

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE MUSTAPHA STAMBOULI DE MASCARA
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de génie des procédés



THESE

En vue de l'obtention du diplôme de Doctorat

Spécialité : Chimie

Option : Matériaux et environnement

***Elaboration, caractérisation et propriétés électrochimiques
"polymères /nanoparticules " des nanocomposites hybrides
avec différentes matrices inorganiques : à base des isomères
de «chloroaniline et l'aniline»***

Présentée par : M^{me} BEKHOUKH AMINA

Devant le jury :

<i>Président</i>	<i>Mr. MEDDAH Boumadiène</i>	<i>Pr. Univ. Mustapha Stambouli de Mascara</i>
<i>Examineur</i>	<i>Mr. FERRAHI Mohamed Issam</i>	<i>Pr. Univ. d'Oran 01 Ahmed Benbella</i>
<i>Examineur</i>	<i>Mr. BOUSSALEM Smain</i>	<i>Pr. C. Univ. d'Ain Témouchent</i>
<i>Examineur</i>	<i>Mr. MEGHABAR Rachid</i>	<i>Pr. Univ. d'Oran 01 Ahmed Benbella</i>
<i>Rppporteur</i>	<i>Mr. BENYOUCEF Abdelghani.</i>	<i>Pr. Univ. Mustapha Stambouli de Mascara</i>
<i>Co-Rapporteur</i>	<i>Mr. ZEHRAF Abdelhafid</i>	<i>MCA. Univ. Mustapha Stambouli de Mascara</i>

Ce fut pour moi un grand honneur d'avoir la chance de réaliser ce travail de thèse au sein du de Chimie Organique, Macromoléculaire et des Matériaux à l'Université de Mustapha Stambouli de Mascara. Cette thèse m'a permis de rencontrer plusieurs personnes qui m'ont aidé à accomplir ce travail dans les meilleures conditions et pour lesquels j'exprime mes remerciements les plus sincères.

*Je remercie tout d'abord le grand puissant **Dieu** qui m'a éclairé le chemin pour réaliser ce modeste travail.*

*Mes remerciements s'adressent à mon directeur de thèse, le Professeur **BENYOUCEF Abdelghani**, pour m'avoir proposé ce sujet et mis tous les moyens à ma disposition afin de mener à bien ce travail. Ainsi, il m'a donné toutes les chances nécessaires pour m'imprégner d'un domaine scientifique très en vue. Sa disponibilité, sa pédagogie et son expérience m'ont été très précieuses tout au long de ce travail et ce fut pour moi un plaisir de travailler à ses côtés durant toutes ces longues années.*

*J'adresse mes sincères remerciements à monsieur **MEDDAH Boumadiène**, Professeur à l'Université de Mustapha Stambouli de Mascara, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.*

*Le fait que Messieurs **FERRAHI Mohammed Issam**, Professeur à l'Université d'Oran 01 Ahmed Benbella, **MEGHABAR Rachid**, Professeur à l'Université d'Oran 01 Ahmed Benbella et **BOUSSALEM Smain**, Professeur au centre universitaire d'Ain Témouchent, font partie du jury de soutenance, est un honneur pour moi et je les remercie vivement.*

*Mes Sincères remerciements vont également à M. **ZEHRAF Abdelhafid** Maître de conférence A à l'université de Mustapha Stambouli de Mascara pour leur générosité et gentillesse et pour avoir contribué à l'aboutissement de ce travail.*

*J'adresse un remerciement très spécial à madame **CHOULI Faiza** Maître de conférence B à l'université de Mustapha Stambouli de Mascara pour leur aide et d'avoir partagé son savoir faire et ses connaissances.*

*J'exprime mes chaleureux remerciements à **mes parents** pour tout ce qu'ils ont fait pour moi, pour leurs Sacrifice dans mon instruction et mon éducation et pour m'offrir toutes les conditions nécessaires afin que je puisse devenir ce que je suis. Puisse Dieu, le tout puissant, les préserver.*

*J'exprime ma profonde reconnaissance à **mon époux** pour leur encouragement et leur soutien tout au long de ce travail.*

*Merci à vous Mes chers frères : « **Mohammed et Oussama** » et Ma chère Sœur : « **Siham**»; vous qui m'avez toujours poussé vers l'avant et cru en moi.*

Je tiens à saisir cette opportunité également pour exprimer mes vifs remerciements à toute personne ayant contribué au succès de ce modeste travail.

A mon petit enfant

SOMMAIRE GENERAL

AVANT PROPOS

RESUMES

LISTE DES ABREVIATIONS

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

INTRODUCTION GENERALE.....	01
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	05

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. LES NANOCOMPOSITE ((nano) matériaux hybrides).....	6
I.1.1. Définitions et généralités.....	7
I.1.2. Les propriétés des matériaux composites.....	7
I.1.3. Du composite au nanocomposite.....	9
I.1.4. Classification des renforts.....	10
I.1.4.1. Nanoparticules à une dimension nanométrique.....	10
I.1.4.2. Nanoparticules à deux dimensions nanométriques.....	11
I.1.4.3. Nanoparticules à trois dimensions nanométriques.....	11
I.1.5. Les Différents nanocomposites.....	11
I.1.5.1. Nanocomposites à base de nanotubes de carbone.....	11
I.1.5.2. Nanocomposites à base de nano-feuillets.....	12
I.1.5.3. Nanocomposites à base de nanoparticules sphériques.....	13
I.1.6. Le mélangeage direct.....	13
I.1.7. Le procédé sol-gel.....	14
I.1.8. Le greffage in situ et polymérisation.....	15
I.1.9. Réseaux interpénétrés.....	16
I.1.10. Morphologie des nanocomposites.....	17
I.1.10.1. Description de la matrice.....	17
I.1.10.2. Les matériaux nanocomposites à base polymère.....	19
I.2. LES POLYMERES CONDUCTEURS.....	22
I.2.1. Généralités.....	22

I.2.2. Définitions générales (La conductivité, la conductance, la résistivité et la résistance).....	23
I.2.3. Les grandes familles de polymères conducteurs.....	23
I.2.4. Types de polymères conducteurs.....	24
I.2.4.1. Polymères conducteurs électroniques.....	25
I.2.4.2. Polymères conducteurs ioniques.....	25
I.2.5. Synthèse des polymères conjugués.....	26
I.2.5.1. Voie chimique.....	26
I.2.5.2. Voie électrochimique.....	27
I.2.6. Structure électronique et dopage des polymères π -conjugués.....	27
I.2.6.1. Structure électronique avant dopage.....	27
I.2.6.2. Dopage des polymères π -conjugués et mode de conduction.....	30
I.2.6.2.1. Le dopage chimique.....	30
I.2.6.2.2. Le dopage électrochimique.....	34
I.2.7. Dopage additionnel.....	35
I.2.8. Désordre.....	35
I.2.9. La Polyaniline et son dopage.....	37
I.2.9.1. Les trois états principaux sont.....	37
I.2.9.2. Dopage protonique (acido-basique).....	38
I.2.10. Polymérisation oxydative radicalaire de l'aniline.....	40
I.2.11. Les propriétés physico-chimiques de la polyaniline.....	41
I.2.12. Caractérisation de la PANI Par UV.....	43
I.2.12.1. Effet de la longueur de conjugaison.....	43
I.2.12.2. L'influence des paramètres de synthèse.....	44
I.2.12.3. Influence de la température de réaction.....	45
I.2.12.4. Influence du temps de réaction.....	45
I.2.12.5. Influence de la concentration de la solution Acide.....	46
I.2.12.6. Influence du rapport molaire du monomère /oxydant.....	47
I.2.13. Le Polychloroaniline.....	47
I.2.13.1. La 2-Chloroaniline.....	47
I.2.13.2. La 3-Chloroaniline.....	49
I.2.13.3. La 4-Chloroaniline.....	52
I.2.14. Les applications.....	53

I.3. LES CHARGES (LES NANOPARTICULES).....	53
I.3.1. L'oxyde de zinc.....	55
I.3.1.1. Généralités.....	55
I.3.1.2. Propriétés structurales de l'oxyde de zinc.....	55
I.3.1.3. Structure électronique de l'oxyde de zinc.....	57
I.3.1.4. Bande interdite et propriétés optiques de l'oxyde de zinc.....	58
I.3.1.5. Les propriétés électriques de l'oxyde de zinc.....	60
I.3.1.6. Quelques exemples d'applications de ZnO.....	61
I.3.2. L'oxyde de titane (TiO ₂).....	62
I.3.2.1. Structure cristalline du TiO ₂	63
I.3.2.1.1. La phase rutile.....	63
I.3.2.1.2. La phase anatase.....	64
I.3.2.1.3. La phase Brookite.....	65
I.3.2.2. Passage d'une phase à l'autre.....	66
I.3.2.3. Propriétés électroniques.....	66
I.3.2.4. Propriétés optiques.....	66
I.3.2.5. Propriétés électriques.....	67
I.3.2.6. Quelques applications de TiO ₂	67
I.3.3. L'alumine (Al ₂ O ₃).....	68
I.3.3.1. Propriétés et intérêt industriel.....	68
I.3.3.2. Structures et génération des différentes variétés d'alumine.....	69
I.3.3.2.1. La phase alpha.....	69
I.3.3.2.2. La phase gamma.....	69
I.3.3.2.3. Les phases eta, delta et theta.....	70
I.3.3.2.4. La phase κ.....	70
I.3.3.3. Les différentes applications d'alumine.....	70
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

II.1. PRODUITS UTILISES.....	85
II. 2. SYNTHESSES EFFECTUEES.....	86
II. 2.1. Synthèse des homopolymères.....	86

II. 2.2. Synthèse des copolymères.....	86
II. 2.3. Synthèse des nanocomposite (polymère/ZnO) à base des trois isomères de chloroaniline et l'aniline.....	87
II. 2.4. Synthèse des nanocomposite (polymère/Al ₂ O ₃) et (polymère/TiO ₂) à base des trois isomères de chloroaniline et l'aniline.....	87
II.2.5. Synthèse des nanocomposites (copolymère/nanoparticule).....	88
II.3. TECHNIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION UTILISEES.....	88
II.3.1. Techniques de caractérisation structurale.....	88
II.3.1. 1. Spectrométrie infrarouge.....	88
II.3.1.1.1. Principe.....	88
II.3.1. 2. Diffraction des RX.....	92
II.3.1. 2.1. Introduction.....	92
II.3.1.2.1. Principe.....	92
II.3.1.3. Microscopie électronique à transmission (MET).....	94
II.3.1.3.1. Généralité.....	94
II.3.1.3.2. Principe.....	95
II.3.1.4. Analyse EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy).....	96
II.3.1.5. La spectroscopie de photoélectron (XPS).....	97
II.3.2. Techniques de caractérisation optique.....	98
II.3.2.1. Spectroscopie U. V-Visible.....	98
II.3.3. Techniques de caractérisation thermique.....	101
II.3.3.1. Analyse thermogravimétrique ATG.....	101
II.3.4. Techniques électrochimiques.....	102
II.3.4.1. La voltamétrie cyclique (V.C).....	103
II.3.4.1.1. Principe de la méthode.....	103
II.3.4.1.2. Montage électrochimique.....	106
II.3.5. Calcul de la conductivité électrique.....	108
CHAPITRE III : CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES (POLYMERE / Al₂O₃)	
Introduction.....	112
III.1. CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES (POLYMERE/Al₂O₃).....	113
III.1.1. Caractérisation des nanocomposites à matrice d'aniline et/ou 2-chloroaniline.....	113
III.1.1.1. Détermination du rendement massique.....	113
III.1.1.2. Caractérisations par Spectroscopie IR.....	114

III.1.1.3. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	117
III.1.1.4. Conductivité électrique.....	118
III.1.1.5. Propriétés électrochimiques.....	119
III.1.1.6. Analyse par spectroscopie UV-visible.....	121
III.1.1.7. Analyse thermique (ATG).....	123
III.1.1.8. Microscopie électronique à transmission (MET).....	126
III.1.1.9. Analyse par spectroscopie photoélectronique X (XPS).....	127
III.1.1.10. Mécanisme de formation des nanocomposites (polymère/Al ₂ O ₃).....	130
III.1.2. Caractérisations des nanocomposites à matrice d'aniline et/ou 3-chloroaniline.....	131
III.1.2.1. Rendement massique.....	131
III.1.2.2. Analyse par spectroscopie FT-IR.....	132
III.1.2.3. Analyse du DRX.....	133
III.1.2.4. Propriétés électrochimiques.....	134
III.1.2.5. Analyse par spectroscopie UV-visible.....	136
III.1.3. Caractérisations des nanocomposites à matrice d'aniline et/ou 4-chloroaniline.....	138
III.1.3.1. Rendement massique.....	138
III.1.3.2. Analyse FT-IR.....	139
III.1.3.3. Analyse DRX.....	140
III.1.3.4. Propriétés électrochimiques.....	142
III.1.3.5. Analyse par spectroscopie UV-visible.....	144
Conclusion.....	146

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE IV : CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES (POLYMERE / ZnO)

Introduction.....	154
IV.1. CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES (POLYMERE/ ZnO).....	155
IV.1.1. Caractérisation des nanocomposites à matrice d'aniline et/ou 4-chloroaniline.....	155
IV.1.1.1. Rendement massique.....	155
IV.1.1.2. Caractérisations par Spectroscopie IR.....	156
IV.1.1.3. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	159
IV.1.1.4. Analyse par spectroscopie UV-visible.....	162
IV.1.1.5. Propriétés électrochimiques.....	163

IV.1.1.6. Analyse thermique (ATG).....	165
IV.1.1.7. Analyse par spectroscopie photoélectronique X (XPS).....	167
IV.1.1.8. Conductivité électrique.....	171
IV.1.1.9. Mécanisme de formation des nanocomposites (polymère/ZnO).....	172
IV.1.2. Caractérisations des nanocomposites à matrice d'aniline et/ou 4-chloroaniline.....	173
IV.1.2.1. Rendement massique.....	173
IV.1.2.2. Caractérisations par Spectroscopie IR.....	174
IV.1.2.3. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	178
IV.1.2.4. Propriétés électrochimiques.....	180
IV.1.2.5. Caractérisations par Spectroscopie UV.....	182
IV.1.3. Caractérisations des nanocomposites à matrice d'aniline et/ou 3-chloroaniline et à matrice d'aniline et/ou 2-chloroaniline.....	184
IV.1.3.1. Rendement massique.....	184
IV.1.3.2. Caractérisations par Spectroscopie IR.....	185
IV.1.3.3. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	187
IV.1.3.4. Réponse électrochimique.....	189
IV.1.3.5. Analyse par spectroscopie UV-visible.....	191
Conclusion.....	194
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	

CHAPITRE V : CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES (POLYMERE / TiO₂)

Introduction.....	201
V.1. CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES (POLYMERE/TiO ₂).....	202
V.1.1. Caractérisation des nanocomposites à matrice d'aniline et/ou 2-chloroaniline.....	202
V.1.1.1. Détermination du rendement massique.....	202
V.1.1.2. Caractérisations par Spectroscopie IR.....	203
V.1.1.3. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	207
V.1.1.4. Analyse par spectroscopie UV-visible.....	209
V.1.1.5. Propriétés électrochimiques.....	211
V.1.2. Caractérisations des nanocomposites à matrice d'aniline et/ou 3-chloroaniline.....	213
V.1.2.1. Rendement massique.....	213

V.1.2.2. Analyse par spectroscopie FT-IR.....	214
V.1.2.3. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	216
V.1.2.4. Analyse par spectroscopie UV-visible.....	218
V.1.2.5. Propriétés électrochimiques.....	219
V.1.3. Caractérisations des nanocomposites à matrice d'aniline et/ou 2-chloroaniline.....	222
V.1.3.1. Rendement massique.....	222
V.1.3.2. Analyse par spectroscopie FT-IR.....	222
V.1.3.3. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	226
V.1.3.4. Analyse par spectroscopie UV-visible.....	228
V.1.3.5. Propriétés électrochimiques.....	229
.1.3.6. Mécanisme de formation des nanocomposites (polymère/TiO ₂).....	231
Conclusion.....	232
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	
CONCLUSION GENERALE.....	238
PERSPECTIVE.....	241

Introduction générale



INTRODUCTION GENERALE

Un matériau hybride est un système dans lequel coexistent à la fois des espèces organiques et inorganiques. Certains hybrides, les plus représentatifs, sont issus et dérivent de l'industrie des peintures et des polymères, où des pigments inorganiques ou des agents de charge (des fibres de carbone [1-2], des argiles [3], des céramiques [4], des particules métalliques....) sont dispersés dans des matrices (solvants, tensioactifs, polymères) afin d'améliorer les propriétés optiques, mécaniques et thermique. Cependant le concept de matériaux hybrides "organique- inorganique" est apparu seulement très récemment avec la naissance de la chimie douce [5] qui a décalé la recherche vers des nanocomposites plus sophistiqués et des structures originales, ces matériaux connaissent un développement très fort depuis quelques années. Alors que le marché global des nanocomposites était de 252 millions de dollars en 2005, sa croissance a été attendue à 857 millions de dollars pour 2011 [6]. C'est dans ce cadre qui s'inscrit la synthèse de matériaux hybrides "organique-inorganique". Comme application de ces derniers On peut citer, par exemple, l'utilisation de matériaux hybrides dans des domaines comme l'opto électronique [7], les systèmes catalytiques [8], le domaine médical ou pharmaceutique [9].

L'intérêt de ces matériaux composites réside dans la combinaison des propriétés apportées, d'une part, par la matrice polymère (les propriétés chimiques et physiques, la facilité de mise en œuvre...), et d'autre part, par celles du matériau inorganique (dureté, couleur...), de nouveaux matériaux présentant une grande versatilité de caractéristiques peuvent être fabriqués. Cela dépend du choix des composés et principalement de la qualité de renfort-matrice. Leur quantité dans les nanocomposites est prépondérante et conduit au développement de nouvelles propriétés.

Grace aux dimensions réduites des particules ajoutées dans la matrice, il peut apparaître des phénomènes d'interface très importants, la surface de contact entre les particules et sa matrice hôte étant formidablement augmentée (c'est pourquoi les nanoparticules sont parfois caractérisées en

terme de surface spécifique plutôt qu'en terme de diamètre) par rapport aux matériaux composites "classiques". Les interactions entre matrice et particules peuvent s'en trouver renforcées, à cause de l'exceptionnelle augmentation de la surface de contact, et également à cause des forces de surfaces. Le comportement macroscopique du matériau peut en être grandement influencé par la modification des propriétés à l'échelle microscopiques. Ces dernières, prépondérantes en deçà d'une certaine dimension, se faisant ressentir à l'échelle macroscopique. De plus, à cause de la grande surface d'interaction, les propriétés observées pour des composites peuvent être décuplées dans les matériaux nanocomposites. Il est alors possible de modifier certaines propriétés bien au delà de ce que permettrait un composite classique, par l'ajout d'une quantité limitée de particules. Ainsi, pour un même volume de charges, l'utilisation de nanoparticules peut présenter une modification exceptionnelle des propriétés, et en particulier :les propriétés optiques, thermiques, diélectriques et mécaniques.

Néanmoins, la simple incorporation de ces matériaux inorganiques ne permet pas une bonne dispersion dans la matrice de polymère. Pour dépasser ces inconvénients, des efforts constants sont menés depuis un peu plus de 10 ans pour lier de manière covalente des particules inorganiques et des chaînes de polymères. Cette association covalente permet une excellente synergie des propriétés de ces différents matériaux, associant les propriétés des particules inorganiques et les propriétés physico-chimiques des matériaux polymères, tout en minimisant les problèmes de dispersion et de compatibilité. Parmi les polymères conducteurs utilisés dans la synthèse de ces nanocomposites est la polyaniline qui est le plus intéressant parce qu'il peut être dopé avec divers acides et il présente également une bonne stabilité thermiques et environnementales [10,11].

En premier lieu, il convient de présenter les familles de composés utilisés dans ces travaux pour former de nouvelles phases, tout d'abord, on a synthétisé des nanocomposites à base de poly(2ClAni), poly(3ClAni) et le poly(4ClAni) qu'ils sont des dérivés substitués de l'aniline avec le chlore (Cl) en position para (4), métha (3) et ortho (2) respectivement. Ils ont été choisis comme

une matrice organique pour explorer la possibilité de les utiliser comme des alternatives à la PANI pour les applications technologiques, et pour le meilleur de notre connaissance, car il y a très peu de travaux dans la littérature sur la synthèse des nanocomposites à base de ces polymères. Concernant les nanoparticules Nous nous sommes intéressés aux oxydes métalliques tel que : l'oxyde de Zinc, l'oxyde d'aluminium et l'oxyde de titane, où en les incorporant dans une matrice polymère.

Ainsi l'objectif de ce travail consiste, d'une part à synthétiser, caractériser puis comparer des nanocomposites (polymère/nanoparticule), et d'autre part, à apporter les conditions opératoires et développer de nouveaux matériaux nanocomposites ont des propriétés électrochimiques, thermiques et optiques. Dans ces matériaux nous ayons abordons en particulier l'influence de la nature de la matrice et des nanoparticules ainsi que le taux de ces charges sur les propriétés des nanocomposites obtenus, pour lesquels tous les types de nanoparticules ont été générés in situ.

Mes travaux sont donc exposés dans ce manuscrit selon cinq chapitres.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à une étude bibliographique fractionnée en trois parties, la première se rapportant aux nanocomposites, les nanocomposites à base de différents charges et les nanocomposites à base de matrice polymérique, ses propriétés et ses applications. La deuxième aux polymères conducteurs en général et à la polyaniline, la polychloroaniline et ses isomères en particulier et la troisième partie est consacrée aux différents types de charges ; nous insistons particulièrement sur l'oxyde de zinc, l'oxyde de titane et l'oxyde d'aluminium et ses propriétés

Le deuxième chapitre décrit les produits utilisés, l'élaboration de nos matériaux (la synthèse des **homopolymères** « la PANI, poly(2ClAni), poly(3ClAni) et la poly(4ClAni) », la synthèse des copolymères « poly(2ClAni-co-Ani), poly(3ClAni-co-Ani) et poly(2ClAni-co-Ani) », la Synthèse des nanocomposites (polymère/ZnO), (polymère/Al₂O₃) et (polymère/TiO₂) à base des trois isomères de Chloroaniline) et l'Aniline) et la Synthèse des nanocomposites (copolymère/nanoparticule)). Ce chapitre présente aussi une description des techniques

expérimentales utilisées. (Les caractérisations des échantillons de synthèses reposent sur la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie ultra-violet, la diffraction des rayons X, Le comportement thermique est suivi par ATG et les mesures électriques par la méthode des quatre pointes et par cyclovoltamétrie).

Nous entamons la partie expérimentale dans le troisième, le quatrième et le cinquième chapitre avec les caractérisations des matrices polymères et des nanocomposites. Nous investiguons dans cette partie le comportement thermique des matériaux.

Dans le troisième chapitre, nous spécifierons les caractéristiques optiques, thermique, structurale, électrochimiques et la mesure de la conductivité électrique des nanocomposites polymères/ Al_2O_3 , en mettant l'accent sur le rôle de l'oxyde d'aluminium sur ces propriétés et nous ferons une comparaison entre les différents nanocomposites synthétisés par différentes matrices.

Dans le quatrième chapitre nous avons étudié l'effet de la masse de la charge sur les propriétés des nanocomposites synthétisés.

Le cinquième chapitre est consacré aux résultats des différentes techniques d'analyses utilisées pour le poly(ClAni) et ses nanocomposites « poly(ClAni)/ TiO_2 et poly(ClAni-co-Ani)/ TiO_2 ».

