, et en utilisant une vitesse de balayage fixe de 10 mV/s. Les résultats obtenus, illustrés dans la Figure III.9, révèlent des différences marquées dans le comportement électrochimique des trois configurations testées.

En particulier, l'électrode nanocomposite ITO/PANI-CuO présente une densité de courant significativement plus élevée et une aire sous la courbe voltampérométrique nettement plus grande que celles des électrodes individuelles. Ce comportement indique une capacité spécifique accrue, attribuable à la synergie entre la conductivité intrinsèque de la

polyaniline (PANI) et les propriétés pseudo capacitatives de l'oxyde de cuivre (CuO) [21,22]. L'électrode ITO/PANI montre également un bon comportement capacitif, avec une forme de courbe quasi rectangulaire et symétrique, révélant une bonne réversibilité des processus redox.

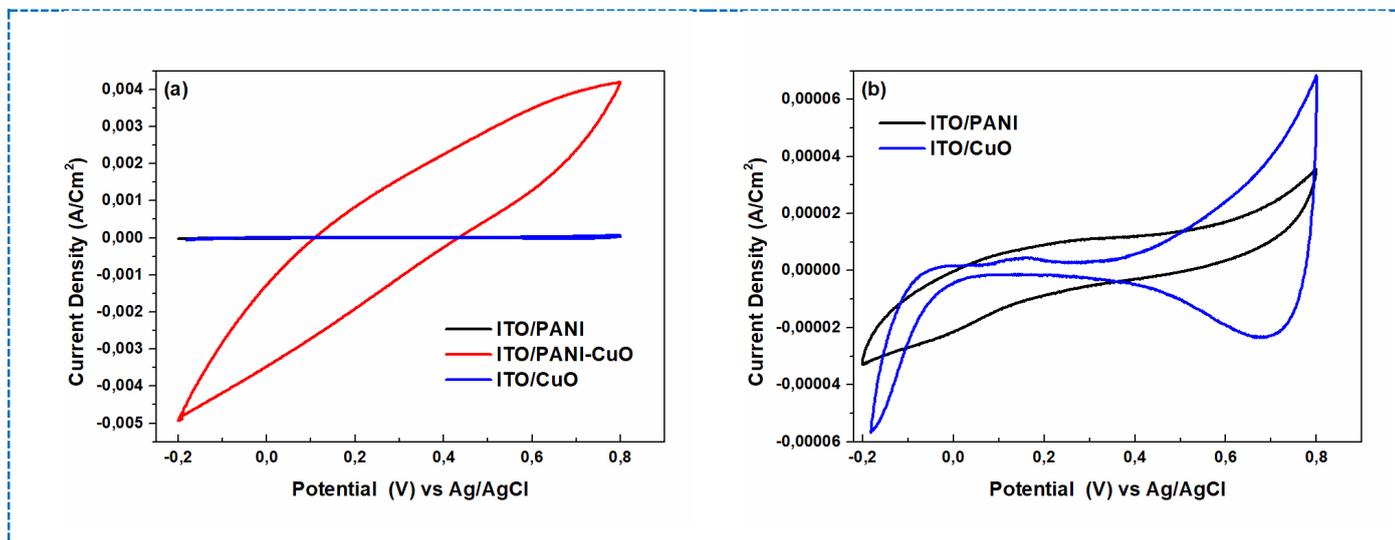


Figure III.9: Étude du comportement capacitif des électrodes ITO/PANI, ITO/CuO et ITO/PANI-CuO.

En revanche, l'électrode ITO/CuO seule manifeste une réponse électrochimique beaucoup plus modeste, avec une courbe presque linéaire et une densité de courant plus faible, ce qui est caractéristique d'un comportement pseudocapacitif limité. L'analyse plus détaillée des courbes dans la Figure III.7(b) montre que l'électrode ITO/PANI présente une symétrie et une réversibilité électrochimique supérieures à celles de l'ITO/CuO, confirmant que l'incorporation du PANI améliore de manière significative les performances électrochimiques.