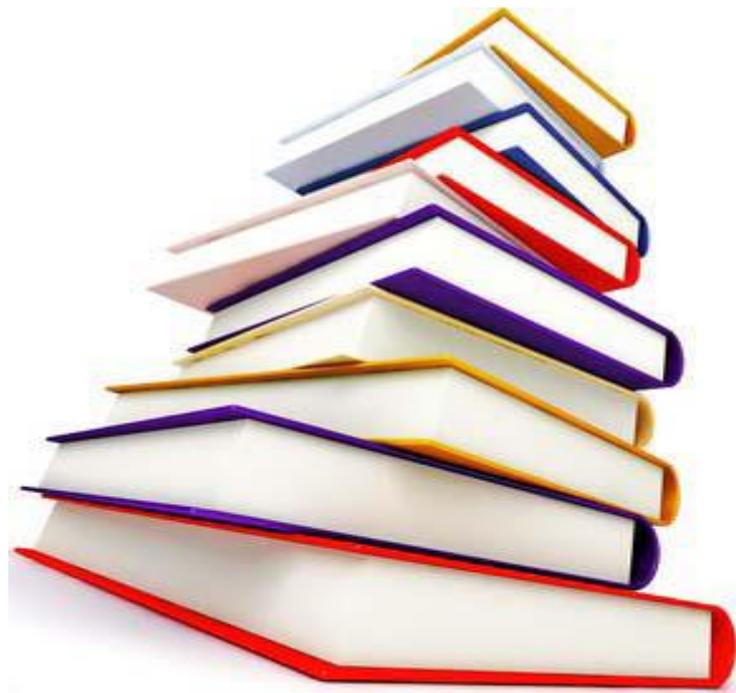
Nous terminerons ce travail par une conclusion générale dans laquelle nous présentons le bilan des résultats obtenus avec quelques perspectives quant aux applications des matériaux synthétisés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] E.T. Thostenson, C. Li, T.W. Chou. *Composites*. 65 (2005) 491-516.
- [2] L. Bokobza. *Polymer* 48(2007) 4907-4920.
- [3] S. Ray, M. Okamoto. *Prog. Polym. Sci.* 28(2003) 1539-1641
- [4] S.C. Tjong. *Materials Science and Engineering R: Reports* 53(2006) 73-197
- [5] M. Boissiere, Thèse de doctorat. (2003).
- [6] B.C.C. Research Report, 01/06/2006
- [7] O. Trindade, N. Brian, L. Pickett. *Chem. Mater.* 13,(2001) 3843-63858.
- [8] A N. Shipway, E. Kats, I. Willner, *Chemphys. Chem.* 1 (2000) 18-52,
- [9] M.C. Daniel, D. Astrue. *Chem. Rev*, 104, (2004) 293-346
- [10] H.M. Bian, Y. Yang, Y. Wang, W. Tian. *Powder Technology*. 219 (2012) 257-263
- [11] B. O'Regan, M. Graetzel. *Nature* 353 (1991) 737-740.

Chapitre I

Etude bibliographique



I.1. LES NANOCOMPOSITE (Nanomatériaux hybrides)

I. 1.1.Définitions et généralités

De nos jours, les polymères occupent une part très importante de notre quotidien. toutes, avec le développement des matériaux polymères dans des domaines à fortes valeurs ajoutées comme l'optique, l'électronique ou les biomatériaux, les polymères généralement disponibles ne sont pas suffisants pour répondre aux exigences de ces secteurs. Il est alors nécessaire de développer de nouveaux matériaux présentant des propriétés exceptionnelles et avec une grande facilité de mise en œuvre (souvent apportée par le composant polymère). Pour arriver à concilier tous ces aspects, il est courant, pour arriver au produit voulu, de combiner les propriétés de différents matériaux, qu'ils soient organiques ou inorganiques. C'est dans ce cadre que s'inscrit la synthèse de matériaux hybrides organiques/inorganiques. En effet, la synergie entre les propriétés optiques, thermiques et/ou électriques des particules inorganiques et les propriétés physico-chimiques des matériaux polymères ouvre un large champ d'applications pour ces objets. On peut citer par exemple l'utilisation de matériaux hybrides dans des domaines comme l'opto-électronique[1], les systèmes catalytiques[2], le domaine médical ou pharmaceutique[3]. La notion de nanomatériaux hybrides est de plus en plus utilisée et il est parfois difficile d'identifier ce que ces termes représentent. Cette notion regroupe une multitude de matériaux et structures qu'il convient de définir. Ces matériaux peuvent prendre différentes "formes" comme le montre la figure 1, selon l'application visée. Cette appellation regroupe, aussi bien des copolymères dont l'un des blocs est obtenu à partir d'un monomère "inorganique" et l'autre bloc est un polymère purement organique, que des réseaux poreux (mésos- et nanométriques). Une part importante des matériaux hybrides est représentée par la modification chimique de particules ou surfaces inorganiques par des molécules organiques.

Sanchez [4] définit un matériau hybride comme un matériau constitué d'au moins une phase organique et d'une phase inorganique, dans lequel au moins l'une de ces phases a une dimension comprise entre le dixième et la centaine de nanomètre. Il apparaît donc que l'hybride de Sanchez est un nanocomposite organique/inorganique de Kelly. En outre, Sanchez distingue deux types d'hybrides en fonction du mode d'arrangement entre les constituants :

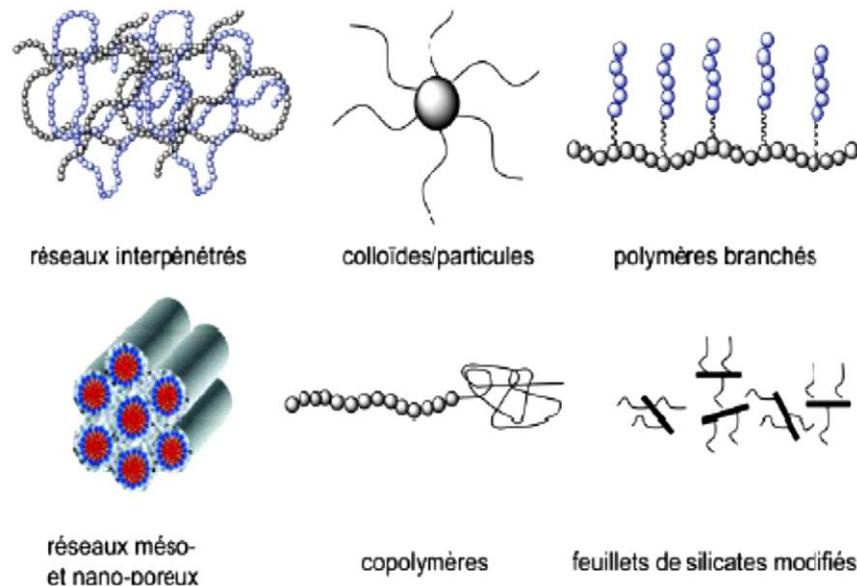


Figure 1.1 : Exemples de matériaux hybrides organiques/inorganiques [5]

- **Les hybrides de classe I** sont des matériaux dans lesquels les interactions organique/ inorganique sont faibles (de type Van der Waals, ou électrostatiques).

- **Les hybrides de classe II** sont des matériaux dans lesquels les interactions organique/ inorganique sont fortes (de type ionique, ou covalente)[23].

I. 1.2. Les propriétés des matériaux composites

Les propriétés des matériaux composites dépendent de trois facteurs [6] :

- De la nature et des propriétés des matériaux constituants.
- De la géométrie et de la distribution du renfort.
- Des interactions entre constituants et de la nature de l'interface matrice-renfort.

Le renfort sera caractérisé par sa forme, sa taille, sa concentration et son orientation. La concentration en renfort est définie par la fraction volumique ou massique. Il s'agit d'un paramètre déterminant des propriétés du composite. Sa distribution dans le volume l'est aussi car de nombreuses propriétés en dépendent comme le montre par exemple, la théorie de la percolation. Si elle est uniforme, les mesures ne dépendront pas du point de mesure.

Selon la géométrie et l'orientation du renfort, il est possible de contrôler l'anisotropie des caractéristiques souhaitées du composite.

Suivant la forme et la nature des constituants il est possible de classer les matériaux composites. En effet, en fonction de la forme nous trouvons deux grandes classes : les composites à particules et à fibres [6].

a- Composites à particules

Un matériau composite est dit à *particules* quand son renfort se trouve sous forme de particules ne possédant pas de dimension privilégiée. Elles sont généralement utilisées pour améliorer des caractéristiques telles que la rigidité de la matrice, la résistance à l'abrasion ou la tenue en température. Elles sont aussi souvent employées pour diminuer le coût du matériau.

b- Composites à fibres

Un composite est dit à *fibres* quand son renfort est sous forme de fibres, c'est à dire qu'il possède une direction privilégiée. L'arrangement des fibres, leur orientation définissent les propriétés souhaitées et peuvent rendre le matériau fortement anisotrope ou fortement isotrope dans un plan. C'est le renfort le plus fréquent. Il en existe différents types :

- Fibres minérales (verre, carbone, carbure de silicium)
- Fibres métalliques (bore, aluminium)
- Fibres organiques (Kevlar, polyamides)

Les renforts de fibres se présentent sous différentes formes commerciales :

- Formes linéiques (fils, mèches...)
- Formes surfaciques (tissus simples...)
- Formes multidirectionnelles (tresses, tissus complexes)

I.1.3. Du composite au nanocomposite

Un composite est un matériau constitué de deux phases (ou plus) non miscibles ayant des propriétés et des rôles différents [7]. L'une, continue, est appelée matrice et l'autre, discontinue, appelée renfort (Figure I-2). Les composants doivent être physiquement identifiés : il doit exister une interface distincte entre eux. Ce mélange possède des propriétés nouvelles et on recherche en les associant un ensemble de performances supérieures aux composants pris séparément. Le renfort assure souvent la tenue mécanique et la matrice, la cohésion et le transfert des efforts vers le renfort.

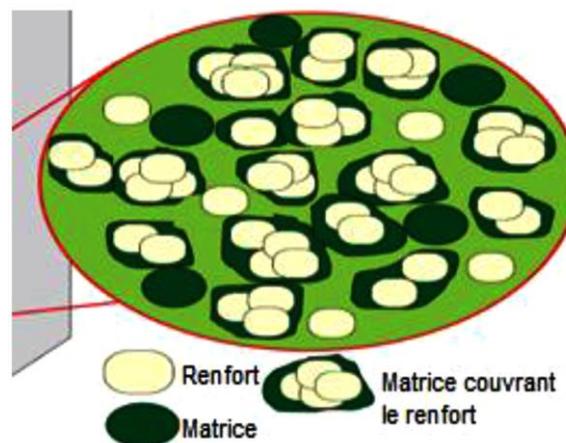


Figure I.2 : Matériau composite

Les matériaux de renfort confèrent aux composites leurs caractéristiques mécaniques : rigidité, résistance à la rupture, dureté... Ils permettent également de modifier certaines propriétés physiques comme le comportement thermique, la résistance à l'abrasion ou les propriétés électriques.

Un nanocomposite est un matériau composite dont le renfort possède au moins une des trois dimensions de l'ordre du nanomètre [8].

I.1. 4. Classification des renforts

Il est nécessaire de définir, maintenant, les différentes formes de renfort. Il apparaît alors trois classes de renfort, les nanoparticules à trois dimensions nanométriques, les nanofibres et les feuillets (Figure I.3) [8].

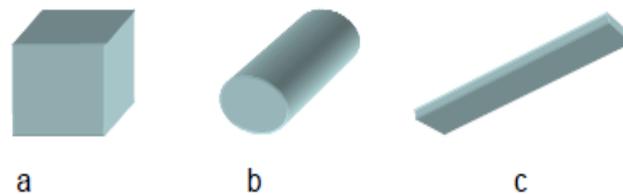


Figure I.3 :Représentation schématique des différents renforts. (a) nanoparticule ; (b) nanofibre ; (c) feuillet

I.1.4.1.Nanoparticules à une dimension nanométrique : feuillets

Les feuillets possèdent deux directions privilégiées. La particule possède une dimension de l'ordre du nanomètre et les deux autres de l'ordre du micromètre. Le facteur de forme est alors défini comme le rapport de la longueur du feuillet sur l'épaisseur. L'arrangement des feuillets et leur orientation vont engendrer les propriétés souhaitées. Cette famille de particules est issue de matériaux naturellement feuilletés. Les principaux précurseurs utilisés pour la fabrication de nanocomposites à matrice polymère sont d'une part les hydroxydes doubles à feuillets et d'autre part, les argiles gonflantes aussi appelées smectites. Ces nanofeuillets sont caractérisés respectivement par des charges positives et négatives en surface.

I.1.4.2. Nanoparticules à deux dimensions nanométriques : nanofibres

Les Nanofibres sont des particules dont deux dimensions sont de l'ordre du nanomètre. La troisième est beaucoup plus grande. La grandeur caractéristique est le facteur de forme. Il est défini comme le rapport de la longueur sur le diamètre de la fibre et est souvent supérieur à 100. Il existe des fibres creuses, les plus connues étant les nanotubes de carbone, et des fibres pleines (nanofils).

I.1.4.3. Nanoparticules à trois dimensions nanométriques

Elles sont en général sphériques ou les trois dimensions de la particule sont de l'ordre du nanomètre (ont des tailles inférieures à 100 nm).

Dans cette catégorie, nous avons l'oxyde de titane, l'oxyde de zinc, l'oxyde d'aluminium et les nano-particules de silice.

I.1.5. Les Différents nanocomposites

I.1.5.1. Nanocomposites à base de nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont très intéressants pour l'amélioration des propriétés mécaniques et électriques des polymères. Les inconvénients majeurs à leur utilisation sont l'existence de grandes forces de Van der Waals entre nanotubes qui conduit à leur agglomération et leur faible solubilité dans le plus grand nombre de solvants. Pour contourner ce problème, une modification physique ou chimique de la surface des nanotubes de carbone ou l'utilisation de surfactants sont des solutions très efficaces. La modification chimique consiste en la fonctionnalisation des nanotubes. Différentes variétés de fonctionnalisation ont été utilisées comme la création de liaisons covalentes [9, 10], non covalentes [11-13], par réaction nucléophile, des réactions de cycloaddition [14, 15] et des réactions radicalaires.

I.1.5.2. Nanocomposites à base de nanofeuillets

Les charges les plus utilisées sont les feuillets de silice, on peut citer aussi d'autres charges comme le mica, le talc, etc... Selon la qualité de la dispersion, trois types de nanocomposites peuvent être obtenus (figure I.4) [16] :

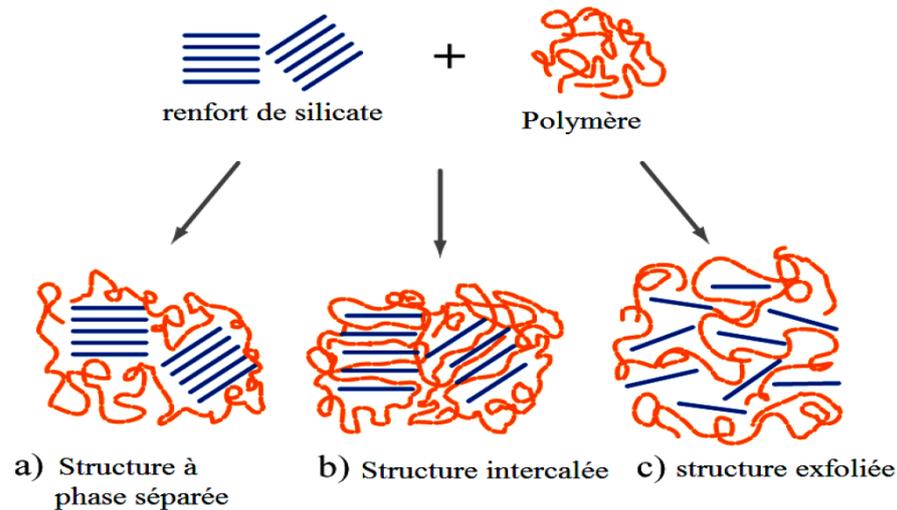


Figure I.4 : Structure des trois types de composites

- Le polymère n'est pas capable de s'intercaler entre les feuillets de silicate, on obtient une séparation de phase. Ce type de composite a des propriétés similaires à un microcomposite traditionnel.
- Une structure dans laquelle les chaînes sont intercalées entre les couches de silicate.
- Les feuillets de silicate sont complètement et uniformément dispersés dans la matrice polymère, cela aboutit à une structure exfoliée. C'est une structure très intéressante du fait de la présence de larges interfaces polymère-charge.

I.1.5.3. Nanocomposites à base de nanoparticules sphériques

Ce paragraphe récapitule comment synthétiser des nanocomposites à base de particules sphériques. Généralement, trois méthodes sont utilisées pour insérer des nanoparticules dans un polymère.

- Le mélangeage direct qui consiste à mélanger directement les particules avec le polymère ou indirectement en utilisant un solvant.
- Le procédé sol-gel est l'hydrolyse et la condensation d'un précurseur à température ambiante pour former un oxyde métallique.
- La dernière méthode est un greffage *in situ* et polymérisation de macromolécule sur la surface des nanoparticules

Pour chaque méthode une présentation est donnée et nous discutons de ces avantages et inconvénients.

I.1.6. Le mélangeage direct

Le mélange direct reste une méthode de choix pour introduire des nanocharges sphériques dans un polymère. Bien que donnant des résultats assez intéressants dans beaucoup de cas, cette méthode a un certains nombres d'inconvénients :

- Elle conduit à de faibles interactions polymère-charge
- Les nanocharges ont tendance à s'agréger, la dispersion n'est acceptable qu'après modification de la surface des nanoparticules.
- Pour certains polymères, ce procédé est limité par l'augmentation de la viscosité due à l'addition de la poudre. La solution à cette augmentation de viscosité est l'utilisation de solvant pour dissoudre le polymère et disperser les charges. Pour certains polymères, il est possible en choisissant une faible masse molaire d'obtenir une viscosité faible et ainsi éviter l'utilisation de solvant.

I.1.7. Le procédé sol-gel

Ce procédé a été utilisé avec succès pour préparer des nanocomposites polymère-silice, aluminium, oxyde de zirconium, oxyde de titane, oxyde de calcium etc... .

Ce procédé est une bonne méthode pour obtenir des réseaux interpénétrés entre des phases organiques et inorganiques et de bonnes interactions polymère-charge. Plusieurs stratégies d'utilisation du procédé sol-gel sont appliquées pour la formation de matériaux hybrides.

- Une méthode consiste à former en premier le réseau de charge par le procédé sol-gel avant de polymériser des groupements fonctionnels organiques en présence de ce réseau.
- Alternativement à cette méthode, le procédé sol-gel peut être mené dans le réseau polymère préformé. Cette méthode a été utilisée pour synthétiser des nanocomposites: poly(diméthylsiloxane)-SiO₂ [17], poly(diméthylsiloxane)-TiO₂ [18] ou poly(diméthylsiloxane)-ZrO₂ [19]. Le polymère réticulé est immergé dans un alcoxyde pur ou un mélange alcoxyde-catalyseur. Une fois gonflé, l'échantillon est mis en présence d'une atmosphère saturée d'eau ou d'une solution aqueuse pour hydrolyser l'alcoxyde. Ce type de synthèse est motivé par le désir de contrôler la taille des particules et obtenir une meilleure dispersion.
- Enfin le procédé sol-gel peut avoir lieu en même temps que la polymérisation, on parle alors de polymérisation simultanée. Cette méthode peut être rendue difficile par le couplage et la nécessaire compatibilisation des deux phases (organique et inorganique) pour former un bon matériel hybride. Dans cette méthode, il y a une compétition entre trois processus : la cinétique d'hydrolyse et de condensation de l'alcoxyde, la cinétique de polymérisation du polymère et l'aspect énergétique d'une séparation de phase. Si les deux cinétiques de formation des particules et de polymérisation du polymère sont très rapides, la séparation de phase est évitée rendant possible l'obtention d'un matériel homogène.

I.1.8. Le greffage in situ et polymérisation

Une autre méthode pour obtenir une bonne dispersion et d'éviter la séparation de phase est la polymérisation et le greffage. Les nanoparticules sont dispersées dans des monomères ou une

solution de monomères, et le mélange est polymérisé par la méthode standard de polymérisation. Cette méthode donne une certaine souplesse dans la capacité d'ingénierie des surfaces de particules mises en composites. Outre l'interaction polymère-charge forte obtenue, la couche de polymère obtenue peut contrôler l'agrégation des particules.



Figure I.5 : Schéma des deux méthodes de synthèse par greffage [20]

Dans la littérature deux méthodes sont évoquées pour ce type de synthèse (Figure I.5). La première consiste à immobiliser des groupes polymérisables sur la surface des nanoparticules (grafting to). La seconde consiste à greffer un initiateur de polymérisation sur la surface des nanoparticules et de polymériser à partir de la surface (grafting from).

I.1.9. Réseaux interpénétrés

On ne peut pas parler de matériaux hybrides organiques inorganiques sans aborder la notion de réseaux interpénétrés IPNs. La formation de réseaux interpénétrés peut se faire suivant deux processus : un second réseau est formé en présence d'un premier ou les deux réseaux sont formés simultanément. La figure I.6 représente deux types de synthèse classique. Une méthode fréquemment utilisée pour former des INPs est le procédé sol-gel, Ce procédé conduit à des charges

plus fines et mieux dispersées que celles habituellement introduites par mélangeage aux chaînes de polymère.

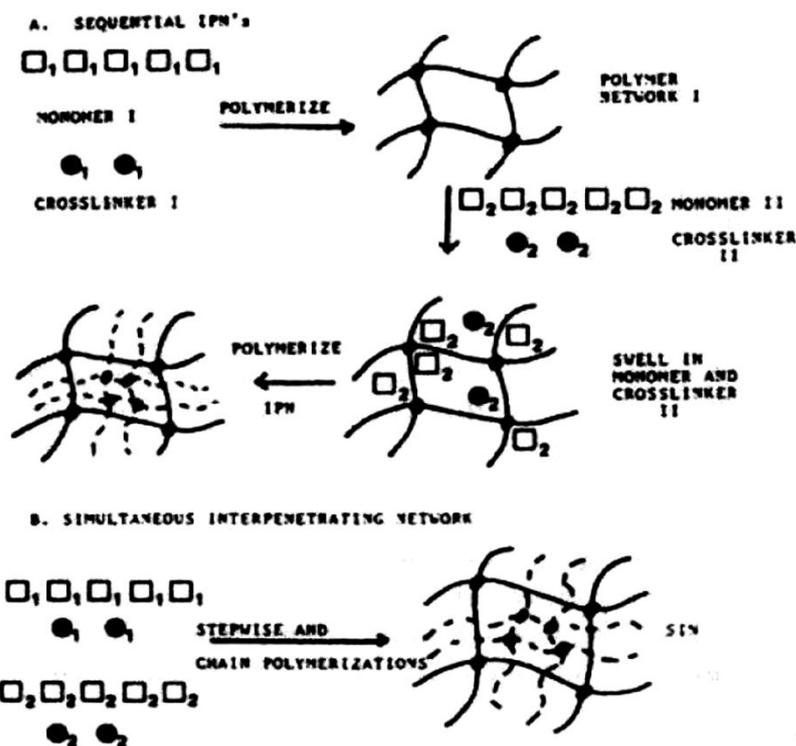


Figure I.6 : Deux méthodes d'obtention de réseaux interpénétrés

I.1.10. Morphologie des nanocomposites

I.1.10.1. Description de la matrice

Des métaux, des céramiques, des polymères thermodurcissables ou thermoplastiques sont fréquemment utilisés comme matrice. L'ajout d'un renfort est utile pour améliorer les caractéristiques mécaniques. La matrice a pour rôle de transférer des sollicitations mécaniques aux renforts. Elle protège le renfort vis-à-vis des agressions extérieures. La matrice doit donc être déformable et posséder une bonne compatibilité avec le renfort. Compte tenu de ces contraintes, les matrices utilisées sont souvent des polymères, modifiés par différents adjuvants et additifs : greffe

de tête polaire, agents de moulage, stabilisants, antioxydants, pigments... [6]. Nous verrons par la suite comment ces modifications parfois importantes, conditionnent les propriétés électriques du composite.

Les polymères sont des matériaux moléculaires, c'est-à-dire que chaque chaîne de polymère est une entité individuelle et son interaction avec les autres chaînes est généralement faible. Les chaînes de polymère peuvent prendre différentes conformations et peuvent s'orienter sous contrainte mécanique. Les polymères sont caractérisés non par un poids moléculaire unique mais par un poids moléculaire moyen caractéristique de la distribution et de la moyenne du poids des chaînes.

Les polymères semi-cristallins ont une structure physique particulière qui doit être regardée à différentes échelles [21].

- Echelle de l'Angström : il s'agit du niveau atomique, on considère chaque atome du polymère ainsi que ses liaisons. Dans le cas des polyoléfines il s'agit d'atomes de carbone, et d'hydrogène.

Un polymère qui résulte de la répétition d'unités constitutives toutes identiques et reliées entre elles de la même manière est appelé polymère régulier [22]. La tacticité est définie comme l'organisation dans la succession des motifs configurationnels de la chaîne principale d'un polymère régulier [22]. Un polymère régulier est dit atactique lorsqu'il est constitué d'unités configurationnelles élémentaires qui ne sont pas majoritairement identiques. Un polymère est dit isotactique lorsqu'un polymère tactique est constitué majoritairement d'une seule sorte d'unités configurationnelles élémentaires, généralement reliées entre elles de la même manière [22]. Il est dit syndiotactique lorsqu'un polymère tactique est constitué majoritairement d'unités configurationnelles élémentaires énantiomères¹ régulièrement alternées [22].

- Echelle de quelques nanomètres : les chaînes s'organisent partiellement en une structure cristalline. Les structures formées sont des lamelles (ou cristallites) d'épaisseur de l'ordre de la dizaine de nanomètres.
- Echelle du micromètre : les cristallites peuvent s'organiser en une superstructure appelée sphérolite.

Toutes les zones non organisées sont dites amorphes [23]. Il existe donc des interfaces séparant les phases amorphes des phases cristallines au niveau nanométrique et au niveau micrométrique. Dans les zones désordonnées (inter-cristallites ou inter-sphérolites), on distingue la phase amorphe contrainte, en interaction avec les zones organisées, de la phase amorphe libre. Cette dernière jouerait un grand rôle dans les propriétés mécaniques et électriques.

Dans un nanocomposite, la structure physique se complexifie à toutes les échelles.

- Echelle atomique : il existe d'autres types d'atomes et de liaisons dues à l'introduction du renfort.
- Echelle nanométrique : on trouve les renforts nanométriques ainsi que les cristallites.
- Echelle micrométrique : on trouve les sphérolites et les agrégats de renforts. En effet, les renforts ne sont pas toujours uniformément dispersés. Il est possible de définir différents types de composites selon la dispersion du renfort au sein de la matrice.

Il apparaît donc des interactions à toutes les échelles qui aboutissent à la définition de différentes interfaces qui influencent les comportements mécaniques et électriques.

I.1.10.2. Les matériaux nanocomposites à base polymère

Les matériaux composites à base polymère sont aujourd'hui très utilisés dans l'industrie, et dans tous les domaines d'applications où sont utilisés les polymères. Ces matériaux composites permettent de combiner la mise en forme aisée des polymères, et d'en modifier les propriétés, en

fonction de leur application. A une matrice polymère sont ajoutées, selon les besoins, des particules de différentes natures. Elles peuvent être des particules ou des fibres de carbone [24], des argiles [25], des céramiques [26], des particules métalliques [27], ou encore d'autres polymères [28]. Il est ainsi possible de réaliser un matériau sur-mesure. Les mécanismes qui régissent les combinaisons des propriétés des polymères et des particules sont assez mal connus, et peuvent différer selon la matrice ou la nature des particules. La connaissance de ces matériaux relève plus souvent d'une étude empirique que d'une modélisation précise à partir de lois de mélange. L'utilisation de nanoparticules peut présenter une modification exceptionnelle des propriétés, et en particulier :

- un renfort mécanique amélioré

Une grande partie des applications, actuelles ou visées, des nanocomposites portent sur le renfort mécanique de la matrice polymère. En ajoutant des particules dures dans une matrice "molle", il est possible de rigidifier la matrice, ou encore de renforcer sa résilience (ou résistance à l'impact) par exemple. Ces augmentations de propriétés sont recherchées pour pallier à la faible tenue mécanique de certains polymères, ainsi que dans le domaine des adhésifs. Si l'on augmente l'une de ces propriétés, comme par exemple sa rigidité, c'est souvent, dans le cas d'un composite, au détriment d'autres propriétés, comme sa résilience par exemple. Dans le cas des nanocomposites, il est possible de combiner ces propriétés, *a priori* antagonistes. Il est également possible de modifier les propriétés tribologiques de la matrice, en augmentant la résistance à l'usure ou les propriétés de glissement de la matrice [29].

- des propriétés de barrière thermique ou de diffusion chimique

Dans le domaine des revêtements, les polymères sont utilisés pour leurs propriétés de protection. La réalisation de nanocomposites permet de modifier les propriétés de barrière de la matrice en fonction des applications recherchées. Ces barrières peuvent être de différentes natures.

Les nanocomposites peuvent renforcer la matrice comme barrière chimique, permettant de limiter les phénomènes de diffusion à travers la couche de polymère, ou encore protéger la matrice d'une espèce réactive, prolongeant la durée de vie de la couche de protection polymère [30,31]. Ce sont ces propriétés de barrière qui sont recherchées, par exemple, pour des applications de cellule à hydrogène [32]. Les nanoparticules peuvent également renforcer les propriétés de barrière thermique [33]. Certaines applications visent à limiter la propagation de flammes, les nanoparticules y jouant un rôle de retardant dans la matrice organique [34]. Elles peuvent aussi protéger la matrice de dégradations dues à la température, et servir à augmenter la durée de vie du polymère.

- des propriétés diélectriques

Dans un domaine comme l'électronique, l'ajout de particules choisies judicieusement permet de modifier les propriétés diélectriques, et d'ajuster la constante diélectrique du polymère en réalisant un matériau nanocomposite, pour la conception d'isolants ou de condensateurs. La nature des particules utilisées a ici une grande influence. De plus, la réponse fréquentielle du polymère est modifiée par les nanoparticules utilisées.[35]

- des propriétés optiques

De nombreux polymères présentent une transparence dans le domaine du visible. L'orientation des chaînes peut conduire par exemple à une biréfringence, ainsi qu'à d'autres propriétés optiques. Généralement, ces propriétés sont assez faibles par rapport à celles des monocristaux. Mais la transparence dans le visible, et la facilité de mise en forme font des nanocomposites à base polymère de bons candidats pour la réalisation de dispositifs ou de fibres optiques, par l'incorporation de nanoparticules présentant les propriétés optiques recherchées, modifiant les propriétés de la matrice. Le nanodimensionnement peut surtout permettre l'apparition

de propriétés nouvelles, liées à des effets quantiques, comme la fluorescence. De tels matériaux peuvent aussi présenter des propriétés de barrières optiques dans des domaines de longueur d'ondes de l'infrarouge à l'ultraviolet [36], ou encore des propriétés d'optique non-linéaire par exemple.

Enfin, les nanocomposites à matrice organique font d'excellents candidats pour des applications biotechnologiques et biomédicales, que ce soit pour des applications antimicrobiennes [37] ou la réalisation par bioingénierie de substituts osseux [38] ou dentaires [39]. Ces matériaux permettent potentiellement le développement de tissus artificiels [40].

I.2. Les polymères conducteurs

I.2.1. Généralités

En général, les polymères peuvent avoir des propriétés d'isolants et sont à juste titre largement utilisés dans l'électrotechnique comme support, gainage de câble, etc., ou dans l'ectopique comme circuits imprimés, encapsulation, boîtiers, etc. [41].

Dans les années 1950, l'idée d'associer les propriétés mécaniques des polymères avec des propriétés conductrices des métaux a conduit à la préparation des polymères conducteurs extrinsèques (PCE), par inclusion de charges conductrices dans une matrice polymère [42-44]. Ce type de matériaux est déjà présent sur le marché sous différentes formes telles que les peintures, thermoplastiques, thermodurcissables, etc. Toutefois ils présentent l'inconvénient d'employer des additifs conducteurs onéreux et difficiles à mettre en œuvre. Une teneur élevée, en particulier pour le noir de carbone, affecte les propriétés mécaniques de la matrice polymère [45]. Les conductivités basses pour ces matériaux présentent sont difficiles à atteindre [42].

Depuis une dizaine d'années, une nouvelle classe de polymères conducteurs, dits (PCI) a été développée. Ces polymères ont une structure chimique particulière (doubles liaisons conjuguées)

qui permet par dopage d'obtenir des matériaux ayant une conductivité électrique variable et des propriétés uniques. Ainsi, en variant le niveau de dopage, on peut faire passer les matériaux de l'état d'isolant à l'état semi-conducteur puis à l'état conducteur et changer en même temps leurs propriétés [46]. Cette classe de polymères conducteurs prend donc une importance croissante et il existe également de différents types de polymères conducteurs ioniques. Ces derniers ont un intérêt considérable dans différentes applications de l'électrochimie ou dans l'industrie électronique [43-44].

I.2.2. Définitions générales

La conductivité, la conductance, la résistivité et la résistance

La **résistivité** d'un matériau représente sa capacité à s'opposer à la circulation du courant électrique. Elle correspond à la **résistance** d'un tronçon de matériau de 1 m de longueur et de 1 m² de section ; elle s'exprime $\Omega \cdot m$ (Ohm \times mètre) dans le système international d'unités.

La **conductivité** électrique est l'aptitude d'un matériau à laisser les charges électriques se déplacer librement, autrement dit à laisser le passage du courant électrique. La conductivité est l'inverse de la résistivité. Elle correspond à la **conductance** d'un tronçon de matériau de 1 m de longueur et de 1 m² de section ; elle s'exprime en $S \cdot m^{-1}$ dans le système international des unités. C'est le rapport entre la densité de courant et l'intensité du champ électrique. C'est l'inverse de la résistivité.

Le symbole généralement utilisé pour désigner la conductivité est la lettre grecque sigma : σ .

I.2.3. Les grandes familles de polymères conducteurs

Le terme « polymère conducteur » est aujourd'hui devenu un terme générique qui s'utilise pour l'ensemble des polymères conjugués, que leur conductivité soit remarquable ou pas.

Les polymères conducteurs se présentent sous la forme de chaînes polymères qui présentent une conjugaison totale sur chacune d'entre elle. Cette conjugaison leur confère les propriétés communes et induit une structure électronique qui les rapproche des semiconducteurs.

Dans le Tableau I.1, Les différents polymères conjugués sont répertoriés par familles.

Tableau I-1 : familles de polymères conjugués [47].

Famille de polymère	Exemple
Polyénique	poly(acétylène) (PA)
Aromatique	poly(para-phénylène) (PPP)
Aromatique hétérocyclique	poly(thiophène) (PT) poly(3-alkylthiophène) (P3AT) poly(pyrrole) (PPY)
Aromatique hétéroatome	poly(para-sulfure de phénylène) (PPS) poly(aniline) (PANI)
Mixte	poly(para-phénylène vinylène) (PPV) poly(para-thiénylène vinylène) (PTV)

I.2.4. Types de polymères conducteurs

Suivant la nature de conductivité, il existe deux types de polymères conducteurs :

- l'un ayant une conductivité électronique, due à un déplacement d'électrons dans une partie plus ou moins étendue de la substance.
- l'autre possédant une conductivité ionique, due à une migration d'ions.

Dans l'un et l'autre cas, le type de conduction dépend des porteurs majoritaires (électrons, ions positifs ou négatifs). Pour les polymères classiques isolants, la conductivité est très faible, de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-20} S.cm⁻¹, alors que pour les polymères conducteurs, elle peut atteindre de

conductivités de l'ordre de 10^3 à 10^5 S/cm, c'est-à-dire deux à trois ordres de grandeurs au-dessous de celle des métaux [48].

I.2.4.1. Polymères conducteurs électroniques

Comme mentionné précédemment, les deux grandes classes sont :

a- Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

Ils sont constitués d'une matrice de polymère isolant mélangée à des charges conductrices telles que les poudres métalliques ou de carbone. On obtient alors un polymère dit « chargé », la conduction étant assurée par la percolation des particules introduites. Les valeurs de conductivité, limitées par la préservation des propriétés mécaniques du polymère, sont de l'ordre de 10 S/cm [49, 50].

b- Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

Ce sont des polymères conjugués dont le squelette est constitué d'une succession de liaisons simples et doubles engendrant un système d'électrons fortement délocalisés. Ils peuvent être oxydés ou réduits, c'est-à-dire dopés sous une forme qui est conductrice de l'électricité de façon relativement réversible et où, en même temps, un anion ou cation (dopant) s'insère dans le polymère pour assurer la neutralité électrique [51].

I.2.4.2. Polymères conducteurs ioniques

Il existe un autre moyen d'assurer la conduction électrique par des ions mobiles. En pratique, les polymères conducteurs ioniques sont des complexes polymères/sels. La présence d'hétéroatomes tels que O, S, P, N (ayant des doublets électroniques libres) dans une macromolécule permet des interactions avec des cations. La mobilité de la chaîne favorise le

mouvement des porteurs de charge. Pour réaliser un système bon conducteur ionique, il faut une bonne solvation du sel et une bonne mobilité des macromolécules.

Un des meilleurs compromis flexibilité/ pouvoir de solvation est trouvé avec des polyéthers, l'exemple est donné par le poly (oxyde d'éthylène) ou PEO. Le mélange PEO/LiClO₄ est un exemple de polymère conducteur ionique. La conduction, conditionnée par la mobilité des chaînes a lieu essentiellement dans la phase amorphe. Ceci peut justifier l'utilisation du poly (oxyde de propylène) ou POP qui ne cristallise pas, mais son pouvoir de solvation est très inférieur à celui du PEO.

L'intérêt des polymères conducteurs ioniques réside surtout dans la possibilité de réaliser des électrolytes solides ayant les propriétés mécaniques d'un polymère. Ces matériaux sont utilisés comme électrolytes dans des batteries rechargeables de forte densité d'énergie[49].

I.2.5. Synthèse des polymères conjugués

I.2.5.1. Voie chimique

Consiste à introduire des espèces chimiques, les dopants, à caractère oxydant (dopage type *p*) ou réducteur (dopage type *n*) dans la matrice polymère. Ces additifs vont alors réduire ou oxyder la chaîne du polymère entraînant l'apparition de charges mobiles qui seront d'autant plus nombreuses que le taux de dopant sera élevé. Ce mode de dopage amène aussi l'introduction de contre-ions qui assurent la neutralité du système. Ce type de dopage est généralement réversible, le taux de dopant pouvant atteindre entre 10% et 30% (un dopant pour 10 ou 3 unités monomère). Les avantages de la synthèse par voie chimique sont la possibilité de synthétiser des quantités considérables de polymère conducteur, d'éliminer les sels des métaux en fin de réaction, et elle est peu coûteuse [52].

I.2.5.2. Voie électrochimique

Une autre possibilité pour introduire des porteurs de charges sur le polymère est de provoquer son oxydation ou sa réduction par application d'un potentiel. Le dopage n correspond à une réduction cathodique, le dopage p à une oxydation anodique. Les contres-ions sont alors apportés par un électrolyte. La technique la plus couramment utilisée pour oxyder et/ou réduire les polymères conjugués est la cyclovoltamétrie. Classiquement le polymère conjugué est déposé sous forme de film sur une électrode de travail (par ex. platine). Le potentiel appliqué varie linéairement d'une valeur de départ à une valeur finale puis le cycle est fermé par retour au potentiel de départ. Le courant est enregistré simultanément. Lorsqu'on cycle un polymère conjugué sur une gamme de potentiel pertinente, on constate généralement la présence de vagues d'oxydation et de réduction permettant de remonter à la valeur du gap électrochimique du matériau. Si l'on calibre ces mesures par rapport à un couple redox connu (ex : ferrocène/férocinium), il est alors possible de déterminer les niveaux HOMO et LUMO du polymère [53].

I.2.6. Structure électronique et dopage des polymères π -conjugués

I.2.6.1. Structure électronique avant dopage

La structure électronique des polymères π -conjugués peut être décrite par une structure de bande [54]. Pour expliquer cette structure de bande, partons du cas le plus simple du polyacétylène comme illustré sur la Figure I.7. Pour la molécule d'éthylène, l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital) et l'inoccupée de plus basse énergie (LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital) sont respectivement les orbitales liante π et anti-liante π^* . L'ajout de motifs conduit à une augmentation du nombre d'orbitales moléculaires de type π ainsi qu'à une diminution de la différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO due à un plus fort recouvrement orbitalaire. Quand le nombre de motifs est élevé, les niveaux liants et anti-liants

discrets sont de moins en moins discernables et le système peut être décrit par deux bandes énergétiques séparées par une bande interdite ou gap énergétique : la bande issue de la HOMO est appelée Bande de Valence (BV) et celle issue de la LUMO, Bande de Conduction (BC).

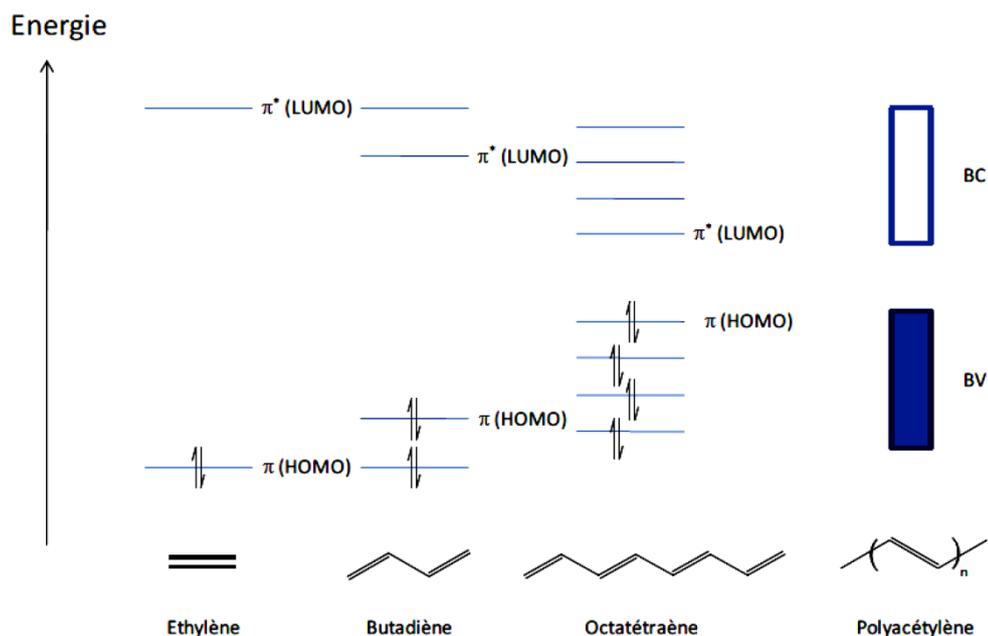


Figure I.7 : Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaires avec l'accroissement de la taille des polymères conjugués [55].

Le principe des bandes est identique pour les autres polymères π -conjugués même si la difficulté à les déterminer précisément s'accroît avec la complexité de l'architecture de la chaîne macromoléculaire π -conjuguée considérée.

Le modèle de la théorie des bandes permet de distinguer les matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants par la largeur de leur gap (Figure I.8). En effet, les isolants possèdent un gap large (> 2 eV) qui ne permet pas le passage des électrons, les semi-conducteurs ont un gap faible qui permet un saut de la BV à la BC par simple excitation thermique des électrons, tandis que les métaux n'ont pas gap et les deux bandes peuvent être partiellement remplies.

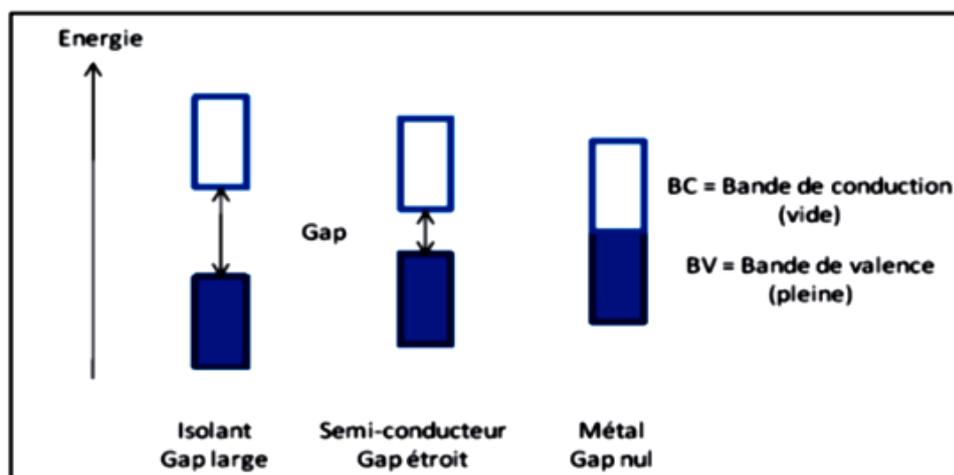


Figure I.8 : Représentation dans le modèle de bandes des différents matériaux : Isolant, conducteur (métal) et semi-conducteur

Dans cette classification, les polymères conducteurs non dopés sont des semi-conducteurs à grand gap ou des isolants. Des modifications chimiques de la structure du polymère permettent de moduler la valeur du gap ainsi que la position des bandes grâce à l'ajout de charges. Ce processus chimique qui, par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, est appelé dopage, permet d'obtenir de fortes conductivités, comparables dans certains cas à celles des métaux (Figure I.9).

[76]

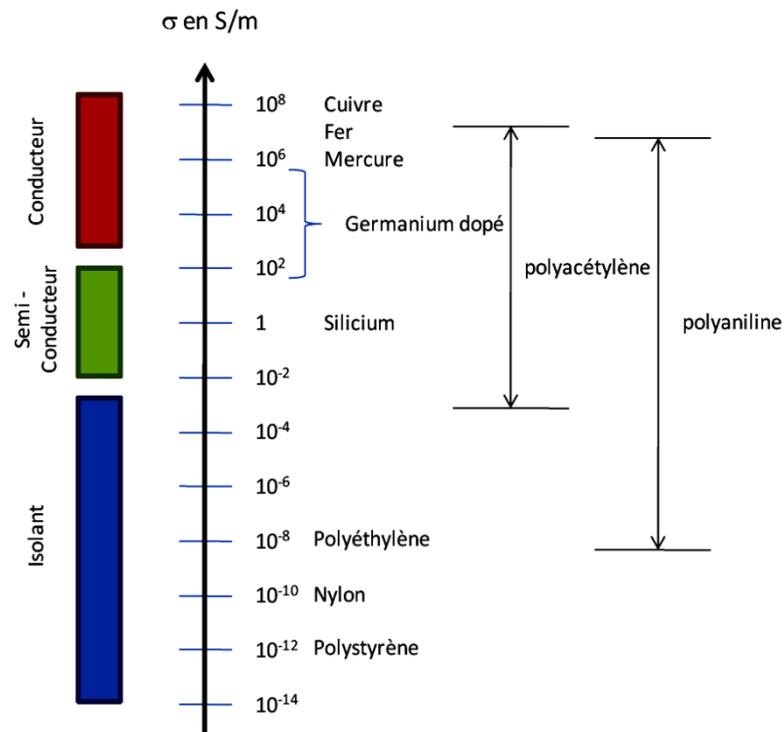


Figure 1.9 : Echelle de conductivité des matériaux - comparaison des PCI avec des matériaux inorganiques [57]

I.2.6.2. Dopage des polymères π -conjugués et mode de conduction

I.2.6.2.1. Le dopage chimique consiste

- d'une part, à extraire des électrons de la chaîne polymère (par oxydation) ou à injecter des électrons dans la chaîne polymère (par réduction)
- et d'autre part, à introduire au voisinage de celle-ci des contre-ions, appelés dopants, de façon à assurer l'électro-neutralité.

Le polymère est donc un polyélectrolyte (chaîne polymère contenant une densité de charges positives ou négatives importante) entouré de contre-ions rendant l'ensemble électriquement neutre.

Suivant la nature chimique du monomère (thiophène, aniline, pyrrole,...) et le mode de synthèse choisi, il sera possible d'obtenir le polymère soit directement sous sa forme conductrice (dopée) soit sous sa forme neutre (non-dopée).

Le dopage chimique contrairement au dopage des semi-conducteurs inorganiques est un processus réversible (Figure I.10).