Ces résultats mettent en évidence le potentiel prometteur de l'électrode composite ITO/PANI-CuO comme matériau actif pour les supercondensateurs, en raison de ses propriétés de stockage d'énergie améliorées par l'effet combiné des composants conducteurs et redox.

Références

- [1] Z. Li, L. Gong, Research progress on applications of polyaniline (PANI) for electrochemical energy storage and conversion, *Materials (Basel)*. 13 (2020) 548.
- [2] F. FENNICHE, Synthèse et caractérisation de nanocomposites à base de polyaniline et rGO: activité photocatalytique et antibactérienne, (n.d.).
- [3] F. Fenniche, Y. Khane, A. Henni, D. Aouf, D.E. Djafri, Synthesis and characterization of PANI nanofibers high-performance thin films via electrochemical methods, *Results Chem.* 4 (2022) 100596.
- [4] G. Wu, L. Li, J.-H. Li, B.-Q. Xu, Methanol electrooxidation on Pt particles dispersed into PANI/SWNT composite films, *J. Power Sources*. 155 (2006) 118–127.
- [5] F. Saouti, S. Belaaouad, A. Cherqaoui, Y. Naimi, Polyaniline Thin Film Prepared by Electrochemical Polymerization Method, (2021).
- [6] A. Aynaou, B. Youbi, Y. Lghazi, M. Ait Himi, J. Bahar, C. El Haimer, A. Sahlaoui, I. Bimaghra, Nucleation, growth and electrochemical performances of polyaniline electrodeposited on ITO substrate, *J. Electrochem. Soc.* 169 (2022) 82509.
- [7] M. del Carmen Aguirre, Nucleation and growth mechanisms in the electrochemical synthesis of Ag/polyaniline nanocomposites, *Mater. Today Commun.* 37 (2023) 107312.
- [8] M. Rahim, A.-U.-H.A. Shah, S. Bilal, I. Rahim, R. Ullah, Highly efficient humidity sensor based on sulfuric acid doped polyaniline-copper oxide composites, *Iran. J. Sci. Technol. Trans. A Sci.* 45 (2021) 1981–1991.
- [9] S. Goswami, S. Nandy, T.R. Calmeiro, R. Igreja, R. Martins, E. Fortunato, Stress induced mechano-electrical writing-reading of polymer film powered by contact electrification mechanism, *Sci. Rep.* 6 (2016) 19514.
- [10] R.R.Mohan, A. Abhilash, M. Mani, S.J. Varma, S. Jayalekshmi, NanoCuO-embedded polyaniline films as efficient broadband electromagnetic shields, *Mater. Chem. Phys.* 290 (2022) 126647.
- [11] D.M. Jundale, S.T. Navale, G.D. Khuspe, D.S. Dalavi, P.S. Patil, V.B. Patil,