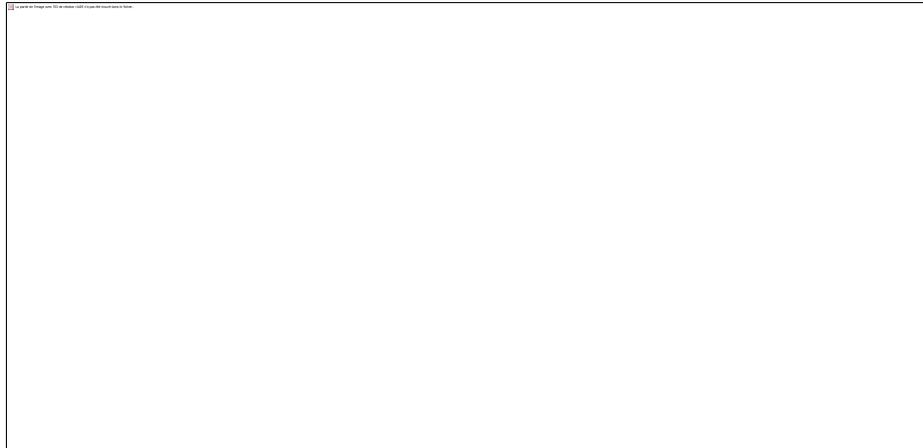


Figure I.10 : *Processus du dopage chimique réversible*

L'introduction d'une charge sur la chaîne macromoléculaire provoque une déformation locale et crée un état localisé dans la bande interdite (le gap), qu'on appelle un défaut chargé localisé (défaut+charge). Il en existe 3 types différents :

- le soliton
- le polaron
- le bipolaron

Le soliton est caractéristique des systèmes dégénérés (polyacétylène) et peut être vu comme un défaut séparant deux formes de résonance énergétiquement équivalentes du polymère conjugué. Un soliton chargé possède une charge $\pm e$ et un spin nul alors qu'un soliton neutre possède un spin $s = \frac{1}{2}$. Pour un taux de dopage important, les solitons peuvent former une bande de solitons. Dans ces systèmes, ce sont les solitons chargés qui assurent le transport électronique.

Le polaron possède un spin $s = \frac{1}{2}$ et une charge et peut être vu comme une paire soliton – anti-soliton qui encadre un domaine minoritaire (énergie plus élevée) dans une matrice majoritaire (énergie plus basse). Il s'étend sur quelques distances C-C (environ 4). L'existence des polarons

peut être mise en évidence par des expériences de résonance paramagnétique électronique (RPE) [58] et par des mesures optiques [59].

Le bipolaron possède une charge double mais pas de spin. Il est créé lorsqu'on introduit une deuxième charge dans la chaîne et que cette charge n'aboutit pas à la création d'un deuxième polaron. Le bilan énergétique est favorable à la création de bipolaron plutôt qu'à la formation de deux polarons.

Ces particules, ou porteurs de charges, sont responsables de la conduction électrique dans les polymères conducteurs.

La formation de polaron ou de bipolaron est caractérisée par l'apparition d'états localisés sur les chaînes (Figure I.11) et se manifestent par l'apparition dans la bande interdite d'états discrets voire à plus fortes concentrations de bandes polaroniques.

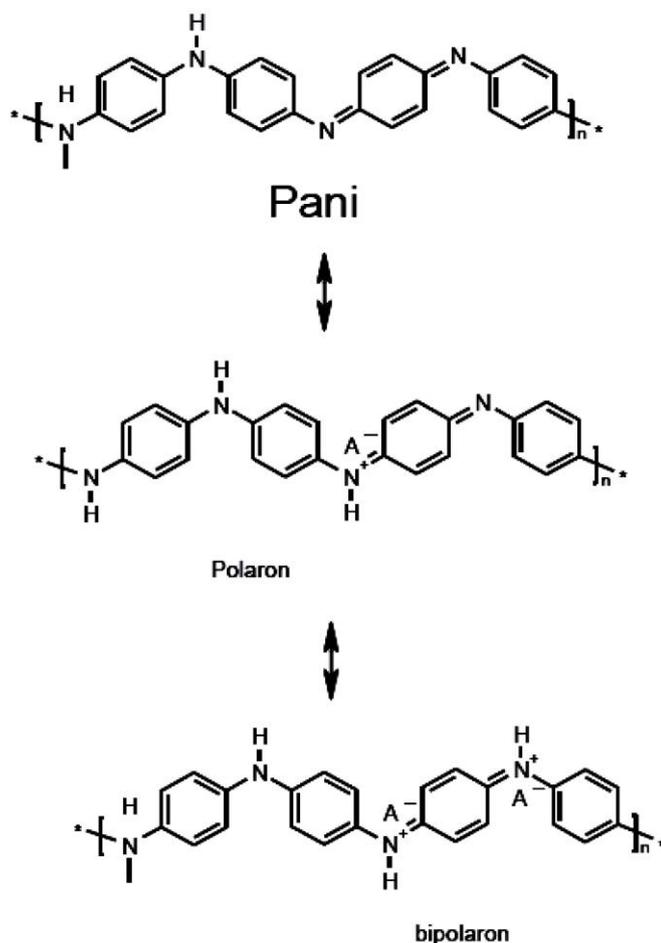


Figure I.11 : Dopage d'une chaîne de polyaniline (Pani) et formation d'un polaron et d'un bipolaron

Ces bandes polaroniques devraient permettre un comportement métallique mais dans la grande majorité des cas, le désordre maintient la localisation et la conduction est assurée par un processus de sauts thermiquement activés. On peut alors distinguer deux types de sauts:

- des sauts le long des chaînes polymères (sauts intra-chaînes)
- des sauts entre les chaînes (sauts inter-chaînes)

La conductivité macroscopique mesurée est une superposition de ces deux mécanismes microscopiques de conduction. Plusieurs modèles de conductivité intra et interchaînes ont été proposés [60], cependant, aucun des mécanismes proposés ne s'applique à tous les polymères conducteurs et, ce qui est le plus important, tous les modèles proposés n'ont pas été validés. La

conductivité intra-chaîne est favorisée par la forte compacité de l'assemblage des chaînes qui limite les torsions et favorise le recouvrement des orbitales π . Les sauts inter-chaînes sont favorisés par les contre-ions et ont des effets tridimensionnels.

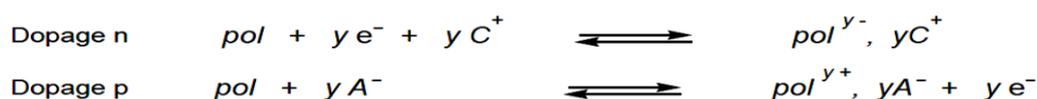
I.2.6.2.2. Le dopage électrochimique

La seconde méthode, appelée dopage électrochimique, utilise une électrode recouverte du polymère et baignant dans une solution électrolytique dans laquelle le polymère est insoluble. On applique une tension entre les électrodes qui provoque un mouvement des ions de la solution et des électrons qui se fixent alors sur le polymère traité, ou s'en échappent. On obtient ainsi un excès (dopage n) ou un défaut (dopage p) d'électrons au niveau de la bande de conduction du polymère.

Le dopage négatif du polymère correspond à sa réduction, c'est à dire à l'injection d'électrons dans ses chaînes. Pour maintenir l'électroneutralité, des cations de l'électrolyte s'insèrent dans l'électrode. Il y a un changement de structure du polymère qui devient alors conducteur.

Le dédopage correspond à l'extraction des électrons injectés dans les chaînes polymères durant le dopage ainsi qu'à la désinsertion des cations. Le polymère revient à son état neutre et isolant.

Lors du dopage positif du polymère, c'est-à-dire lors de son oxydation, les électrons sont arrachés du polymère et ce sont des anions qui s'insèrent pour préserver l'électroneutralité.



A^- et C^+ représentent respectivement l'anion et le cation de la solution électrolytique et y définit le taux n de dopage du polymère obtenu. Ce taux de dopage dépend du potentiel d'oxydoréduction du polymère, de celui du dopant ainsi que des effets stériques qui peuvent limiter l'insertion des dopants dans la matrice du polymère.

Par exemple, lorsqu'on arrache un électron par unité tétramère de polypyrrole, on forme un radical cation appelé polaron positif. Si l'on poursuit l'oxydation à un degré supérieur, il sera possible de former un dication appelé bipolaron positif. Il est également possible de faire le même exercice en réduction et dans ce cas, il y aura alors formation successive d'un polaron et bipolaron négatif.

I.2.7. Dopage additionnel

Nous avons procédé au processus de dopage-dédopage-redopage sur les composites polymères conducteurs en volume pour doper toute le polymère. Aussi, nous avons effectué le dopage additionnel qui était censé augmenter la conductivité de quelques ordre de grandeur [61], car lors du lavage après le dopage, le dopant est parfois éliminé dans le composite. Cela conduit à une baisse de conductivité. Le dopage additionnel permet donc de doper toute le polymère contenue dans le composite.

I.2.8. Désordre

Un troisième concept important pour la physique des polymères conducteurs, après avoir cité du dopage et de structure conjuguée, est la notion de désordre. Le désordre a pour effet d'induire une localisation des états électroniques qui particulièrement drastique à une dimension, puisqu'elle survient quelle que soit l'intensité du potentiel de désordre.

Les causes de désordre sont multiples et se manifestent à différentes échelles. On parlera de désordre homogène lorsque l'on se place à l'échelle moléculaire et désordre hétérogène pour les échelles microscopiques et macroscopiques. Les causes de désordre homogène sont de deux types ; le désordre chimique (défauts de polymérisation, défauts de conjugaison, bouts de chaîne) et le désordre de conformation (rotation des cycles autour des liaisons intercycles).

Le désordre hétérogène fait, quant à lui, intervenir la notion de grains conducteurs ou d'îlots métalliques. On décrit le système par une alternance de zones fortement conductrices (parce que bien dopées et/ou bien ordonnées) et de zones isolantes (parce que peu dopées et/ou amorphes). Une même macromolécule peut sembler-t-il appartenir partiellement à chacune de ces régions.

L'organisation du matériau, donc la quantité et le type de défauts rencontrés est déterminante quant à la conduction. Le mode de synthèse chimique et la mise en forme interviennent de façon critique dans l'existence d'un ordre partiel au sein des PCEI. En générale, pour des PCEI « classique », la conductivité croît quand la température augmente, reflétant la conduction par sauts caractéristique des matériaux désordonnés à l'état localisé. A l'inverse, certains modes de préparation conduisant à une structure plus ordonnée du matériau permettent d'obtenir des polymères qui présentent certaines caractéristiques de l'état métallique [62].

I.2.9. La polyaniline et son dopage

La PANI est un semi-conducteur dont le gap théorique est estimé à 1.4 eV, valeur qui est légèrement inférieure à celles mesurées expérimentalement, de l'ordre de 2.0 eV. La PANI existe sous différents états d'oxydation selon le degré d'oxydation des atomes d'azote (Figure I.12).

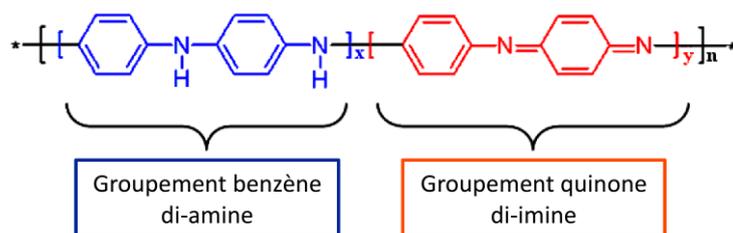


Figure I.12 : Motifs réduit et oxydé de la PANI.

I.2.9.1. Les trois états principaux sont

La leucoéméraldine : solide blanc composé d'enchaînement de 100% de motifs à l'état réduit de type benzène diamine. Ce solide s'oxyde à l'air.

L'éméraldine : un solide bleu constitué de 50% de motifs réduits benzène diamine et 50% de motifs oxydés de type quinone diimine. C'est la forme la plus stable de la PANI.

La pernigraniline : solide rouge composé d'enchaînements de 100% de motifs oxydés de type quinone diimine. Ce solide est facilement hydrolysé en milieu acide.

La forme conductrice de la PANI est un sel d'éméraldine qui peut être obtenu par dopage redox à partir de la forme leucoéméraldine lors de réactions d'oxydation chimique ou électrochimique, comme pour la plupart des polymères conjugués. Lors du dopage redox, le nombre d'électrons de la chaîne varie alors que le nombre de protons reste inchangé [62].

I.2.9.2. Dopage protonique (acido-basique)

$x = 1 ; y = 0$ leucoéméraldine

$x = 1 ; y = 1$ éméraldine

$x = 0 ; y = 1$ pernigraniline

Comme pour les autres polymères conducteurs, le dopage de la Pani peut s'effectuer selon une réaction d'oxydoréduction (Figure I.13) qui s'accompagne d'une modification du nombre d'électrons du système π . Il s'agit dans le cas de la Pani d'un dopage de type p, soit une réduction d'électrons (ou une introduction d'espèces accepteuses).

Mais la plus grande particularité de ce polymère est qu'il peut être également dopé par réaction avec un acide de Lewis [63] ou par simple protonation de la forme émeraldine base par un acide de Brönstedt [64]. Dans ce dernier cas, le dopage acido-basique (I.14) consiste en la protonation des atomes d'azote des sites imines. En effet, les pK_a de 2.5 et 5.5 correspondent respectivement aux motifs benzène diamine et quinone diimine, favorisent la protonation des sites imines [65]. Le dopage acido-basique de la PANI s'effectue sans modification du nombre d'électrons π ni de l'état d'oxydation de la chaîne, seules les orbitales de ces électrons sont modifiées. Le sel d'émeraldine ainsi obtenu est le même que dans le cas du dopage redox. Le dopage protonique de type p offre la possibilité de doper et dé-doper la PANI de manière infinie par un stimulus extérieur tel que le pH.

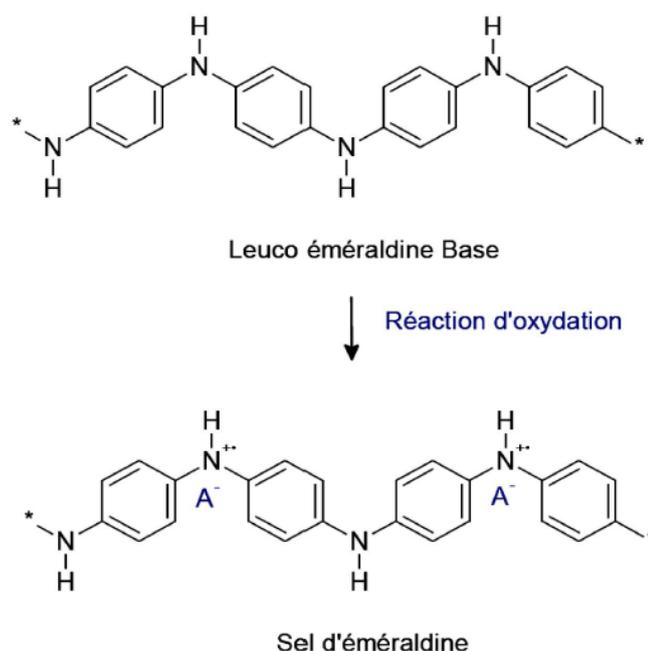


Figure I.13 : Processus de dopage de la leuco-éméraldine base par oxydation

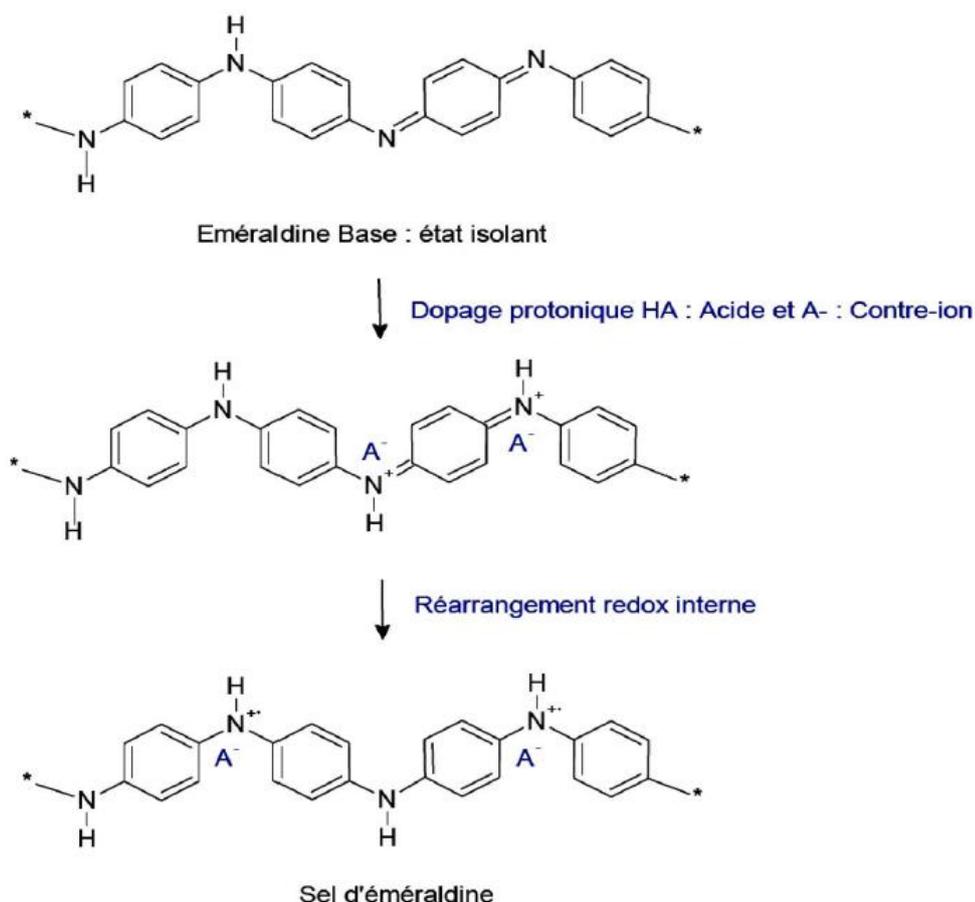


Figure I.14 : Processus de dopage protonique de la polyaniline éméraldine base

La PANI offre une grande souplesse d'utilisation grâce à son dopage protonique. En effet, un grand nombre d'acides peut être utilisé, certains de ces acides fonctionnalisés en plus d'être dopants, peuvent être plastifiants ou agent de solubilisation de la polyaniline dans les solvants usuels.

I.2.10. Polymérisation oxydative radicalaire de l'aniline

Il s'agit d'une réaction en milieu homogène, à savoir que le monomère, l'oxydant et le solvant de ces deux premiers réactifs constitue une seule et même phase. La méthode la plus utilisée est l'oxydation du monomère aniline par le persulfate d'ammonium, en milieu aqueux acide, pour un pH de 1 à 3.

A priori, cette polymérisation oxydative requiert 2 électrons par molécule d'aniline (Figure I.15). Le rapport oxydant/monomère devrait donc être 1:1. Mais une quantité inférieure d'oxydant sera souvent utilisée, pour éviter la dégradation oxydative du polymère formé (une suroxydation, en quelque sorte).

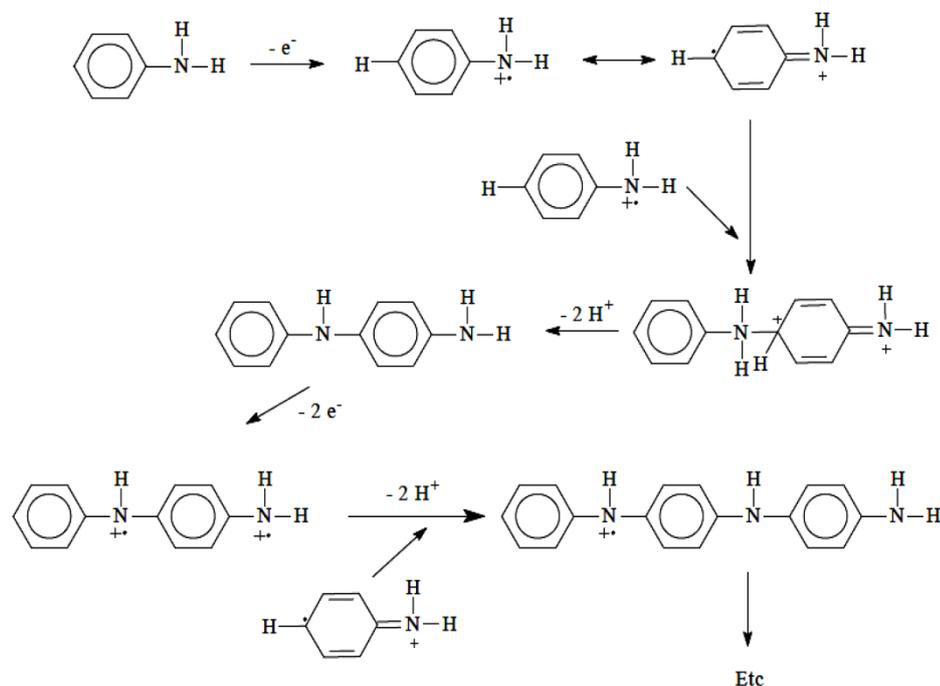


Figure I.15 : schéma de la polymérisation

I.2.11. Les propriétés physico-chimiques de la polyaniline

Que ce soit l'état neutre ou conducteur, la polyaniline est un polymère simple et peu coûteux à produire. Pour son utilisation industrielle, la polyaniline doit posséder une excellente stabilité à l'air et doit être facile à mettre en œuvre. La stabilité chimique et thermique du PANI-EB et PANI-ES furent démontrées à maintes reprises dans littérature [95], mais la mise en œuvre de ce polymère demeure difficile en raison de problèmes d'instabilité et d'insolubilité. Comme plus part des autres polymères conducteurs, la polyaniline possède un système π -conjugué aromatique qui rend sa structure très rigide. De plus, la présence de fortes interactions interchaînes accentue la rigidité du système, de sorte que la polyaniline est insoluble dans la plus part des solvants organiques. Il existe seulement quelques solvants capables de solubiliser le polymère, et ce dans de très faibles

proportions. Parmi ceux-ci, on note le méthylpyrrolidinone [67], certains solvants aminés [68], ainsi que l'acide sulfurique concentré [69]. Dans les deux premiers cas, le polymère ne peut être dissout que sous la forme émeraaldine base puisqu'il y a déprotonation de la polyaniline émeraaldine sel dans ces solvants plutôt basiques. La solubilité du PANI-EB dans le N-méthylpyrrolidinone permet de produire le polymère sous forme de film et de fibre [70], qu'on a pu doper une fois le solvant évaporé. Cependant, on nota la formation d'agrégats gélatineux lorsque les concentrations excèdent 4 à 6% de polyaniline dans ce solvant [71]. Il n'y a que dans l'acide sulfurique concentré qu'il est possible d'obtenir la polyaniline dissoute sous la forme émeraaldine sel. Il demeure très difficile de dissoudre la polyaniline protonée dans un autre solvant. Une des raisons associée à ce phénomène est taux de cristallinité très élevé du polymère lorsqu'il est dopé. Des études en diffraction des RayonX confirmèrent un pourcentage de cristallinité très élevé de 50% pour le PANI-ES, comparativement à un taux quasiment nul pur le PANI-EB. Or, il est bien connu qu'il est plus difficile de dissoudre les structures cristallines que les structures amorphes des polymères.

Tel que mentionné plus haut, la polyaniline est un matériau ayant un caractère très rigide de sorte qu'il impossible de le fondre. En effet, la température de fusion du polymère est plus élevée que sa température de dégradation. De plus, il semble que la température de transition vitreuse soit elle aussi très élevée. Plusieurs travaux furent réalisés afin de caractériser cette transition, mais les résultats publiés sont peu convaincants et même contradictoires dans certains cas.

Il y a même quelques chercheurs qui affirment que cette transition au-delà de la température de dégradation du polymère [72]. Les seuls résultats valables furent obtenus à l'aide de l'analyse mécanique dynamique, qui montra la présence d'une transition de type α , associée à la transition vitreuse, qui varie en fonction du pourcentage de N-méthylpyrrolidinone résiduel dans les films de polyaniline [73]. De toute évidence, il semble que la température de transition vitreuse soit difficile à caractériser de sorte qu'on ne peut espère observer un ramollissement du polymère.

Afin de résoudre les problèmes d'insolubilité et d'infusibilité reliés à la forte rigidité de la polyaniline, on synthétisera plusieurs dérivés du polymère portant des substituants flexibles sur la chaîne principale. L'incorporation de groupement, tel que les groupements $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{Cl}$ et $-\text{SO}_3\text{H}$ en position 2 et 3 des cycles aromatiques, ainsi que sur les atomes d'azote du polymère, permet de dissoudre la polyaniline dans plusieurs solvants organiques et même dans l'eau [74]. Cette nouvelle stratégie entraîna la caractérisation de nouveaux matériaux, si bien qu'on identifia la température de transition vitreuse et la température de fusion pour plusieurs d'entre eux. De plus, la diffraction des Rayon X et la spectroscopie RMN vinrent aider à élucider les différentes structures des composés alors formés. On nota que présence de ces substituants flexibles entraîne la formation de structures lamellaires et de domaines cristallins liquides, ainsi que des comportements thermochromes [75]. Cependant, on nota rapidement une diminution importante de la conductivité électrique qui vint diminuer l'intérêt de modifier la structure de base de la polyaniline [76].