- Polyaniline–CuO hybrid nanocomposites: synthesis, structural, morphological, optical and electrical transport studies, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 24 (2013) 3526–3535.
- [12] A.B. Rohom, P.U. Londhe, S.K. Mahapatra, S.K. Kulkarni, N.B. Chaure, Electropolymerization of polyaniline thin films, *High Perform. Polym.* 26 (2014) 641–646. <https://doi.org/10.1177/0954008314538081>.
- [13] M. Zhang, A. Nautiyal, H. Du, Z. Wei, X. Zhang, R. Wang, Electropolymerization of polyaniline as high-performance binder free electrodes for flexible supercapacitor, *Electrochim. Acta.* 376 (2021) 138037.
- [14] A.Aynaou, B.Youbi, M. AitHimi, Y.Lghazi, J.Bahar, C.ElHaimer, A. Ouedrhiri, I. Bimaghra, Electropolymerization investigation of polyaniline films on ITO substrate, *Mater. Today Proc.* 66 (2022) 335–340.
- [15] N. Harfouche, Electrodeposition de revêtements composites à base de polyaniline pour des applications de batterie Lithium-ion et de protection contre la corrosion, (2016).
- [16] N. Harfouche, Electrodeposition de revêtements composites à base de polyaniline pour des applications de batterie lithium-ion et de protection contre la corrosion, Hal.(2016).
- [17] S. Karmakar, Impedance Spectroscopy for Electroceramics and Electrochemical System, *ArXiv Prepr. ArXiv2406.15467.* (2024).
- [18] N.O. Laschuk, E.B. Easton, O. V Zenkina, Reducing the resistance for the use of electrochemical impedance spectroscopy analysis in materials chemistry, *RSC Adv.* 11 (2021) 27925–27936.
- [19] M.B. Gholivand, H. Heydari, A. Abdolmaleki, H. Hosseini, Nanostructured CuO/PANI composite as supercapacitor electrode material, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 30 (2015) 157–161. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.09.047>.
- [20] K. Pandey, P. Yadav, I. Mukhopadhyay, Elucidating the effect of copper as a redox additive and dopant on the performance of a PANI based supercapacitor, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 878–887.
- [21] A.Eftekhari, L.Li, Y. Yang, Polyaniline supercapacitors, *J. Power Sources.* 347

(2017)86–107.<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.02.054>.

- [22] A. Viswanathan, A.N. Shetty, Single step synthesis of rGO, copper oxide and polyaniline nanocomposites for high energy supercapacitors, *Electrochim. Acta.* 289 (2018) 204–217.

Conclusion générale

Conclusion générale

En résumé, ce travail a conduit à la synthèse réussie de films minces de polyaniline (PANI), d'oxyde de cuivre (CuO), ainsi que de nanocomposites PANI/CuO, déposés sur des substrats conducteurs de type ITO, par voie électrochimique. Cette méthode a permis de contrôler précisément la croissance des films tout en assurant une incorporation homogène des nanoparticules de CuO dans la matrice polymérique, conduisant à des structures nanocomposites bien organisées.

Les observations par microscopie électronique à balayage (MEB) ont révélé une architecture nanofibrillaire uniforme et une dispersion efficace du CuO dans le réseau de PANI, traduisant une interaction synergetique entre les deux composants. Ce renforcement structurel s'est accompagné d'une amélioration notable de la conductivité électrique et de la stabilité thermique des matériaux composites.

L'évaluation des performances électrochimiques, effectuée par voltampérométrie cyclique, a mis en évidence une nette amélioration des propriétés capacitives des nanocomposites par rapport aux films individuels de PANI ou de CuO. Une expansion significative de la surface du cycle voltampérométrique a été observée pour le matériau composite, signe d'une capacité spécifique accrue et d'un comportement pseudocapacitif efficace.

Ces résultats confirment le potentiel élevé du composite PANI/CuO en tant que matériau actif pour les supercondensateurs à haute performance. La combinaison synergique entre la capacité pseudocapacitive du PANI et les propriétés conductrices du CuO offre une plateforme prometteuse pour le développement de dispositifs de stockage d'énergie efficaces, durables et peu coûteux.

En perspective, une exploration plus poussée de l'influence des paramètres de synthèse, ainsi que l'intégration éventuelle d'autres oxydes métalliques ou structures hybrides, pourrait encore améliorer les performances électrochimiques de ces matériaux de nouvelle génération.

Les annexes

Annexe 1

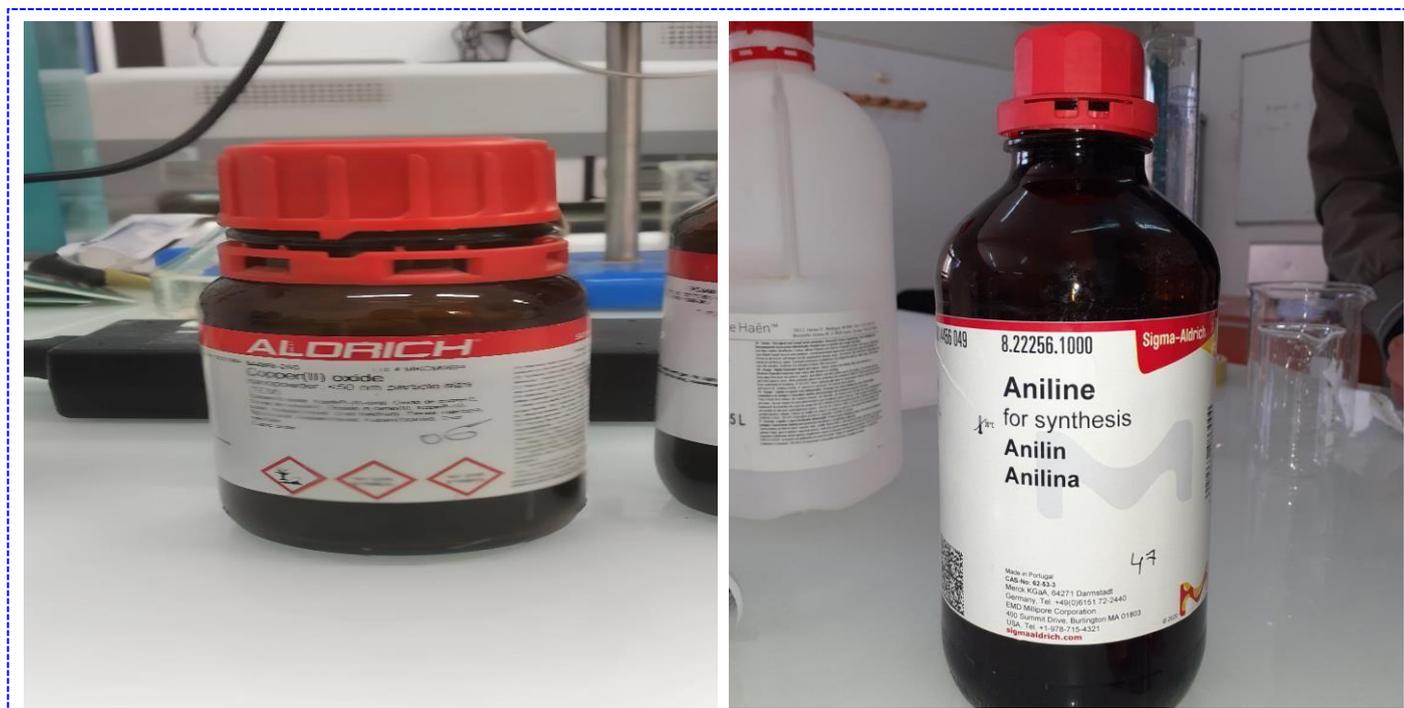


Figure A.1: Les principaux produits chimiques utilisés dans la synthèse du nanocomposite PANI/CuO : à gauche, l'oxyde de cuivre (CuO), à droite, l'aniline (C₆H₅NH₂)