I.2.12. Caractérisation de la PANI par UV

La PANI présente des caractéristiques électrochromes intéressants. C'est à dire qu'elle peut changer de propriétés optiques en fonction de son état d'oxydation ou de réduction ou en fonction de sa protonation.

- La forme réduite leucoéméraldine (LE) est incolore plutôt jaune pale

- La forme la plus oxydée pernigraniline (PG) est bleue-violette

- La forme éméraldine sel (ES) est verte

- La forme LE donne une transition $\pi-\pi^*$ à 3.8-3.6 eV (c'est-à-dire dans le domaine UV, autour de 320 nm), au niveau du noyau benzénique.

- La forme EB donne, en dessous de cette transition $\pi-\pi^*$ à 3.8 eV, une autre transition à 2.0 eV (610 nm), due à la transition HOMO-LUMO, la HOMO étant située sur les cycles benzéniques, et la LUMO sur les cycles quinoïdes (oxydés).

- La forme ES (protonée) donne une bande vers 1,5 eV au lieu de 2.0 eV (λ^+ élevées autour de 800 nm).

- La forme PG (totalement oxydée) présente une bande à 4.6 eV (loin dans l'UV, invisible sur vos spectres), due à la transition π - π^* de la forme quinoïde.

I.2.12.1. Effet de la longueur de conjugaison

En plus de l'effet de l'état d'oxydation, s'ajoute l'effet de la longueur des chaînes de polymères. A état d'oxydation constant, la position du λ_{max} de la transition HOMO-LUMO du cycle quinoïde de la forme EB évolue vers le bleu pour les chaînes courtes, et vers le rouge pour les chaînes longues.

Lorsqu'on traite la PANI-EB avec un acide capable de protoner les sites imines il y a formation de polarons positifs sur la structure suite à un réarrangement électronique au sein du matériau. Cette transformation électronique est accompagnée d'un changement caractéristique du spectre UV/visible.

Le spectre UV-Visible de la PANI dans sa forme sel dissoute dans le (NMP) montrent des bandes situées à 360 nm, 440 nm et 807 nm

Ces bandes sont caractéristiques de la polyaniline protonée [77]. Elles correspondent aux transitions électroniques π - π^* (bande à 360 nm), π -polaron (bande à 440 nm) et polaron- π^* (bande large à 807 nm) (Figures I.16).

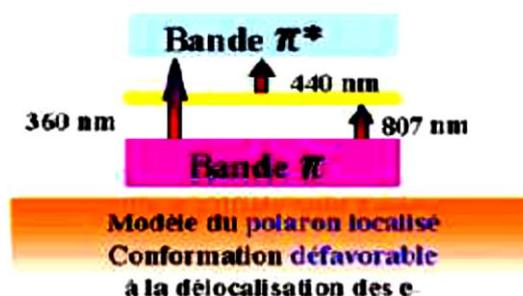


Figure I.16 :Modèle du polaron localisé.

I.2.12.2. L'influence des paramètres de synthèse sur les propriétés

D'après des travaux antérieurs réalisés au Laboratoire de Chimie Organique, Macromoléculaire et des Matériaux Université de Mascara et les résultats de la littérature [78,79] on note quelques influences des paramètres de synthèse sur les propriétés.

Nous avons adopté pour cette étude la synthèse par voie oxydante standard, décrite par Mac Diarmid et al. [80] comme méthode de synthèse de nos échantillons.

I.2.12.3. Influence de la température de réaction

Nous avons observé au cours de la synthèse de la PANI ES à température ambiante une hausse de la température de réaction. Ce caractère exothermique n'est pas sans conséquence sur la conductivité car nous constatons que les échantillons présentent de très faibles conductivités électriques. Des travaux antérieurs montrent en effet qu'une basse température de synthèse augmente la cristallinité de la polyaniline et par conséquent la conductivité [81].

Nous avons également observé que la température a une influence prononcée sur d'autres propriétés du produit obtenu, en particulier, sur le rendement de réaction qui diminue d'une façon exponentielle quand la température de réaction augmente [82]. De ce fait nous avons opté pour une température de réaction de 5°C pour optimiser la conductivité en prenant en considération la stabilité thermique de la PANI.

I.2.12.4. Influence du temps de réaction

Le temps de réaction nécessaire pour la polymérisation est d'une heure et demie. En effet selon Erdem et al. [82] le rendement augmente rapidement avec le temps de réaction pendant la première heure. Au-delà de 5h, il n'y a plus de variations observées (Figure I.17).

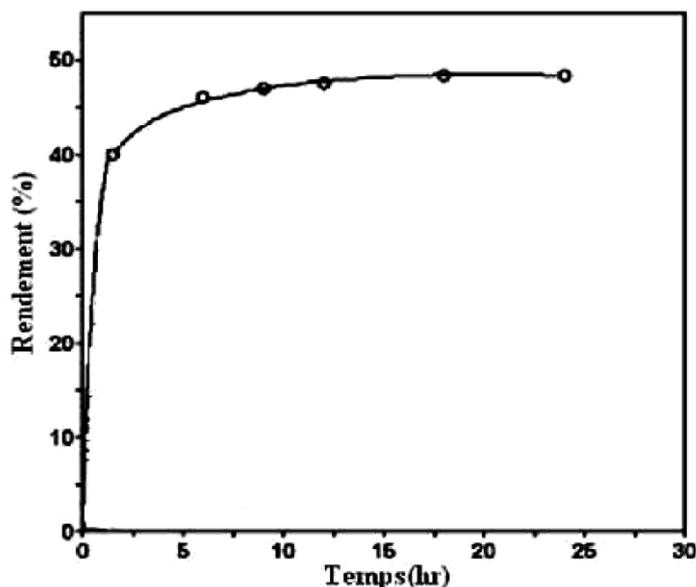


Figure I.17 : Variation du rendement de la PANI en fonction du temps [117].

I.2.12.5. Influence de la concentration de la solution Acide

L'acide chloridrique en solution est le plus utilisé pour la protonation de la PANI et ces dérivés, il permet de favoriser la solubilisation du monomère dans l'eau et limite les réactions secondaires. La concentration de la solution HCl est un paramètre très important qui conditionne la conductivité électrique des échantillons de synthèse.

L'utilisation d'un milieu acide fort HCl permet d'avoir un produit doté d'une conductivité électrique élevée. Des concentrations plus élevées en acide (supérieures à 2M) conduisent à un résultat inverse pour ce paramètre [85].

Stejskal a relié la conductivité au degré de cristallinité qui croit avec la concentration de la solution HCl utilisée [81].

En plus du degré d'oxydation, la conductivité de polymère dépend également du degré de protonation. À des pH supérieurs à 4, la polyaniline est présente principalement sous sa forme émeraaldine-base. Lorsque cette dernière est traitée par une solution acide, le nombre d'unités quinoïdes diminue et le nombre de radicaux-cations augmente, pour donner la forme émeraaldinesel.

À des pH inférieurs à 2 elle est présente principalement sous sa forme conductrice [83,84].

I.2.12.6. Influence du rapport molaire du monomère /oxydant

Un autre facteur important influençant les propriétés du polymère résultant est le rapport molaire monomère /oxydant. En règle générale le rapport molaire monomère / oxydant, aniline ou chloroaniline / persulfate d'ammonium ((NH₄)₂S₂O₈) doit être inférieur ou égal à 1,2 [86].

Suite à une série de réactions dans lesquelles ils ont fait varier la quantité d'oxydant, ils ont remarqué que ce paramètre influence significativement le rendement de la polymérisation. Un rapport équimolaire est un bon compromis pour un rendement et une conductivité acceptables.

Alors nous nous proposons de synthétiser des matériaux stable dotée d'une bonne conductivité électrique pour cela nous avons opté pour un rapport molaire monomère/oxydant égal à 1.

I.2.13. LaPolychloroaniline

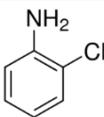
I.2.13.1. L'O-Chloroaniline

La 2-chloroaniline est l'un des isomères de chloroaniline qui est l'autre substitué de l'aniline, c'est un liquide huileux sans couleur. Il est utilisé comme un intermédiaire de synthèse pour pigments, caoutchoucs, pesticides et encres.[87]

La 2-chloroaniline est une aniline substitué par un groupement (Cl) dans la position ortho.

a- Identification de la substance (2-Chloroaniline) [87]

Tableau I.2. Identification de la substance (2-Chloroaniline)

Substance chimique	2-Chloroaniline
Synonymes	1-Amino-2-chlorobenzène O-Chloraniline, O-Chloroaniline 2-Chloroaniline, 2-Chlorobenzènamine 2-Chlorophénylamine, Aniline, o-chloro- Aminochlorobenzène, O-Chloroaminobenzène
Formule moléculaire	$C_6H_4NH_2Cl$
Structure moléculaire	

b- Propriétés physico-chimiques

Le tableau I.3 montre quelques propriétés physicochimiques d'O-Chloroaniline

Tableau I.3. Quelques propriétés physicochimiques d'O-Chloroaniline [88]

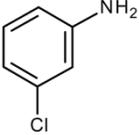
	Valeurs
Poids moléculaire [g/mol]	127,57
Hydrosolubilité à 25°C [mg/L]	8165
Point d'ébullition	209°C
Point de fusion	-2°C
Solubilité	5,13 g/l (°C 20)
Densité	1.213 g/cm ³

I.2.13.2. La métha-Chloroaniline

La 3-chloroaniline est une aniline substituée par un groupement (Cl) dans la position Métha. C'est un liquide incolore à jaune, elle est utilisée comme un intermédiaire de synthèse pour pigments, encres, insecticides et produits pharmaceutiques [89].

a- Identification de la substance (3-Chloroaniline)

Tableau I.4. Identification de la substance (3-Chloroaniline)

Substance chimique	3-Chloroaniline
Synonymes	Meta-aminochlorobenzene 1-amino-3-chlorobenzene m-Chloroaniline 3-Chlorobenzénamine 3-Chlorophénylamine
Formule moléculaire	C_6H_6ClN
Structure moléculaire	

b- Propriétés physico-chimiques [89]

Tableau I.5. Quelques propriétés physicochimiques de m-Chloroaniline

	Valeurs
Poids moléculaire [g/mol]	127.57
Hydrosolubilité à 20°C [mg/L]	5400
Point d'ébullition	230°C
Point de fusion	-10°C
Solubilité dans l'eau à 20°C	0.6 g/100 ml
Densité relative	1.216 g/cm ³

c- Synthèse de poly (3CIANI)

L'élimination d'un électron à partir de l'atome d'azote de l'amine donne un radical cation. Le radical cation formé fait des interactions avec une autre molécule de monomère pour former un radical cation dimère, qui a été suivie par une réaction supplémentaire avec une molécule de monomère pour donner un radical cation trimère et ainsi de suite. Enfin, le radical cation semiquinone (état de polaron) a été formé, comme représenté dans la Figure I.18 [90].

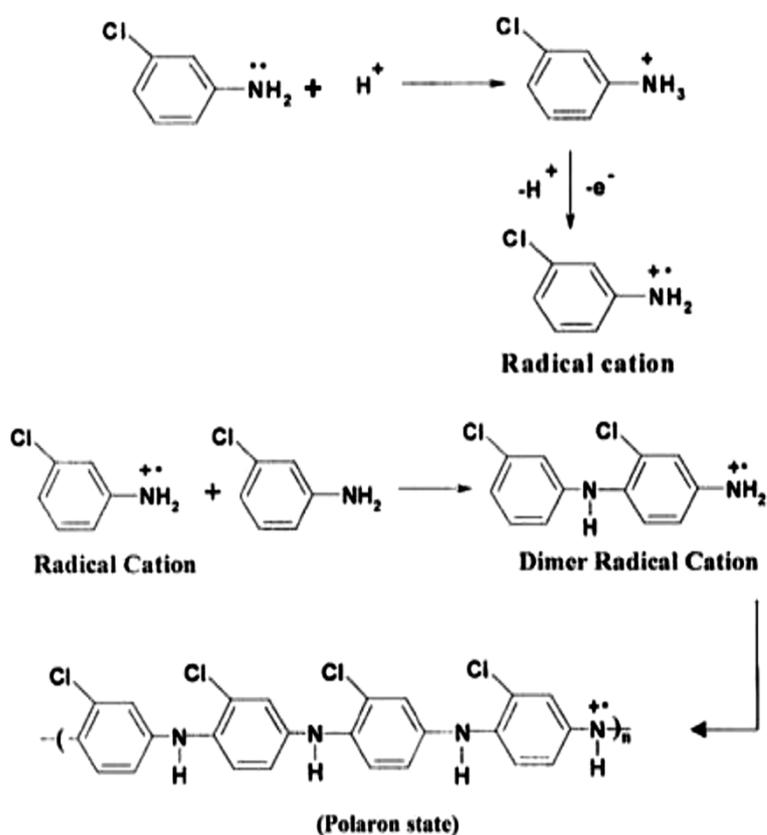


Figure I.18 : état de polaron

La figure I.19 indique l'oxydation de la radicale semiquinone (état de polaron) en l'imine de quinone (bipolaron) [91]

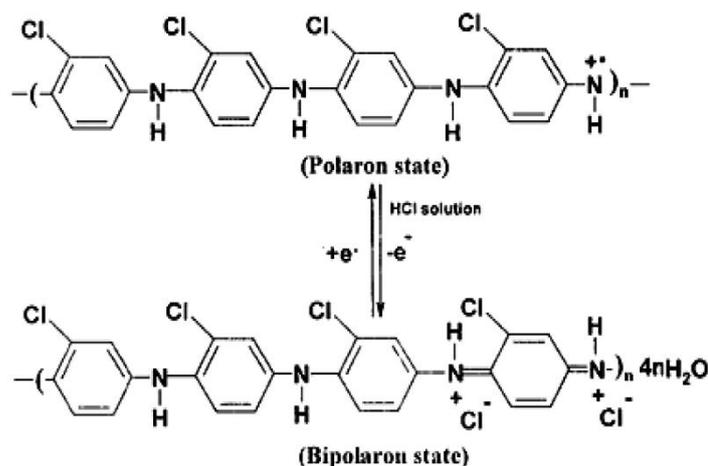


Figure I.19 : état de bipolaron

En effet, par oxydation du polymère, des électrons sont arrachés de la matrice produisant des charges positives ; ces dernières sont compensées dans la matrice par des anions ClO^4 de l'électrolyte-support qui vont venir maintenir l'électronneutralité. Au balayage retour, les électrons arrachés sont restitués par l'électrode et le polymère retrouve un état neutre.

d- Synthèse de Copolymère (m-ClANI-co-ANI)

La structure tentative de Copolymère (m-ClANI-co-ANI) est illustrée dans la figure I.20.

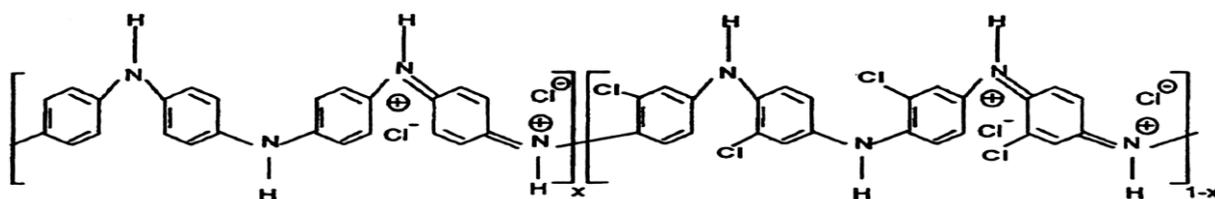


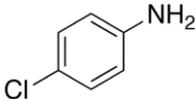
Figure I.20 : répétition d'unité de copolymère (m-ClANI-co-ANI) [92]

I.2.13.3. La p-chloroaniline

La 4-chloroaniline est un composé Cristallin blanc à brun pale, il se décompose en présence de lumière et de l'air et à des températures élevées. Il est utilisé comme intermédiaire dans la synthèse de nombreux produits comme ceux utilisés pour l'agriculture, les pigments, les colorants, les cosmétiques, et des produits pharmaceutiques. [89]

a- Identification de la substance (p-chloroaniline) [89]

Tableau I.6. Identification de la substance (p-chloroaniline)

Substance chimique	4-Chloroaniline
Synonymes	p-Chloroaniline 1-amino-4-chlorobenzène 1-chloro-4-aminobenzène, le 4-chloro-1-aminobenzène, le 4-chlorobenzénamine, 4-chloroaminobenzene et 4-chlorophénylamine.
Formule moléculaire	C_6H_6ClN
Structure moléculaire	

b- Propriétés physico-chimiques

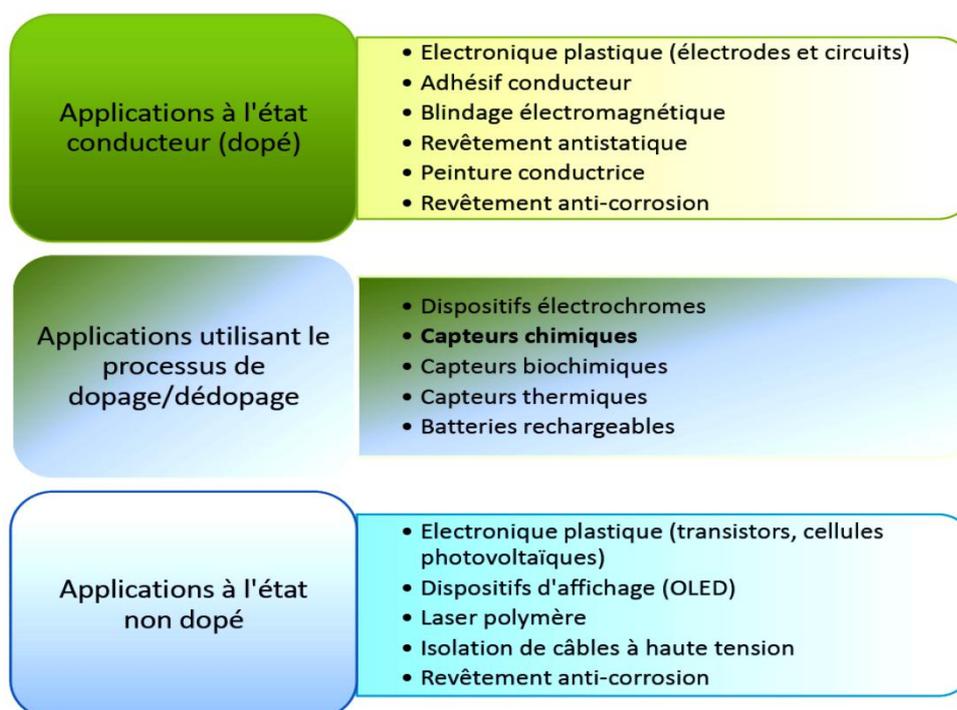
Tableau I.7. Quelques propriétés physicochimiques de p-chloroaniline [89]

	Valeurs
Poids moléculaire [g/mol]	127.57
Hydrosolubilité à 25°C [mg/L]	3900
Point d'ébullition	232 ° C
Point de fusion	entre 69 et 73 ° C.
Solubilité dans l'eau à 20 °	2.6 g/l
Densité	1,43 g.cm ⁻³

I.2.14. Les applications

Les applications commerciales sont le plus souvent basées sur les avantages de mise en œuvre et de réduction des coûts de fabrication qu'apportent les polymères conducteurs vis-à-vis des matériaux inorganiques. Une synthèse des principales applications est présentée dans le Tableau I.8.[93]

Tableau I.8. Synthèse des principales applications de la PANI et des polymères conducteurs en général



I.3. Description des charges utilisées (les Nanoparticules)

La charge consiste en une phase rigide introduite de différentes manières (mélangeage direct, génération *in situ*) pour améliorer les propriétés intrinsèques des élastomères. Les charges peuvent être de plusieurs natures selon leur géométrie : sphériques (*SiO₂*, *TiO₂*, noir de carbone...), filaments (nanotubes de carbone), feuillets (argile). Elles sont caractérisées par :

- **Leur structure** : C'est la manière dont les particules sont organisées. On peut distinguer trois échelles de structure : partant des particules élémentaires qui se regroupent sous l'effet des forces colloïdales lors de la synthèse pour donner naissance aux agrégats. Sous l'effet d'attractions plus faibles, les agrégats conduisent à la formation d'agglomérats.
- **Leur surface spécifique** : C'est le rapport entre la surface de la charge et sa masse. Elle peut aller jusqu'à $400\text{m}^2/\text{g}$ pour certaines silices.
- **Leur activité chimique** : Elle rend compte de la compatibilité entre la charge et la matrice. Elle influe fortement sur la dispersion et la formation d'interactions entre la matrice et la charge. Elle est exprimée par l'énergie de surface qui détermine les interactions charge-charge et polymère-charge par la formule :

$$\gamma = \gamma_s^d + \gamma_s^{sp}$$

- Le premier terme γ_s^d est la composante dispersive représentant les interactions entre la charge et la matrice.
- Le second terme γ_s^{sp} est la composante spécifique ou polaire dont dépendent souvent les interactions charge-charge [94].

Nous détaillerons, dans ce qui suit, quelques caractéristiques de l'oxyde de zinc, l'oxyde de titane et l'oxyde de d'aluminium qui sont les trois charges utilisées dans ce travail.

I.3.1. L'oxyde de zinc

I.3.1.1. Généralités

Dans ce qui suit, nous allons évoquer de façon succincte quelques unes des propriétés qui font de l'oxyde de zinc un matériau d'une grande richesse tant par l'originalité de ces propriétés physiques que par les domaines d'exploitation dans lesquels il joue un rôle irremplaçable.

I.3.1.2. Propriétés structurales de l'oxyde de zinc

ZnO est connu sous trois formes cristallographiques : la forme cubique (Rocksalt), la forme blende, et la forme hexagonale (Wurtzite). [95] La plus stable thermodynamiquement est la structure hexagonale compacte, zincite, avec une structure de type Wurtzite, appartenant à la classe 6mm. [96] Cette structure est constituée de couches d'atomes de zinc en alternance avec des couches d'oxygène. C'est un matériau à structure anisotrope dont l'axe préférentiel de croissance cristalline est l'axe c.

Cette structure est représentée par un empilement de type -Zn-O-Zn-O-, de couches d'atomes arrangés selon le système hexagonal (Figure I.21). La maille élémentaire comprend deux côtés $a = b$ séparés par un angle de 120° . L'axe c est perpendiculaire au plan formée par les axes a et b. Les coordonnées du premier atome de la base sont (0;0;0), et celles du deuxième atome sont ($2/3$; $1/3$; $1/2$). Cela signifie que, selon l'axe c, les atomes s'empilent "tous les $1/2$ c". La structure Wurtzite contient deux atomes de zinc par maille.

L'anisotropie structurale (structure non centro-symétrique), de cette forme cristallographique confère une anisotropie optique et des propriétés piézoélectriques. Le long de l'axe c, le cristal de ZnO présente deux faces polaires distinctes, la face (0001) considérée

comme la face oxygène et la face comportant les atomes de Zn (000-1). Ces deux faces sont bien connues chimiquement et structurellement. [97] La croissance anisotrope se fait prioritairement selon les plans cristallographiques :

$$V_{(0001)} > V_{(101-1)} > V_{(-1010)} > V_{(-1011)} > V_{(000-1)} \text{ [98]}$$

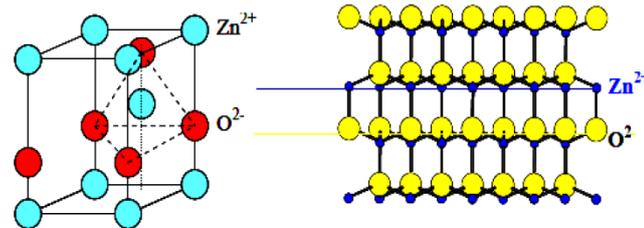


Figure 1.21 : Structure hexagonale compacte de type Würtzite et alternance ZnOZnOZnOZnO.