Annexe 2

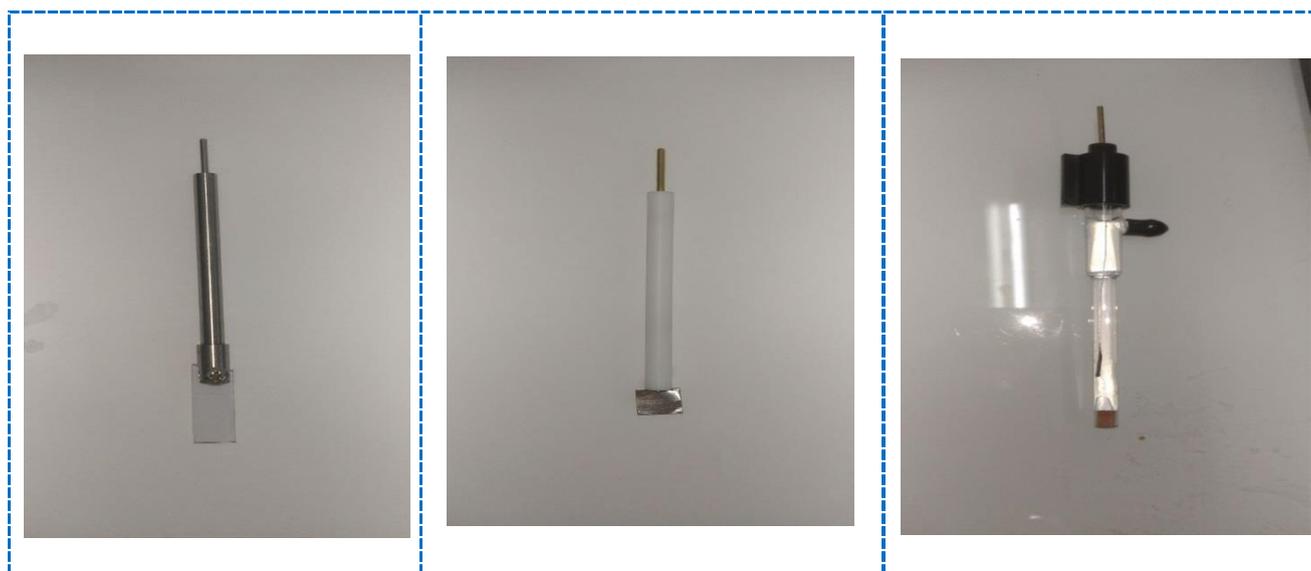


Figure A.2: Les trois électrodes utilisées

Annexe 3

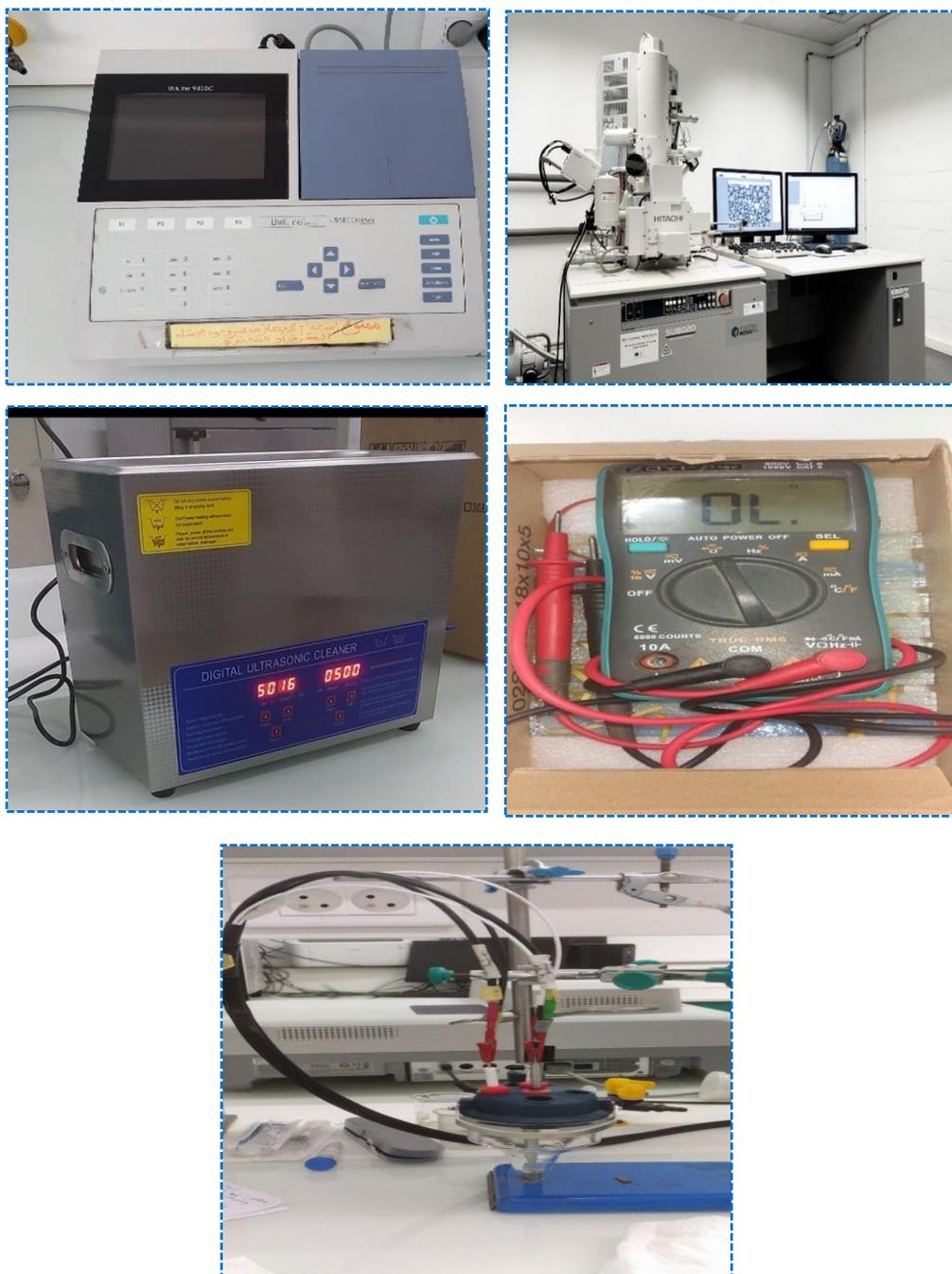


Figure A.3 : Appareils utilisés pour la synthèse et la caractérisation du nanocomposite PANI/CuO:(a)spectrophotomètreUV-Visible,(b)microscopélectroniqueàbalayage (MEB), (c) voltmètre, (d) bain à ultrasons, (e) cellule électrochimique

Annexe 4

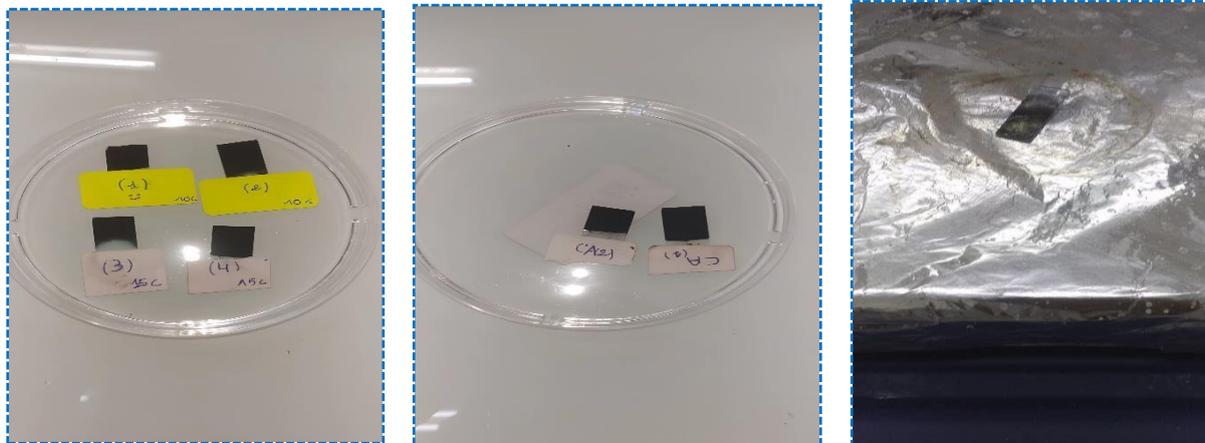


Figure A.4:(a) et (b)Formes du PANI préparé par deux méthodes(VC et CA),(c) film mince de PANI/CuO