En 1970, les travaux de Reeber montrent que les paramètres de maille de l'oxyde de zinc peuvent varier selon la température. [99] Les paramètres de maille de l'oxyde de zinc ont été déterminés par différentes méthodes comme la diffraction des rayons X, des calculs *abinitio*, LCAO ou EDXD, ... Dans une structure sans défauts, les paramètres de maille sont les suivants : $a = 3.25 \text{ \AA}$, $c = 5.20 \text{ \AA}$, et, $c/a = 1.6$. [100]

De plus, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal, laissant des espaces vides de 0.95 \AA de rayon. Ainsi, d'autres éléments peuvent se loger dans ces lacunes, par exemple, des dopages par les ions Co^{2+} [101], Mn^{2+} [102], Tb^{3+} [103] In^{3+} [104] ou V^{2+} [105] sont possibles. Cela permet ainsi d'expliquer les propriétés particulières de l'oxyde de zinc, en termes de semi-conductibilité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques à l'état solide. [96]

I.3.1.3. Structure électronique de l'oxyde de zinc

A l'état massif, l'oxyde de zinc de type Würtzite est un semi-conducteur caractérisé par un écart énergétique important entre la bande de valence (peuplée) et la bande de conduction (vide). La structure de bande de ZnO est discutée dans de nombreuses publications. [106] Le passage d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction est possible et assure une conductivité électrique. Selon la pureté du matériau, l'écart énergétique varie et on la considère généralement de 3.35 eV. [107] En outre, les propriétés semi-conductrices de l'oxyde de zinc sont connues depuis 1950 avec les travaux de Wagner. [96, 108]

Comme dans le cas des autres semi-conducteurs de type II/VI, la largeur de la bande interdite, et d'une façon générale la structure électronique est dépendante de la taille des domaines monocristallins du matériau. Quand la taille du domaine monocristallin diminue jusqu'à atteindre la taille nanométrique, la théorie prévoit d'abord un élargissement de la largeur du gap puis l'apparition de niveaux discrets d'énergie par levée de dégénérescence. Les niveaux d'énergie du monocristal deviennent ainsi représentables, comme pour les molécules, en terme d'orbitales occupées et vides, parmi lesquels on peut distinguer les niveaux HOMO et LUMO. (Figure I.22.) Ce phénomène a été abondamment illustré dans la littérature en termes de confinement quantique. [109]

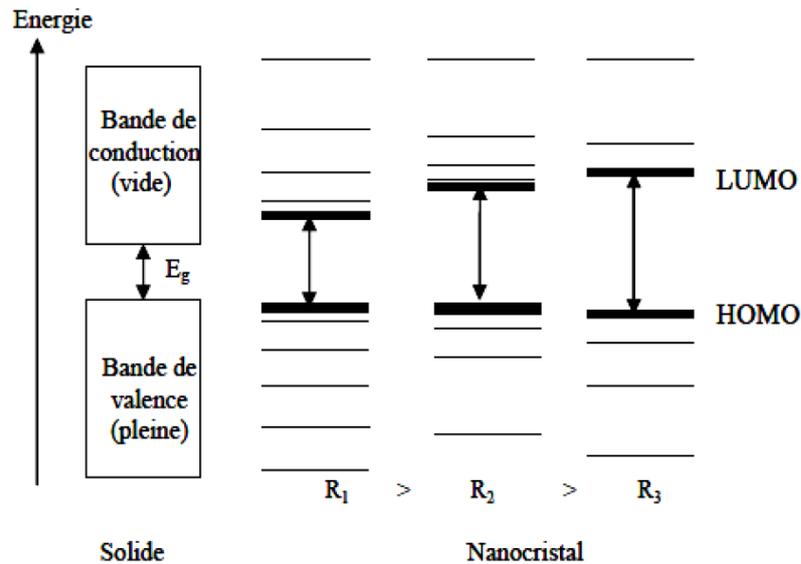


Figure I.22 : De l'état massif aux nanocristaux.

Cette ouverture de gap a un effet considérable sur les propriétés physiques et notamment optiques. En effet, sachant qu'un semi-conducteur soumis à une excitation se désexcite en émettant, par fluorescence, des photons d'énergie égale au gap, ces variations de taille du semi-conducteur doivent permettre la modulation de cette émission. Plus les particules sont petites, plus l'émission est décalée vers les longueurs d'onde courtes (grandes énergies). [110-111]

I.3.1.4. Bande interdite et propriétés optiques de l'oxyde de zinc

La largeur de la bande interdite peut être mesurée de diverses façons. On peut, en particulier, utiliser les mesures d'absorption optique. A basse température il y a très peu de porteurs de charges dans un semiconducteur intrinsèque. Les semi-conducteurs sont transparents au rayonnement IR. Ils ne deviennent absorbants que lorsque des transitions inter-bandes sont excitées, c'est à dire lorsque l'énergie du photon est suffisante pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. On s'attend donc à observer un seuil d'absorption, qui permet de déterminer la largeur de la bande interdite. Dans le cas d'un semiconducteur à gap direct, l'énergie du photon est

directement reliée à la largeur de la bande interdite, $h\nu = E_g$. La modulation du gap est très importante pour les applications en optoélectronique.

La photoluminescence est le processus de retour à l'équilibre d'un matériau préalablement excité par une onde lumineuse. L'absorption d'un photon d'énergie supérieure ou égale au gap du matériau envoie un électron sur la bande de conduction. Il se crée ainsi une paire « électron/trou » dont la cohésion est assurée par l'attraction coulombienne. D'un point de vue quantique, on fait correspondre à cette entité une particule appelée exciton, et qui présente des états d'énergie à l'intérieur du gap. L'exciton peut être libre, lié à une impureté ionisée ou neutre, donneuse ou acceptrice, cette impureté pouvant avoir plusieurs causes : lacune, atome étranger en position interstitielle ou substitutionnelle, dislocation ... Les niveaux d'énergie dépendent de l'environnement de l'exciton. Il s'ensuit diverses recombinaisons excitoniques dont quelques exemples sont illustrés sur la figure I.23.

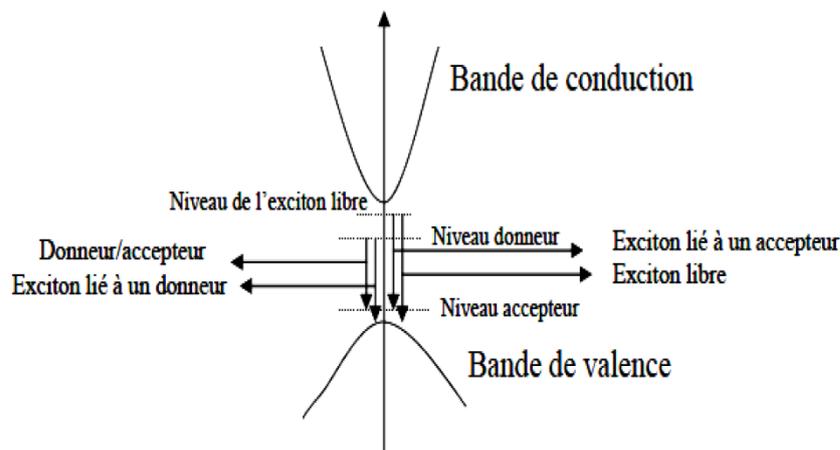


Figure I.23 : Processus de photoluminescence.

Plusieurs travaux récents sur ZnO ont montré en quoi la variation de taille ainsi que la présence de défauts à la surface des nano objets influençaient les spectres de diffusion RAMAN et d'émission photoluminescente. [112-113] Dans certains cas, les propriétés optiques sont exaltées grâce à des méthodes de synthèses particulières. [114- 115] Par exemple, lorsque la taille de la

nanoparticule diminue, le nombre d'atomes d'oxygène en surface augmente ce qui favorise le mécanisme d'émission dans le vert. [96,116] D'une façon générale, l'émission lumineuse peut donc apporter des informations précieuses sur les propriétés structurales d'un semiconducteur.

I.3.1.5. Les propriétés électriques de l'oxyde de Zinc

Tout comme les propriétés optiques, il est possible de moduler les propriétés électriques en fonction des défauts engendrés par l'état de surface du matériau. Ainsi, plus la couche de ZnO possède des impuretés (par exemple, des atomes de zinc interstitiels), plus celles-ci provoquent la diffusion des porteurs de charge. L'étude de l'importance de cette diffusion en fonction des différents types d'impuretés est très complexe et est sujette à beaucoup de discussions et théories. [117-118]

a) ZnO, matériau semiconducteur : contrairement aux matériaux conducteurs, la résistivité d'un matériau semiconducteur diminue lorsque la température augmente. Cette propriété électrique est due au fait que l'énergie thermique accroît le nombre de porteurs de charge. *ZnO est un semiconducteur intrinsèque* c'est-à-dire que l'énergie thermique est suffisante pour exciter des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. La conductivité électrique est alors assurée par les trous créés dans la bande de valence et les électrons situés dans la bande de conduction. De plus, la conductivité est aussi variable selon l'environnement gazeux. Le ZnO stœchiométrique est un semi-conducteur intrinsèque ayant un gap minimal de 3.37 eV. Mais en général on obtient plutôt, par les techniques usuelles de fabrication, du ZnO ayant une conductivité de type n. Cette conductivité de type n est produite par un excès de zinc dans les couches de ZnO. Afin d'améliorer encore la conductivité des couches de ZnO, il est possible de doper ces couches. Les mécanismes de dopage sont soit substitutionnels soit interstitiels. [119, 120]

b) Propriétés piézoélectriques de ZnO : C'est en tant que *matériau piézoélectrique* que l'oxyde de zinc est utilisé dans le domaine des capteurs et micro-capteurs à couplage thermomécanique. C'est la propriété d'un matériau à générer une tension électrique suite à l'application d'une force mécanique. [121] Le premier film de ZnO réalisé par pulvérisation date de 1965. Le ZnO fut le premier matériau piézoélectrique en couches minces à être commercialisés. [122] L'orientation de son axe c doit être perpendiculaire au substrat pour que l'effet piézoélectrique puisse être utilisé. L'effet piézoélectrique de l'oxyde de zinc a été montré par Song et *al.* [123] Il y a transformation d'une énergie mécanique en électricité lorsque le fil de ZnO est plié sous l'action d'une pointe AFM. Un signal électrique est provoqué par la déformation. Celle-ci entraîne l'apparition de charges électriques (piézoélectricité).[123] ZnO est un bon candidat pour le transport des charges, il devient donc un bon matériau pour les électrodes. [124]

Ainsi l'oxyde de zinc est exceptionnellement riche de nombreuses propriétés physiques (optiques, électriques et mécaniques) qui dépendent de la morphologie et de l'état de surface du matériau.

I.3.1.6. Quelques exemples d'applications de ZnO

- Varistances

La varistance est un composant dont la résistance varie avec la tension appliquée. Elle est placée entre l'alimentation et l'installation électrique d'une maison. Elle est utilisée pour la protection contre les surtensions. Des varistances à base d'oxyde de zinc ou des éclateurs sont commercialisées comme parafoudres. Ils permettent d'écouler les courants de foudre.

- Capteurs de gaz

On citera quelques références bibliographiques relatives à l'utilisation de couches sensibles de capteurs de gaz à base de ZnO pour la détection du dioxyde d'azote [125] ou du monoxyde de carbone [126,127].

- Protection UV

Son aptitude à absorber la lumière UV fait de l'oxyde de zinc un candidat de choix pour les crèmes solaires. Beaucoup de matériaux de type oxyde métallique sont employés dans la formulation de produits à usage cosmétique (crème, fond de teint, vernis à ongle...), curatif (produits hygiène et soin) ou préventif (crème solaire). L'oxyde de zinc (ZnO) et le dioxyde de titane (TiO₂) sont utilisés dans les crèmes solaires.

Des films minces de ZnO de bonnes conductivités et possédant une forte transparence dans le visible [128] ont été utilisés comme électrode transparente pour des cellules solaires. [129]

Ils sont utilisés dans l'industrie de céramique et En tant qu'additif dans la fabrication du béton.

I.3.2. L'oxyde de titane (TiO₂)

L'oxyde de titane (TiO₂) appartient à la famille chimique des oxydes des métaux de transition, il est très sollicité pour ses propriétés qui englobent un indice de réfraction élevé, une large bande interdite (3.02 - 3.2 eV), et une résistance aux impacts chimiques et physiques.

Le TiO₂ est produit industriellement depuis le 20ème siècle comme pigment pour peintures blanches, en remplacement des oxydes de plomb. En 1972, Fujishima et Honda ont été les premiers à découvrir le phénomène de fractionnement photocatalytique de l'eau sur une électrode de TiO₂ sous UV. A partir de cette découverte, le TiO₂ ne cesse d'être étudié et employé pour des

applications essentielles comme la photocatalyse [130], les dispositifs photovoltaïques [131-132], les détecteurs de gaz [133-134].

I.3.2.1. Structure cristalline du TiO_2

L'oxyde de titane possède plusieurs formes allotropiques. On lui connaît trois phases à basse pression : le rutile, l'anatase et la brookite.

I.3.2.1.1. La phase rutile

Le rutile est un minéral composé principalement de 90 à 95% de dioxyde de titane. Il fut découvert en 1803 par Wener en Espagne. Le rutile de couleur rouge, est la variété de l'oxyde de titane la plus stable à températures élevées. Il se trouve dans les roches magmatiques et métamorphiques.

La maille élémentaire de cette phase est de symétrie tétragonale avec les paramètres $a = 4.5933 \text{ \AA}$ et $c = 2.9592 \text{ \AA}$ dont le rapport $\frac{c}{a} = 0,644$ [135], elle appartient au groupe d'espace $P4_2/mnm$. Une représentation schématique de cette maille est donnée sur la figure (I-24) [136], où chaque atome de titane est au centre d'un octaèdre légèrement distordu d'atomes d'oxygène avec quatre liaisons équatoriales Ti–O courtes ($1,945 \text{ \AA}$) et deux liaisons apicales plus longues ($1,979 \text{ \AA}$).

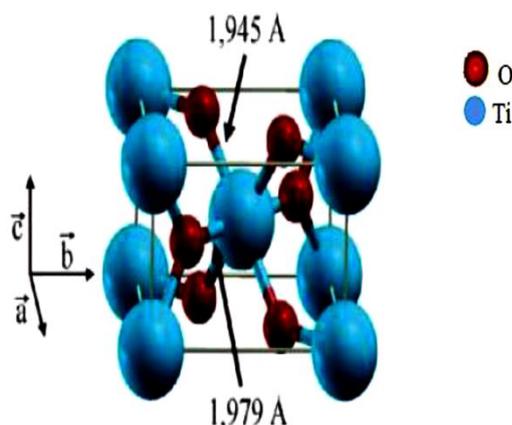


Figure I.24 : Maille élémentaire de TiO_2 rutile

L'enchaînement de ces octaèdres se fait soit par des arrêtes soit par des sommets. Les atomes d'oxygène sont, quant à eux, tous liés à trois atomes de titane (deux liaisons courtes et une liaison longue).

I.3.2.1.2. La phase anatase

C'est une forme de l'oxyde de titane naturel, que l'on rencontre moins fréquemment. L'anatase fut découverte en 1801 par Haüy. Il présente une vaste gamme de teintes, de quasi incolore à brun, en passant par le verdâtre.

La maille élémentaire de l'anatase est également de symétrie tétragonale avec les paramètres $a = 3.7710$ et $c = 9.430$ dont le rapport $\frac{c}{a} = 2,5134$ [135], sauf que les distances interatomiques dans le cristal sont très légèrement raccourcies par rapport au rutile : quatre liaisons quasi-équatoriales courtes ($1,933 \text{ \AA}$) et deux liaisons apicales longues ($1,978 \text{ \AA}$) pour chaque atome de titane. Les atomes d'oxygène sont trivalents avec deux liaisons courtes et une liaison longue. Elle appartient au groupe d'espace $I41/amd$. La représentation schématique de cette maille est illustrée par la figure (I.25) [136].

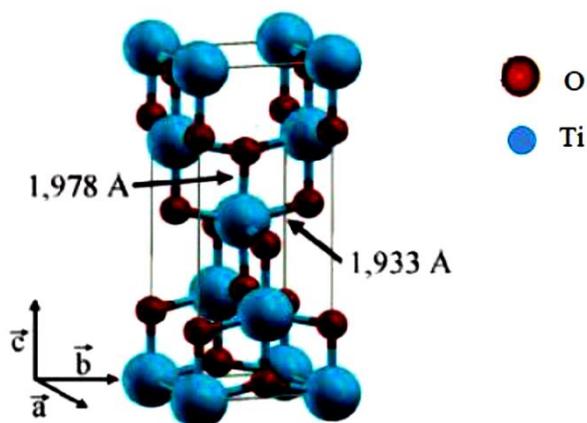


Figure I.25 : Maille élémentaire de TiO₂ anatase.

I.3.2.1.3. La phase brookite

La brookite est une phase métastable, donc il est difficile de la préparer pur sous les conditions de laboratoire, mais il est possible de la retrouver comme une phase secondaire avec l'anatase et le rutile. Il fut découvert en 1825 par A Levy en Snowen (Angleterre) [137].

La brookite appartient au système cristallin orthorhombique avec les paramètres $a=9,18$; $b=5,447$ et $c=5,145$, son groupe d'espace est Pbc₂a. Elle présente une structure plus complexe que les deux autres phases précédentes, figure (I.26) [138].

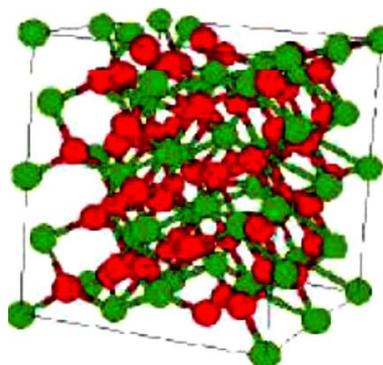


Figure I.26 : Maille élémentaire de TiO₂ brookite (Ti en vert, O en rouge).

I.3.2.2. Passage d'une phase à l'autre

En tant que matériau massif, l'anatase se transforme de façon irréversible en rutile à une température d'environ 820°C [139]. Par contre, dans les films minces la température de transformation est différente, car elle est dépendante de la méthode de synthèse utilisée et même des conditions de l'expérience et des produits qui peuvent y être introduits.

La brookite se transforme en rutile plus rapidement que l'anatase. Au-delà de 625°C, l'anatase et la brookite sont totalement transformées en rutile.

I.3.2.3. Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques de l'oxyde de titane varient selon le polymorphe étudié.

Les structures de bandes des trois polymorphes stables à basse pression du TiO_2 : (le rutile, l'anatase, et la brookite.) sont présentées comme suit, Le haut de la bande de valence (BV), constituée des états σ et π , est pris à 0 eV. Le bas de la bande de conduction (BC) est constitué des états t_{2g} et e_g issus principalement des états d du titane. Le TiO_2 est ainsi un matériau semi-conducteur avec une large bande interdite (band-gap). Cependant la transition directe de plus basse énergie est interdite par raison de symétrie.

Les gaps de rutile, de l'anatase et de la brookite sont donc indirects et ont pour valeur 3,0 eV (411 nm); 3,2 eV (384 nm) et 3,10 eV (400 nm) respectivement [140, 141]. Ces valeurs de gap donnent lieu à des transitions correspondant à des photons se situant dans le domaine de l'ultraviolet.

I.3.2.4. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des couches minces de TiO_2 sont d'une grande importance, notamment dans le domaine photovoltaïque.

La transmission des films de TiO_2 diminue avec l'augmentation de la température et l'épaisseur des films, ceci peut être lié à l'absorption via les états dans la bande interdite créés par les défauts natifs ainsi que l'augmentation de la taille des nano cristaux [142].

I.3.2.5. Propriétés électriques

Lorsqu'il est stœchiométrique, le TiO_2 se comporte comme un isolant mais lorsque celui-ci dérive de sa stœchiométrie, il devient semi-conducteur de type n. La conductivité des films de TiO_2 est modifiée pour les films minces sous stœchiométrie déficitaires en oxygène TiO_x ($1.75 < x < 2$).

Elle augmente nettement avec la sous stœchiométrie, passant de 10^{-7} et 10^{-3}S.cm^{-1} , à une conductivité de 1 et 102S.cm^{-1} [143] pour le rutile et l'anatase. L'augmentation de la conductivité est expliquée par la création de défauts tels que les lacunes d'oxygène et les ions Ti^{+3} , qui créent un excès d'électrons dans les films d'anatase et du rutile, augmentant ainsi le nombre de porteurs de charges [144].

I.3.2.6. Quelques exemples d'applications de TiO_2

Le TiO_2 sous forme de nanomatériau recense de nombreuses applications comme la pigmentation dans les peintures, les dentifrices, la protection contre les UV, la photocatalyse, le photovoltaïque ou encore l'électrochromisme comme le décrit Chen dans ses revues.[145, 146]

La photocatalyse a largement été utilisée dans la photodégradation de divers polluants,[147] aussi bien que pour tuer des bactéries[148] et les mécanismes de réactions ont largement été étudiés.[147, 149] Le TiO_2 est un photocatalyseur idéal car il est thermodynamiquement stable, non toxique et que son coût est très faible.

I.3.3. L'alumine (Al_2O_3)

I.3.3.1. Propriétés et intérêt industriel

L'alumine ou oxyde d'aluminium a pour formule Al_2O_3 , lorsqu'elle est sous la forme anhydre. Elle présente un polymorphisme structural remarquable avec les variétés α -, γ -, δ -, θ -, κ -, ϵ -, η -, χ - Al_2O_3 . On la trouve à l'état naturel dans la bauxite, sous forme hydratée, mélangée à de l'oxyde de fer. On la trouve aussi comme minerai sous forme de corindon (α - Al_2O_3). On la prépare généralement par déhydroxylation des oxyhydroxydes γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ (boehmite) et α - $\text{AlO}(\text{OH})$ (diaspore) ou des hydroxydes α - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (bayerite) et γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gibbsite).

Sa bonne tenue mécanique à haute température, sa dureté élevée, son excellente résistance à l'usure, sa grande résistivité électrique et son inertie chimique importante font de l'alumine un matériau utilisé dans des domaines très variés.

L'alumine est un composé très dur : seul le diamant et quelques produits de synthèse ont une dureté supérieure. A température ambiante, elle est inattaquée par les composés chimiques courants. Elle fond à plus de 2000°C [150]. L'alumine très pure peut être utilisée jusqu'à 1700°C. Elle est étanche aux gaz jusqu'à 1300°C [151]. La combinaison d'un coefficient thermique élevé, d'une faible dilatation thermique et d'une résistance élevée à la compression permet une bonne tenue aux chocs thermiques. On l'utilise donc comme matériau réfractaire, par exemple pour le revêtement de fours ou comme creusets, tubes et gaines de thermocouples soumis à des chocs thermiques. L'alumine offre également une bonne isolation électrique à température élevée et une bonne résistance à l'usure, ce qui permet de l'utiliser comme matériau d'outillage

I.3.3.2. Structures et génération des différentes variétés d'Alumine

Dans un article paru en 1998, Lévine et Brandon font une mise au point sur le polymorphisme de l'alumine et les séquences de transition entre les différentes phases [152].

L'alumine cristallise sous différentes formes, l'une stable (α -Al₂O₃), les autres métastables (γ -, δ -, θ -, κ -, ε -, η -, χ -Al₂O₃). Elle existe aussi à l'état amorphe. Les phases métastables sont souvent considérées comme des alumines de transition (ou basse température). Les phases α , γ , δ , θ et κ sont observables sous forme d'alumine pure, tandis que les autres (ε , η , χ) ne le sont qu'en présence d'ajouts tels que ZrO₂, des silicates et des alcalins.

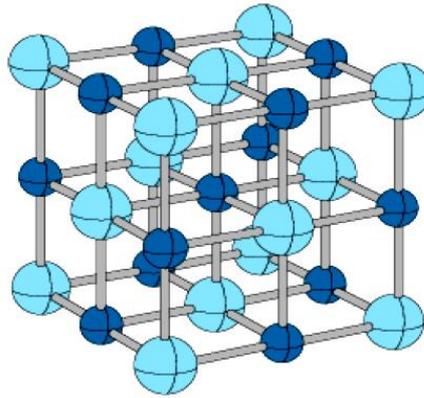


Figure I.27 : Structure de l'Alumine

I.3.3.2.1. La phase alpha

La phase alpha a une structure rhomboédrique. Les ions O^{2-} forment un empilement hexagonal compact. Les cations Al^{3+} occupent $2/3$ des sites octaédriques. Cette phase est stable au-delà de $1150^{\circ}C$. La transformation qui aboutit à sa formation est exothermique et irréversible.