Annexe 5

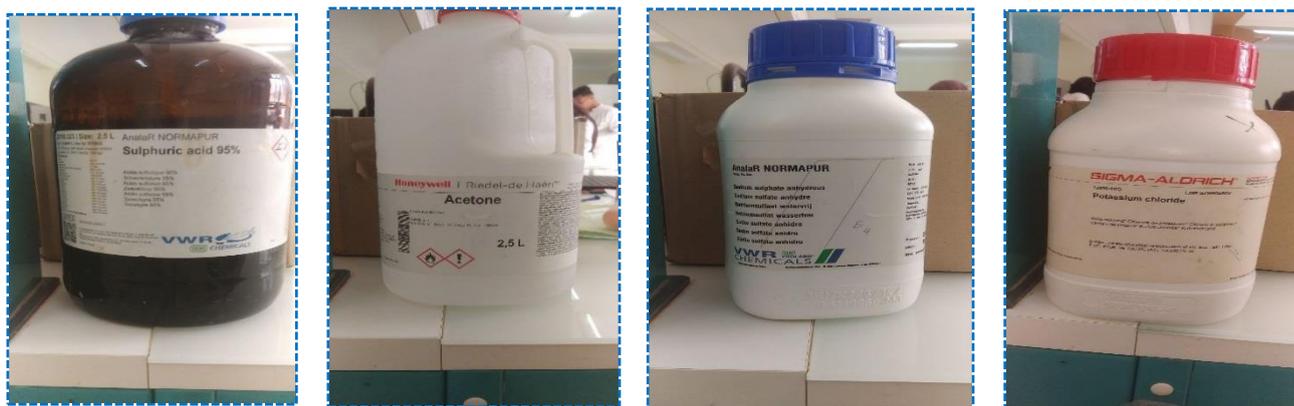
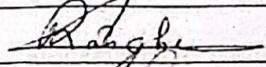
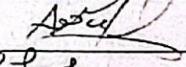
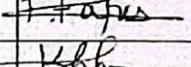
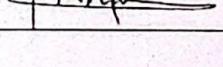


Figure A.5:Les produits utilisés pour la synthèse et le nettoyage

Annexe 6

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
 République Algérienne Démocratique et Populaire
 وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
 Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de La Recherche Scientifique
 كلية العلوم و التكنولوجيا
 قسم هندسة الطرائق
 جامعة غرداية
 Université de Ghardaïa

Autorisation d'impression finale d'un mémoire de master

| | Nom et prénom | Signature |
|----------------|----------------|---|
| Examinatrice 1 | Imane RAACHE |  |
| Examineur 1 | Mohammed AOUF |  |
| Encadrant | Fares FENNICHE |  |
| Co-encadrant | Yasmina KHANE |  |

Soussigne Mr: Khaled MANSOURI

Président de jury des étudiant (s):

- SLAMAT Anfel Nour Elhouda
- ABOUD Loubna

Filière : Génie des procédés; Spécialité : Génie chimique

Thème: Élaboration et caractérisation des nanocomposites à base de polymère conducteur

Autorise le (s) étudiant (s) mentionné (s) ci-dessus à imprimer et déposer leur (s) manuscrit final au niveau du département.