I.3.3.2.2. La phase gamma est de type spinelle AB_2O_4 lacunaire :

- 32 ions O^{2-} occupent tous les sites dédiés aux ions oxygènes de la structure type spinelle (empilement cubique compact),
- $21^{1/3}$ ions Al^{3+} sont répartis sur les 24 sites dédiés aux cations A et B et forment deux types de couche : sur une couche, l'ensemble des sites octaédriques est occupé tandis que sur la deuxième les ions Al^{3+} sont répartis dans les sites tétraédriques et octaédriques,
- $2^{2/3}$ lacunes sont distribuées aléatoirement sur les sites tétraédriques.

I.3.3.2.3. Les phases eta, delta et theta

sont aussi composées d'un sous réseau d'oxygène en empilement cubique compact, avec des distributions différentes d'une phase à l'autre des ions Al^{3+} dans les sites interstitiels octaédriques et tétraédriques, qui s'ordonnent progressivement avant d'évoluer vers la phase alpha.

I.3.3.2.4. La phase κ

La phase κ a une structure orthorhombique, avec des plans compacts d'ions O^{2-} , les ions Al^{3+} occupant des sites tétraédriques et octaédriques.

I.3.3.3. Les différentes applications d'alumine

Les revêtements d'oxyde d'aluminium sont employés dans de nombreux domaines industriels, avec des applications diverses suivant les formes allotropiques. Les films amorphes sont principalement utilisés pour la protection contre la corrosion chimique ou l'isolation électrique. Les phases κ et α sont utilisées en microélectronique, comme revêtements durs contre l'usure, mais aussi comme barrière d'oxydation sur les turbines à gaz. A cause de sa grande surface spécifique, la phase γ est très utilisée pour des applications catalytiques, soit comme catalyseur, soit comme support de catalyseur. Les différentes applications des films minces d'alumine concernent les domaines suivants :

- Chimique : utilisation comme barrière antidiffusion pour protéger le substrat contre un environnement hostile ou corrosif.
- Mécanique : protection contre l'usure et l'érosion par des particules solides ;
- Thermique : couche de protection thermique.
- Corrosion et oxydation : protection de l'acier contre la corrosion à haute température.
- Electronique : couche de passivation, oxyde de grille, masquage en Photolithographie.
- Optique : réalisation de guide d'onde optique dans le visible et l'infrarouge et protection des capteurs solaires.
- Biomatériau : films biocompatibles pour des applications orthopédiques.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. N. Shipway, E. Kats, I. Willner, *Chemphys. Chem.* 1, 18-52, (2000).
- [2] M. C. Daniel, D. Astruc. *Chem. Rev.*, 104, 293-346, (2004).
- [3] Lbeau J. *Mater* 9-34-1999.
- [4] C. Sanchez and F. Ribot, Design of organic-inorganic materials synthesized via sol-gel Chemistry, new journal of chemistry, Vol. 18, p 1007, (1994).
- [5] J. Vinas, Thèse de doctorat (2008).
- [6] J.M. Berthelot, « Matériaux composites, comportement et analyse des structures », Edition TEC & DOC, Cachan, 1999
- [7] J. Renard, Hermès Sciences Publications, Cachan, 2005.
- [8] M. Wautelet et coll., « Les nanotechnologies », Edition Dunod, Paris, 2003
- [9] J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E Smalley and J. M. Tour ; *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 6536.
- [10] P.J. Boul, J. Liu, E.T. Mickelson, C.B. Hu_man, L.M. Ericson, I.W. Chiang, K.A. Smith, D.T.Colbert, R.H. Hauge, J.L. Margrave, R.E. Smalley ; *Chemical Physics Letters* 310 (1999) 367.
- [11] M. J. O'Connell, P. Boul, L. M. Ericson, C. Hu_man, Y.Wang, E. Haroz, C. Kuper, K. D. Ausma, J. Tour, R. E. Smalley ; *Chemical Physics Letters* 342 (2001) 265.
- [12] R. J. Chen, Y. Zhang, D. Wang, H. Dai ; *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 3838.
- [13] A. B. Dalton, C. Stephan, J. N. Coleman, B. McCarthy, P. M. Ajayan, S. Lefrant, P. Bernier, W.J. Blau, and H. J. Byrne ; *J. Phys. Chem. B* 43 (2000) 104.
- [14] Y. Sun, S. R. Wilson, and D. I. Schuster ; *J. Am. Chem. Soc.* 123(22) (2001) 348.
- [15] J. L. Bahr, J. M. Tour ; *Chem. Mater.* 13 (2001) 3823.
- [16] M. Alexandre, P. Dubois ; *Materials Science and Engineering* 28 (2000) 1.
- [17] D.W. McCarthy, J. E. Mark, D. W. Scha_er ; *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics* 36 (1998) 1167.

- [18] S. B. Wang and J. E. Mark ; Polymer Bulletin 17 (1987) 271.
- [19] S.Murugesan, Gil S. Sur, J. E. Mark ; Journal of Organic and Organometallic Polymers 14 (2004) 239.
- [20] G. Kickelbick ; Progress in Polymer Science 28 (2003) 83.
- [21] L. Boudou, « Influence des paramètres de mise en oeuvre sur la morphologie et la conductivité électrique d'un polyéthylène destiné à la fabrication des câbles », Thèse, Laboratoire de Génie Electrique, Université Paul Sabatier Toulouse, 2001
- [22] Liste des termes, expressions et définitions adoptés et publiés au Journal officiel de la République française, vocabulaire des polymères, J.O., 01 mars 2002
- [23] La Cristallisation - 3ème Colloque - Paris, novembre 94 BP 347, F-51062 Reims Cedex.
- [24] E.T. Thostenson et al. Nnanocomposites in context Composites Science and Technology **65** (2005) 491–516
- [25] S. Ray and M. Okamoto Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing Prog. Polym. Sci. **28** (2003) 1539–1641
- [26] S.C. Tjong, Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites Materials Science and Engineering R: Reports (2006) **53** 3-4, pp. 73-197
- [27] S. Horiuchi, Y. Nakao, Polymer/Metal Nanocomposites: Assembly of Metal Nanoparticles in Polymer Films and their Applications, Current Nanoscience, (2007) **3** 3, pp. 206-214
- [28] L. Yu, K. Dean and L. Li Polymer blends and composites from renewable resources Progress in Polymer Science (Oxford) (2006) **31** 6, pp. 576-602
- [29] Hsiao K-T, Alms J, Advani S G. (2003) Use of epoxy/multiwalled carbon nanotubes as adhesives to join graphite fibre reinforced polymer composites. Nanotechnology; 14 (7) : 791-793
- [30] G. Choudalakis and A.D. Gotsis Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review European Polymer Journal (2009) **45** 967–984

- [31] Jui-Ming Yeh and Kung-Chin Changa Polymer/layered silicate nanocomposite anticorrosive coatings *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (2008) **14** 3 275-291
- [32] X. Li, D. Xu, G. Zhang, Z. Wang, C. Zhao and H. Na Influence of casting conditions on the properties of sulfonated poly(ether ether ketone ketone)/ phosphotungstic acid composite proton exchange membranes *Journal of Applied Polymer Science* (2007) **103** 6 4020-4026
- [33] Jorg Oberste Berghaus, Jean-Gabriel Legoux, Christian Moreau¹, Fariba Tarasi and Tomas Chraska Mechanical and Thermal Transport Properties of Suspension Thermal-Sprayed Alumina-Zirconia Composite Coatings *Journal of Thermal Spray Technology* (2008) **17** 1 91-104
- [34] Zhu J, Morgan A B, Lamelas F J, Wilkie C A. Fire properties of polystyrene-clay nanocomposites *Chem. Mater.*; (2001) **13**: 3774-3780
- [35] L. Ramajo, M. Reboredo, M. Castro Dielectric response and relaxation phenomena in composites of epoxy resin with BaTiO₃ particles *Composites: Part A* (2005) **36** 1267–1274
- [36] Mingna Xiong, Guangxin Gu, Bo You, Limin Wu Preparation and Characterization of Poly(styrene butylacrylate) Latex/Nano-ZnO Nanocomposites *J Appl Polym Sci* **90** (2003) 1923–1931
- [37] H-S. Hung and S-H. Hsu Biological performances of poly(ether)urethane silver nanocomposites *Nanotechnology* (2007) **18** 47
- [38] R.A. Hule and D.J. Pochan, Polymer nanocomposites for biomedical applications *MRS Bull* (2007) **32** 354–358
- [39] N. Moszner and U. Salz New developments of polymeric dental composites *Progress in Polymer Science* (2001) **26** 4 535-576
- [40] M. Shahinpoor, Y. Bar-Cohen, J.O. Simpson and J Smith Ionic polymer-metal composites (IPMCs) as biomimetic sensors, actuators and artificial muscles - A review *Smart Materials and Structures* (1998) **7** 6 R15-R30

- [41] : J. C. Dubois, 'Polymères conducteurs et applications', Communication privée Lab. Cent. Rech, Orsey, France, (1992);
- [42] : J. Laakso, T. Taka, M. Jussila, 'Mélanges de polymères à partir de plastiques intrinsèquement conducteurs', Communication privée, Lab. Cent. Rech., Orsey, France, (1992).
- [43] : J. F. Fauraque, 'les polymères conducteurs, présentation générale de leurs intérêts scientifiques et techniques' Communication privée, Lab. Cent. Rech., Orsey, France, (1992);
- [44] : J. C. Dubois et P. Michel, 'Polymères Conducteurs', Techniques de l'ingénieur, EI 860 (1993).
- [45] : M. Tebellont et A. Pud, 'Propriétés électriques et diélectriques de films polymères composites polyéthylène téréphtalate polyaniline (PET/ PANI), Pecdc. Univ lemansofr/ohd, Germany, 2001.
- [46] : A. J. Heeher, 'Semi conducting and metallic polymers', The Fourth Generation of Polymeric Materials', Nobel lecture, December 8, 2000.
- [47] R Payerne., Structure et propriétés électroniques à différentes échelles de systèmes modèles de polymères conducteurs et semi-conducteurs, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I, (2004), p 11.
- [48] F. CHOULI, Thèse de doctorat. (2015).
- [49] S. Etienne et L. David, 'introduction à la physique des polymères', Dunod, Paris (2002).
- [50] : H. Kansch, N. Heymens, C. j. Plumer et P. Decroly, 'Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques', Press Polytechniques et Universitaires Romandes, Lansomme (2001).
- [51] : O. Stéphan, J. C. Vial Tomisse et S. Panzo, 'Physico-chimie des polymères semiconducteurs:application à l'élaboration de dispositifs organiques électroluminescents', Vie Scientifique, Grenoble, 2005 ([http:// www.yujf-grenoble.fr](http://www.yujf-grenoble.fr))
- [52] : T. Yamamoto. K. Saneshika. A. Yamamoto. Bull. Chem. Soc. Jpn, 56 (1983) 1497-1502.
- [53] S. Guillerez, G. Bidan. Synthetic Metals. 93 (1998) 123-126.

- [54] A.-J. Attias, Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques, Techniques de l'ingénieur E 1862 (2002).
- [55] I. RADJA, Thèse de doctorat. (2016)
- [56] M bouhadid., Conception, caractérisation et mise en oeuvre de matériaux organiques conducteurs pour des applications dans le domaine des capteurs chimiques, thèse de doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, (2008), P22.
- [57] K Darriet, difonctionnalisation d'un triarylmethane par des haines thienylenevinylenes : synthèse et étude de nouveaux interrupteurs moléculaires, thèse de doctorat, Université Bordeaux I, (2001), p11.
- [58] J. Joo, E.J. Oh, G. Min, A.G. MacDiarmid et A.J. Epstein, Evolution of the conducting state of polyaniline from localized to mesoscopic metallic to intrinsic metallic regimes, Synthetic Metals 69 (1995) p.251-254
- [59] Z. Jin, Y. Su et Y. Duan, Development of a polyaniline-based optical ammonia sensor, Sensors and Actuators B: Chemical 72 (2001) p.75-79
- [60] C. Prassana, Conducting Polymers, Fundamentals and Applications : A practical approach, ed. Springer. (1999): Kluwer Academic Publisher. 720p.
- [61] Xie H.Q. Ma Y. M. and Guo J.S. Polymer, 40 :261, 1998.
- [62] S. Martin. Thèse du doctorat de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I. France. (2006).
- [63] I. Kulszewicz-Bajer, A. Pron, J. Abramowicz, C. Jeandey, J.L. Oddou et J.W. Sobczak, Lewis acid doped polyaniline: Preparation and spectroscopic characterization, Chemistry of Materials 11 (1999) p.552-556
- [64] J.-C. Chiang et A.G. MacDiarmid, 'Polyaniline': Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime, Synthetic Metals 13 (1986) p.193-205
- [65] E.M. Genies, M. Lapkowski et C. Tsintavis, La polyaniline : Préparation, Propriétés et Applications, New Journal of Chemistry 12 (1988) p.181-196

- [66] D. Tsocheva, T. Zlatkov, L. Terlemezyan, *J. Thermal Anal.*, 53,895, (1998).
- [67] C. C. Haa, L. W. Shackleton, R. L. Elsenbaumei, *Symposium on Electrical, Optical, and Magnetic Properties of Organic Solid State Materials*, Boston, MA, Dec. 6, (1991).
- [68] A. Andreatta, Y. Cao,; J. C. Chiang,; A. J. Heeger, P. Smith, , *S'ch. Met.* 26,383, (1988).
- [69] A. P. Monban, P. Adams, *S'h. Met.*, 4143,891 (1991).
- [70] Y. H. Liao, Kwei, T. K.; Levon, K., *Macromol Chem. Phys.*, 193, 107, (1995).
- [71] K. Tzou, R. V. Gregory, *S'ch. Met.*; 5957,983, (1993).
- [72] A. J. Heeger, *S'ch. Met.*, 5957, 3471, (1993).
- [73] Y. Wei, G. W. Jang, K. F. Hsueh, E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Pol. Mater. Sci. & Eng.*, 61,9 16, (1989).
- [74] Y. Wei, G. E. Focke, A. R Wnek, A G. MacDiarmid; *J. Phys. Chem.* ,93,495, (1989).
- [75] W. Y Zheng, K. Levon, T. Tapani, J. Laasko, Osterholm, S. E., *Polym. J.*, 28, 412, (1996).
- [76] N. Comisso, S. Daolio, G. Mengoli, R. Salmaso, S. Zecchin, G. Zotti, *J. Electroanal. Chem.*, 29, E349, (1988).
- [77] A. J. Attias, *Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques*, *Techniques de l'Ingénieur, traité Électronique*, E 1 862, 15, (2012).
- [78] P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, M. Cassir, *Piles à Combustible*, *Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie électrique*, D3340, 1–28 (2000).
- [79] A. G. Green, A. E. Woodhead, *J. Chem. Soc., Trans.*, 97, Part I, 2388–2403 (1910).
- [80] R. S. Potember, R. C. Hoffman, H. S. Hu, J. E. Cocchiaro, C. A. Viands, R. A. Murphy, T. O. Poehler, *Polymer*, 28, 574 (1987).
- [81] E. Genies, "Des plastiques conducteurs". *Pour la science*. Avril (1988).
- [82] J. C. Dubois, P. Michel, *Polymères Conducteurs*, *Techniques de l'Ingénieur, Traité Electronique*, E1860, 1–13 (1993).

- [83] H. Shirakawa, E. J. Louis, A.G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 16, 578–580 (1977).
- [84] A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, H. Shirakawa, For the discovery and development of conductive polymers, (2000).
- [85] M. Aldissi, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 1, 24(1989).
- [86] (a) H. Shirakawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 14, 2574–2580 (2001); (b) A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 14, 2581–259, (2001); (c) A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 14, 2591–2611 (2001).
- [87] "Hazardous Substances Data Bank." From <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>.
- [88] Updating of data concerning the impact on the aquatic environment of certain dangerous substances, second part, Part IV - Chloroanilines. Office for Official Publications of the European Communities. 1992.
- [89] "Hazardous Substances Data Bank." from <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>.
- [90] S. M. Sayyah,¹ S. S. Abd El-Rehim,² M. M. El-Deeb¹, *J. Wiley InterScience* (2004). DOI 10.1002/app.20940.
- [91] Buzarovska, A.; Arsova, I.; Arsov, L.; Serb, J. *Chem Soc* 2001, 66, 27.
- [92] Umesh S. Waware, Suresh S. Umare, *J. science direct* 65 (2005) 343–350
- [93] LIANG Chenghua. Thèse du doctorat de l'Université du Littoral Côte d'Opale. France (2010).
- [94] Amadou Lamine DIOP. Thèse du doctorat de l'Université de PARIS VI - Pierre et Marie Curie (2010).
- [95] A.J. Skinner, J.P. LaFemina, *Phys. Rev. B*, (1992), **45**, 3557 LP - 3564.
- [96] P. Baud, H. Brusset, J. Jousot-Dubien, J. Lamure, P. Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale*, ed. M.e. Cies. Vol. 5. 1962, Paris. 188.
- [97] M.W. Allen, P. Miller, R.J. Reeves, S.M. Durbin, *Appl. Phys. Lett.*, (2007), **90**, 062104.
- [98] X. Gao, X. Li, W. Yu, *J. Phys. Chem. B*, (2005), **109**, 1155.

- [99] R.R. Reeber, *J. Appl. Phys.*, (1970), **41**, 5063.
- [100] J.G. Serrano, A.H. Romero, F.J. Manjon, R. Lauck, M. Cardona, A. Rubio, *Phys. Rev. B*, (2004), **69**, 094306.
- [101] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.*, (2001), **79**, 988.
- [102] P. Sharma, A. Gupta, K.V. Rao, F.J. Owens, R. Sharma, R. Ahura, J.M. Osorio Guillen, G.A. Gehing, *Nature Mater.*, (2003), **2**, 673.
- [103] A.S. Pereira, M. Peres, M.J. Soares, E. Alves, A. Neves, T. Monteiro, T. Trindade, *Nanotechnology*, (2006), **17**, 834.
- [104] C. Messaoudi, S. Abd-lefdil, D. Sayah, M. Cadene, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, (1998), **1**, 181.
- [105] H. Saeki, H. Tabata, T. Kawai, *Chem. Comm.*, (2001), **120**, 439.
- [106] U. Rössler, *Phys. Rev.*, (1969), **184**, 733.
- [107] S.J. Pearton, C.R. Abernathy, M.E. Overberg, G.T. Thaler, D.P. Norton, N. Theodoropoulou, A.F. Hebard, Y.D. Park, F. Ren, J. Kim, L.A., Boatner, *J. Appl. Phys.*, (2003), **93**, 1.
- [108] C. Wagner, *J. Chem. Phys.*, (1950), **18**, 69.
- [109] A.F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, C.G., Van de Walle, *Phys. Rev. B*, (2000), **61**, 15019.
- [110] D.J. Norris, M.G. Bawendi, *Phys. Rev. B*, (1996), **53**, 16338.
- [111] E.A. Meulenkaamp, *J. Phys. Chem. B*, (1998), **102**, 5566.
- [112] I. Shalish, H. Temkin, V. Narayanamurti, *Phys. Rev. B*, (2004), **69**, 245401.
- [113] L.S. Vlasenko, G.D. Watkins, *Physica B*, (2006), **376-377**, 677-681.
- [114] L.M. Kukreja, S. Barik, P. Misra, *J. Cryst. Growth*, (2004), **268**, 531-535.
- [115] J.O. Winter, N. Gomez, S. Gatzert, C.E. Schmidt, B.A. Korgel, *Colloids Surf. A*, (2004), **254**, 147.
- [116] Y. Gu, I.L. Kuskovsky, M. Yin, S. O'Brien, G.F. Neumark, *Appl. Phys. Lett.*, (2004), **85**, 3833.
- [117] E. Conwell, V. F. Weisskopf, *Phys. Rev.*, (1950), **77**, 388.

- [118] B.J. Aylett, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, ed. P. Press. 1973, University of London. 218.
- [119] T. Minami, H. Nanto, S. Shooji, S. Takata, *J. Appl. Phys.*, (1985), **24**, L781.
- [120] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, S. Takata, *J. Appl. Phys.*, (1986), **25**, L776.
- [121] <http://www.lirmm.fr/doctiss04/art/E04.pdf>.
- [122] H. Fujishima, P.t.A.S.O.F. Control, Editor. 1976: Washington : Electronic Industries Assoc. p. 119-122.
- [123] Z.L. Wang J. Song, *Science*, (2006), **312**.
- [124] V. Noack, H. Weller, A. Eychmüller, *J. Phys. Chem. B*, (2002), **106**, 8514.
- [125] J.A. Rodriguez, T. Jirsak, J. Dvorak, S. Sambasivan, D. Fischer, *J. Phys. Chem. B*, (2000), **104**, 319.
- [126] J.X. Wang, X.W. Sun, Y. Yang, Y.C. Lee, O.K. Tan, L. Vayssieres, *Nanotechnology*, (2006), **17**, 4995.
- [127] Z.L. Wang, *Adv. Mater.*, (2003), **15**, 432.
- [128] V. Khenov, M. Klapper, M. Koch, K. Müllen, *Macromolecular ChemistryPhysics*, (2005), **206**, 95.
- [129] K. Westermark, H. Rensmo, A.C. Lees, J.G. Vos, H. Stiegbahn, *J. Phys. Chem. B*, (2002), **106**, 10108.
- [130] K. Rajeshwar, « Titania-based heterogeneous photocatalysis. Materials, mechanistic issues, and implications for environmental remediation», *Pure and Applied Chemistry*, vol. 73, (2001), 1849–1860.
- [131] R. Valaski et al, « Polythiophene thin films electrochemically deposited on sol–gel based TiO₂ for photovoltaic applications», *Thin Solid Films*, vol. 519, (2010) 1511–1515.

- [132] K. Tennakone et al, «Heavy-metal extraction from aqueous medium with an immobilized TiO₂ photocatalyst and a solid sacrificial agent», *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 113, (1998), 89-92.
- [133] S. Capone et al, « Solid state gas sensors: State of the art and future activities», *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 5, (2003), 1335 – 1348.
- [134] N. Yamamoto et al, «Temperature Dependence of the Sensitivities of Metal - TiO₂ Junctions to Various Reducing Gases», *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 129, (1982), 444-446.
- [135] P. Ciambelli et al, « Photocatalysed selective oxidation of cyclohexane to benzene on MoO_x/TiO₂», *Catalysis Today*, vol. 99, (2005), 143–149.
- [136] H. Perron, thèse de doctorat, « Simulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité de l'interaction de l'ion uranyle avec les surfaces de TiO₂ et de NiFe₂O₄», Université Paris 11, Orsay, (2007).
- [137] G.Catalan, and J.F. Scott, «Physics and application of bismuth Ferrite», *Adv.mater*, vol. 21, (2009), 2463-2485.
- [138] C. Pighini, thèse de doctorat, « Synthèses de nanocristaux de TiO₂ anatase à distribution de taille contrôlée. Influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface.», Université de Bourgogne, (2006).
- [139] L. S. Hsu et al, «Real-time monitoring of crystallization and structural transformation of titania films with Raman spectroscopy» *Optics Letters*, vol.10, (1985), 638-640.
- [140] H. Tang et al, «Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films», *Journal of Applied Physics*, vol. 75, (1994), 2042.
- [141] G. L. Chiarello et al, « Effect of titanium dioxide crystalline structure on the photocatalytic production of hydrogen», *Photochem. Photobiol. Sci*, vol. 10, (2011), 355-360.

- [142] C. Quinonez, et al, «Structural, optical and electrochemical properties of TiO₂ thin films grown by APCVD method », Applied Surface Science, vol. 256, (2010), 4065–4071.
- [143] H.Tang. et al, « Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films», J. Appl Phys, vol.75, (1994), 2042-2047.
- [144] E. Boulbar, thèse doctorat, « Croissance par ablation laser pulsé de nouvelles phases d'oxyde de titane pour l'électronique transparente et la conversion de photons», Université d'Orleans, (2010).
- [145] Chen, X. ; Mao, S. S. Chem. Rev., 2007, 107, 2891-2959.
- [146] Chen, X. Chin. J. Catal., 2009, 30, 839-851.
- [147] Fujishima, A. Rao, T. N., Tryk, D. A. J. Photochem. Photobiol. C., 2000, 1, 1-21.
- [148] Kikuchi, Y.; Sunada, K.; Iyoda, T. ; Hashimoto, K.; Fujishima, A. J. Photochem. Photobiol. A, 1997, 106, 51-56.
- [149] Henderson, M. A. *Surface Science Reports*, 2011, 66, 185-297.
- [150]. <http://aluminium.hot.lu/alumine>.
- [151]. <http://www.goodfellow.com/csp/active/static/F/Alumine.HTML>,
- [152]. I. Levin and D. Brandon, *Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences*, J. Am. Ceram. Soc., vol.81(8), p. 1995-2012, 1998

Chapitre II

Matériels et méthodes



Ce chapitre a pour objectif de présenter : i) les composants de base (les produits commerciaux) qui ont été initialement utilisés pour la préparation des échantillons, ii) le protocole de synthèse des échantillons que nous présenterons, iii) les techniques d'analyse structurale, optique, électrochimique, thermique et nous terminerons par la mesure de la conductivité et également les conditions expérimentales pour chaque technique.