Ghardaïa le: 22/06/2025

Le chef de Filière

Le chef de département

رئيس قسم هندسة الطرائق
 بوعاين خيرة



تتاول هذه الدراسة التخليق الكهروكيميائي لأغشية نانوية مركبة قائمة على بوليأنيلين (PANI) وأكسيد النحاس (CuO)، والمترسبة على ركائز زجاجية موصلة من نوع ITO. تعتمد الطريقة على دمج جسيمات CuO النانوية داخل أغشية PANI الرقيقة أثناء عملية البلمرة الكهروكيميائية في وسط حمضي (H₂SO₄) يستخدم كمحلول داعم. تم التحكم بدقة في معاملات التفاعل مثل الجهد، والتيار، وزمن البلمرة، لضمان توزيع متجانس للجسيمات داخل مصفوفة PANI. تمت دراسة الخصائص التركيبية والمورفولوجية للمركبات النانوية الناتجة باستخدام تقنيات متعددة، من بينها المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لفحص الشكل السطحي والتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-Vis) لتأكيد التركيب، إلى جانب تحليل السعة الكهروكيميائية لتقييم الأداء كمكثفات فائقة. أظهرت النتائج أن دمج CuO يعزز السعة النوعية لأغشية PANI/CuO مقارنة بأغشية PANI النقية، مع الحفاظ على استقرار ممتاز أثناء دورات الشحن والتفريغ، مما يشير إلى إمكانيات واعدة لاستخدام هذه المواد النانوية كمكثفات فائقة عالية الأداء بفضل بنيتها النانوية المنظمة.

الكلمات الرئيسية: بولي أنيلين ; أكسيد النحاس ; المركبات النانوية ; البلمرة الكهروكيميائية ; المكثفات الفائقة.

Abstract

This study focuses on the electrochemical synthesis of nanocomposite thin films based on polyaniline (PANI) and copper oxide (CuO), deposited on ITO conductive glass substrates. The synthesis involves incorporating CuO nanoparticles into the PANI matrix during the electropolymerization process carried out in an acidic medium (H₂SO₄) serving as a supporting electrolyte. Reaction parameters such as potential, current, and polymerization time were precisely controlled to ensure a uniform distribution of the nanoparticles within the PANI network. The resulting nanocomposites were characterized using techniques such as Scanning Electron Microscopy (SEM) to investigate surface morphology, UV-Visible Spectroscopy (UV-Vis) to confirm the chemical structure, and electrochemical capacitance analysis to evaluate their performance as supercapacitor electrodes. The results demonstrate that their incorporation of CuO significantly enhances the specific capacitance of the PANI/CuO composite films compared to pure PANI films, while maintaining excellent cyclic stability. These findings suggest the great potential of these nanocomposites for high-performance supercapacitor applications, owing to their nanoscale architecture.

Keywords : Polyaniline; Copper Oxide; Nanocomposites; Electropolymerization; Supercapacitors.

Résumé

Cette étude porte sur la synthèse électrochimique de films minces nanocomposites à base de polyaniline (PANI) et d'oxyde de cuivre (CuO), déposés sur des substrats conducteurs en verre de type ITO. La méthode consiste à intégrer des nanoparticules de CuO dans la matrice du PANI au cours du processus d'électropolymérisation, réalisé dans un milieu acide (H₂SO₄) utilisé comme électrolyte de soutien. Les paramètres de réaction, tels que le potentiel, le courant et le temps de polymérisation, ont été rigoureusement contrôlés afin d'assurer une distribution homogène des nanoparticules dans le réseau polymère. Les nanocomposites obtenus ont été caractérisés à l'aide de plusieurs techniques, notamment la microscopie électronique à balayage (MEB) pour observer la morphologie de surface, la spectroscopie d'absorption UV-Visible (UV-Vis) pour confirmer la composition chimique, ainsi que l'analyse de la capacité électrochimique pour évaluer leurs performances en tant qu'électrodes de supercondensateurs. Les résultats montrent que l'incorporation du CuO améliore significativement la capacité spécifique des films composites PANI/CuO par rapport aux films de PANI seul, tout en assurant une excellente stabilité cyclique. Ces performances remarquables mettent en évidence le fort potentiel de ces nanomatériaux pour des applications dans le domaine des supercondensateurs à haute performance.

Mots-clés: Polyaniline ; Oxyde de Cuivre; Nanocomposites; Electropolymérisation; Supercondensateurs.