Les techniques d'analyse structurale : Pour une utilisation pratique éventuelle d'un matériau nouvellement fabriqué il est nécessaire de bien déterminer tous ses paramètres structuraux. Pour la caractérisation structurale des matériaux élaborés (des polymères et des nanocomposites) et des nanoparticules, on a eu recours à plusieurs techniques d'analyse telle que la diffraction des rayons X (DRX) pour l'identification des phases, la Spectroscopie Infrarouge (FTIR) pour donner les modes de vibrations, la Microscopie Electronique à Transmission MET pour établir leur morphologie et La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) pour détecter leur composition chimique de la surface

L'étude spécifique de leurs caractéristiques structurales permettra également d'optimiser leur mode d'élaboration en fonction des propriétés optiques (obtenu par l'UV-visible) et spectroscopiques recherchées

Techniques de caractérisation thermique : La caractérisation thermique se fait par l'analyse thermogravimétrique ATG afin de déterminer les pertes de masse de nos matériaux tout au long d'un cycle de température

Le comportement électrochimique : a été étudiée par voltammétrie cyclique

Les valeurs de conductivités : sont mesurées par la méthode des quatre points.

Toutes ces techniques ont été utilisées dont le but de mettre en évidence l'incorporation des nanoparticules dans la matrice polymère, de vérifier leur nature chimique,

d'étudier leur répartition dans les matrices, d'évaluer la qualité cristalline des matériaux synthétisés, d'estimer leur taille, d'établir leur morphologie et de définir leur orientation.

II.1. PRODUITS UTILISES

Lors de toutes les études menées au cours de ces expériences, les produits utilisés sont :

- Le monomère d'Aniline ($C_6H_5NH_2$) est de grade analytique obtenu à partir d'Aldrich (99 %) (Le monomère d'aniline a été distillé sous vide avant d'utiliser) mais les trois isomères de chloroaniline (C_6H_6ClN) (Aldrich) (99 %) sont utilisés tel que reçu.
- l'acide chlorhydrique (HCl) est de grade analytique obtenu à partir de Merck (37 %, $d = 1,18$) est utilisé comme dopant.
- Une solution d'Hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) est obtenu à partir de (Reidel de Haene) est utilisé comme dédopant.
- Le persulfate d'ammonium ($(NH_4)_2S_2O_8$) est obtenu à partir de (Riedel de Haene ; 98%) est utilisé comme oxydant.
- L'eau distillée utilisée pour la préparation des solutions est obtenue d'une Gesellschaft fur labortechnikmbH (D-309 38 Burgwedel).
- l'eau déminéralisée utilisée pour la purification des matériaux résultants est obtenue à partir d'un système ultra Elga Labwater Purelab
- L'Acétone (C_3H_6O) de qualité (Merck, 99%) est utilisée pour laver les matériaux résultants.
- Les oxydes métalliques qui sont utilisés comme renfort (Al_2O_3 , ZnO , TiO_2) (99%) est achetée au près de la société Sigma-Aldrich.
- Le solvant NMP utilisé pour la solubilité est de grade analytique obtenu à partir d'Aldrich (99%).

II. 2. SYNTHESSES EFFECTUEES

II. 2.1. Synthèse des homopolymères

Le PANI et les homopolymères de poly(2ClANI), poly(3ClANI) et poly(4ClANI) ont été synthétisés par le procédé de la polymérisation d'oxydation de monomère avec le persulfate d'ammonium dans de l'acide chlorhydrique (0,1 M), le milieu réactionnel soumis sous agitation constante à une température ambiante. Les fractions molaire du monomère et d'oxydant sont 1:1. Après 24 h, le précipité a été filtré et lavé avec de l'eau. Une forme d'éméraldine sel noir verdâtre a été obtenue. La forme de sel de polymère a été convertie en forme de base par traitement avec NH_4OH (1 M). Finalement le polymère est séché dans un dessiccateur pendant 24 heures [1, 2].

II. 2.2. Synthèse des copolymères

Les copolymères poly(2ClANI-co-ANI), poly(3ClANI-co-ANI) et poly(4ClANI-co-ANI) ont été synthétisés par couplage par oxydation chimique [3] de l'aniline et les trois isomères de chloroaniline dans une solution aqueuse de HCl (0,1M) en utilisant du persulfate d'ammonium comme oxydant (rapport molaire des monomères à son oxydant = 1:1). Afin d'obtenir des copolymères de composition 50:50 (aniline, chloroaniline), une solution équimolaire (0,25 mole) du monomère (2ClAni et/ou Ani) a été dissous dans 15ml d'une solution HCl (0,1M) (soumis sous agitation pendant 10 min) Une solution de persulfate d'ammonium (1M) a été ensuite ajoutée lentement dans la solution de monomères sous agitation constante à une température de 5°C pendant 24 heures. Le précipité formé a été filtré et lavé avec de l'eau distillée et de l'acétone puis dédopé par une solution de NH_4OH (1 M), lavée avec de l'eau déminéralisée et on le sèche.

II. 2.3. Synthèse des nanocomposite (polymère/ZnO) à base des trois isomères de chloroaniline et l'aniline

Une série des nanocomposites (PANI-ZnO, poly(2ClANI)/ZnO, poly(3ClANI)/ZnO et poly(4ClANI)/ZnO) ont été synthétisés par polymérisation in situ en variant la quantité de ZnO activé (1g, 1,5g, 2g, 2,5 et 3g). (m) g de ce échantillon a été ajoutée à une solution équimolaire (0,25 mole) du monomère (qui est dispersé dans 15 ml de solution d'HCl (0,1M)) puis le mélange est placé sous agitation magnétique dans bain d'eau glacé pendant 30 minutes pour maintenir les nanoparticules de ZnO activé en suspension dans la solution. Ensuite, on a versé lentement goutte à goutte une solution oxydante de persulfate d'ammonium (1M) qui est préparée séparément (en utilisant le rapport molaire 1:1 monomère/oxydant). La réaction soumise sous agitation magnétique à température de 5°C pendant 24 h. Le produit solide est filtré, lavé plusieurs fois de l'eau distillée et de l'acétone jusqu'à ce que le filtrat soit incolore afin d'éliminer les traces des oligomères, excès d'oxydant et les monomères résiduelles aux nanocomposites finaux.

Les produits finaux ont été maintenus dans 50ml de NH₄OH (1 M) à une température ambiante et sous agitation pendant 2 h. Le produit a été récupéré après filtration et lavage du précipité avec de l'eau déminéralisée et séché sous vide à 60°C pendant 24 h [4, 5].

II. 2.4. Synthèse des nanocomposites (polymère/Al₂O₃) et (polymère/TiO₂) à base des trois isomères de chloroaniline et l'aniline.

Le renfort (Al₂O₃ ou TiO₂) est utilisé après leur activation. Les nanocomposites (homopolymère/Al₂O₃), (homopolymère/TiO₂), (copolymère/Al₂O₃) et (copolymère/TiO₂) ont été synthétisés par un procédé de polymérisation oxydative in situ [6]. Tout d'abord, une solution équimolaire (0,25 mole) a été préparée, le monomère (3ClANI ou 2ClANI ou

4ClANI) a été dissous dans une solution de l'acide chlorhydrique (0,1M) et agitée pendant 10 min, la solution a porté à 5°C, une masse de 0,5 g d'Al₂O₃ activé a été ensuite ajoutés à cette solution, Le mélange est mis à une agitation pendant 30min, Une solution de persulfate d'ammonium (1M) est préparée dans l'acide HCl et ajoutée goutte à goutte à la solution contenant le monomère/Al₂O₃ pour amorcer la polymérisation, puis le mélange soumis sous agitation à une température de 5°C pendant 24h. Les nanocomposites sont séparés par filtration et lavés par l'eau distillée et l'acétone et en finle produit final a été lavé par NH₄OH (1M) à température ambiante et sous agitation pendant 2h, puis avec l'eau déminéralisée et séché sous vide à 60 ° C pendant 24 h[6, 8].

II.2.5. Synthèse des nanocomposites (copolymère/nanoparticule)

Une quantité de monomère d'aniline et d'2-chloroaniline ou 4-chloroaniline ou 3-chloroaniline (le rapport de copolymérisation 50 :50) est mise en solution d'HCl 0,1M dans un ballon et agité pendant 10 min puis ajouté une quantité connue du renfort séché (m) et laissé sous agitation dans un bain d'eau glacé pendant 30 min. puis on a versé graduellement la solution oxydante (1 M) (avec un rapport molaire de 1:1 monomère/oxydant). Après 24 h d'agitation on a lavé l'échantillon par l'eau distillé, l'acétone et ensuite par le NH₄OH (1M) pendant 2 h puis avec l'eau déminéralisée. Le produit final est séché pendant 24 h à 60°C. [6]

II.3. TECHNIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION UTILISEES

II.3.1. Techniques de caractérisation structurale

II.3.1. 1. Spectrométrie infrarouge

II.3.1.1.1.Principe

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est une méthode d'analyse structurale, sensible à la

nature de la liaison entre les atomes d'une molécule. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques (en modifiant les distances interatomiques ou les angles normaux de liaisons. Ces vibrations créent un champ électromagnétique de même fréquence [9]), d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. L'absorption par la surface d'un échantillon du rayonnement infrarouge affecte les niveaux énergétiques des liaisons interatomiques des phases présentes [10].

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise.

On observe principalement des bandes en rapport avec deux modes de vibrations :

- vibration d'élongation (onde valence) qui correspond à l'oscillation de deux atomes liés dans l'axe de leur liaison, produisant une variation périodique de leur distance.
- vibration de déformation qui correspond à l'oscillation de deux atomes liés à un troisième, produisant une variation périodique de l'angle de deux liaisons.

Un spectre IR se divise approximativement en deux parties :

- la région comprise entre 4000 et 1500 cm^{-1} représente le domaine des vibrations de valence caractéristiques des fonctions principales.
- la région située entre 1500 et 600 cm^{-1} appelée zone des empreintes digitales utilisées le plus souvent pour les comparaisons des spectres des produits avec des témoins. Cependant, cette région peut être utilisée avec profit dans certains composés comme par exemple les aromatiques, les éthers

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut

déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent ; un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre à un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La figure II.2 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier. Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives où constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau.

Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier. Le spectre FT-IR est une véritable carte d'identité du matériau, extrêmement riche en information. Les longueurs d'ondes auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le

matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les bandes d'absorption aux différentes liaisons rencontrées dans les composés. Le dépouillement du spectre se fait en s'appuyant sur des tables fournies. La consultation des tables et le croisement des résultats permettent à ce stade une attribution probable des bandes et une identification des groupements chimiques correspondants. Dans ce travail les spectres de la FT-IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre **Bruker Alpha** dans un intervalle $4000-400\text{ cm}^{-1}$.

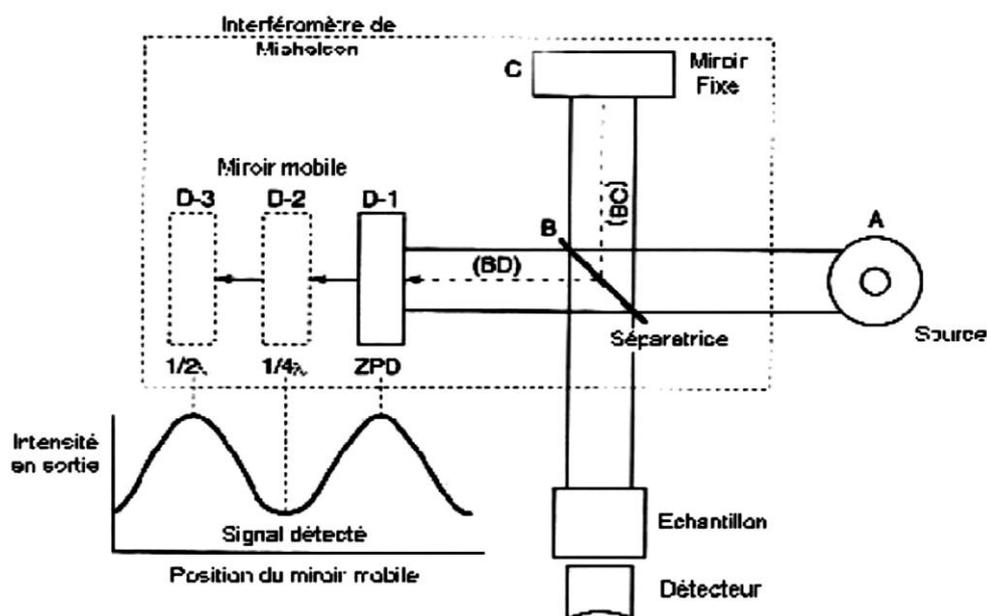


Figure II.1. Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier



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

II.3.1. 2. Diffraction des RX

II.3.1. 2.1. Introduction

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature, la structure des produits cristallisés et l'orientation des cristaux des échantillons. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roche, cristaux, minéraux, pigment ; argiles.....) présentant les caractéristiques de l'état cristallin. La méthode permet ainsi de distinguer clairement les produits amorphes des produits cristallisés. En plus de la détermination des phases en présence, l'analyse du profil des raies de diffraction permet de déterminer la taille et la forme des grains cristallisés ainsi que les distorsions de réseau (ou microdéformations).

II.3.1.2.1.Principe

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ($0.1 < \lambda < 10\text{nm}$) sur un échantillon argileux orienté ou non. Le rayonnement pénètre le cristal [11], il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la Loi de Bragg.

- **Loi de Bragg**

Si l'on calcule les directions dans lesquelles on a du signal, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple : si l'on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes, et si l'on appelle d la distance entre ces plans (ou « distance inter réticulaire »), alors les interférences sont constructives si

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta_{hkl}) = n \cdot \lambda$$

où

λ : est la longueur d'onde des rayons X incidents.

d_{hkl} : distance entre les plans réticulaires.

n : ordre de la réflexion.

θ_{hkl} : angle d'incidence des rayons X .

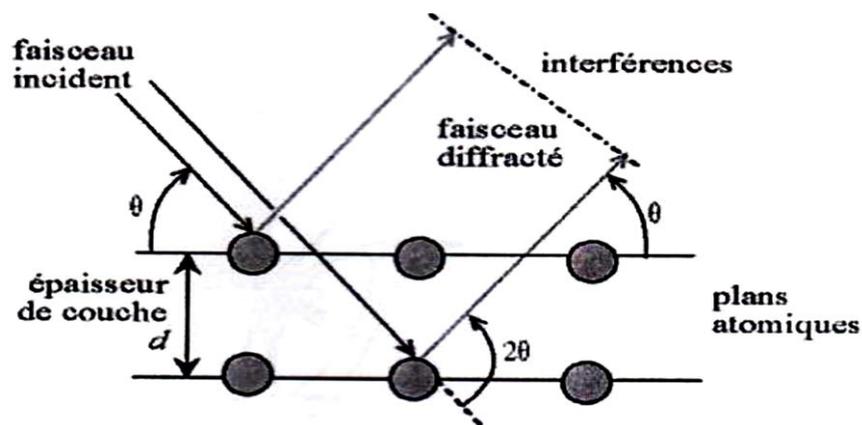


Figure II.3. Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives

La Figure 3-1 montre le schéma du principe d'un diffractomètre. L'identification des phases existantes est effectuée en comparant les pics du spectre de diffraction à une banque de donnée JCPDS Card. Chaque diagramme de diffraction des rayons X est caractéristique d'un composé donné. Donc les intensités et les positions angulaires des raies sont propres au matériau. La position angulaire (θ_{hkl}) des raies de diffraction obéit à la relation de Bragg

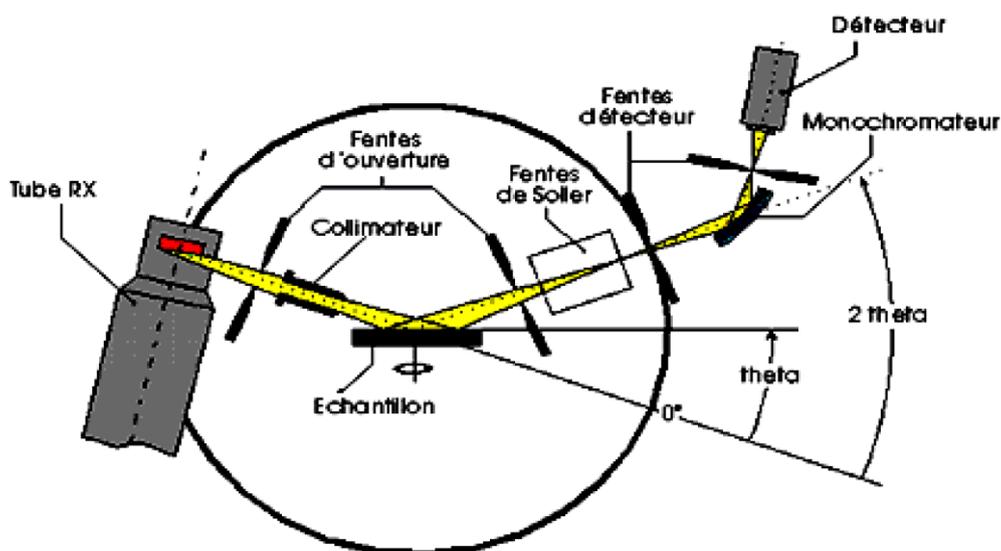


Figure II.4. Principe de la diffraction des rayons X

La connaissance des angles de diffraction permet donc de calculer les distances interréticulaires d_{hkl} et permet de déduire qualitativement les phases en présence par comparaison des distances inter-réticulaires calculées avec celles stockées dans la base des données (fichiers JCPDS par exemple) pour les composés déjà connus et répertoriés. Les spectres de diffraction des rayons X, utilisés pour la caractérisation des matériaux élaborés, ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre du type Bruker CCD-Apex (présenté dans la figure II.1.) avec un générateur des rayons-X ($\text{CuK}\alpha$ et filtre Ni) fonctionnant à un courant de 40 kV pour une intensité de 40mA.

II.3.1.3. Microscopie électronique à transmission (MET)

II.3.1.3.1. Généralité

La microscopie électronique à transmission est une technique permettant la caractérisation structurale des matériaux. La MET couplée à d'autres techniques permet de recueillir des informations à caractères divers :

- morphologiques : taille et forme de poudres très fines, existence de domaines différents (amorphes ou cristallins, ferromagnétiques ou magnétiques,...),
- cristallographiques : identification des structures cristallines (réseaux de Bravais, paramètres de la maille, groupe spatial,...),
- chimiques : analyse élémentaire quantitative par spectroscopie dispersive en énergie des rayons X (EDS).

II.3.1.3.2. Principe

Le principe du microscope électronique en transmission a été mis au point en 1931 par Max Knoll et Ernst Ruska, ce dernier a d'ailleurs reçu le prix Nobel de physique en 1986 pour cette invention.

Elle consiste à placer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d'électrons, et d'utiliser un système de lentilles magnétiques pour projeter l'image de l'échantillon sur un écran fluorescent qui transforme l'image électronique en image optique. Pour les échantillons cristallins, un autre mode d'utilisation consiste à visualiser le cliché de diffraction de l'échantillon.

Les applications de la microscopie électronique couvrent un très vaste domaine, de l'observation d'échantillons biologiques, comme le noyau des cellules à l'analyse d'échantillons industriels dans la métallurgie ou l'industrie des semi-conducteurs.

Toutefois, la MET s'en distingue par sa capacité à réaliser des observations ponctuelles et parfaitement localisées. C'est dans ce but, que nous avons utilisé la technique de MET-EDS sur nos substrats solides.

Les expériences ont été réalisées au Laboratoire d'analyse à l'Université d'Alicante sur un modèle *microscope JEOL (JEM-2010) fonctionnant à une tension de 200 kV*. Après la dispersion des échantillons dans l'éthanol.

II.3.1.4. Analyse EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)

La compréhension des propriétés intrinsèques de ces matériaux exige une connaissance précise de leur composition chimique ainsi que de leur structure cristallographique, et ce à l'échelle nanométrique.

Afin de décrire de nouvelles structures il est en effet nécessaire de connaître avec précision la composition chimique du matériau et le groupe d'espace suivant lequel celui-ci cristallise. De la sorte, il devient possible de trouver la position de chaque atome dans la maille.

L'utilisation de la microscopie électronique en transmission couplée à un système d'analyse est donc un outil de choix pour ce type de problématique. Elle permet d'accéder à l'ensemble de ces informations qui sont inaccessibles aux rayons X du fait de la taille des objets explorés.

L'installation d'un système d'analyse EDS sur un microscope à transmission permet de réaliser une analyse chimique sur un échantillon dont la taille peut être de l'ordre de quelques nanomètres. Si on ajoute les informations obtenues simultanément par diffraction, on a alors accès à toutes les informations caractérisant le matériau : sa formule chimique ainsi que sa structure cristallographique. L'analyse EDS permet donc de connaître la composition élémentaire, qualitative et quantitative d'un échantillon, à partir de la mesure (par une diode Si-Li) des énergies des photons X émis par l'échantillon bombardée par le faisceau d'électrons.

II.3.1.5. La spectroscopie de photoélectron (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est une technique qui permet de détecter la composition chimique de la surface d'un échantillon sur une profondeur de 10 nm. Son principe repose sur une détermination issue d'un bombardement mono-énergétique de rayons X (Figure II.4) afin de donner l'énergie nécessaire aux électrons de surface pour se libérer de l'attraction de leur noyau. Cette énergie est caractéristique de l'environnement de l'électron et donc de la fonction chimique. Les électrons arrachés sont collectés et leur énergie est ensuite caractérisée. L'énergie mesurée au niveau du détecteur correspond à la différence entre l'énergie émise et l'énergie nécessaire pour arracher les électrons de la surface du matériau.

La mesure des énergies cinétiques des électrons émis par effet photoélectrique permet d'accéder aux énergies de liaison.

La conservation de l'énergie dans le cas d'un atome libre s'écrit :

$$h\nu = E_c + E_L$$

Avec

E_c : l'énergie cinétique de l'électron éjecté et caractéristique de l'élément analysé.

E_L : l'énergie de liaison de l'électron équivalente au travail de sortie.

Par cette relation, l'énergie de liaison est alors directement accessible. Un compteur de photoélectrons permet la détermination de l'intensité (coups.s⁻¹ ou cps) et ainsi l'élaboration d'un spectre global.

Les mesures de XPS ont été réalisées sur un spectromètre VG-Microtech Multilab électron en utilisant des rayons Mg K_α (1253.6 eV) d'une source anodique opérée à 300W (20 mA, 15 KV). Les photoélectrons ont été connectés dans un analyseur hémisphérique travail

dans un mode d'énergie constant d'eV à une énergie de passage de 50 eV. La bande d'énergie (BE) de pic C1s à 286,4 eV est prise comme étalon interne.

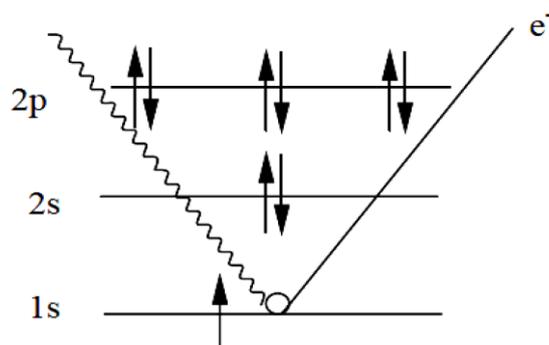


Figure II.5. Schéma de principe de l'XPS

La synthèse de pic est réalisée par l'assemblage de fonction Gaussien/Lorentzian de forme linéaire par l'utilisation du programme peak-fit implémenté dans le contrôle logiciel du spectromètre. La pression dans la chambre d'analyse est toujours inférieure à $2,66 \times 10^{-7}$ Pa. La dégradation thermique des échantillons n'a été pas eu lieu car le temps pris pour avoir les spectres XPS est limité.

Pour les calculs XPS effectués dans des échantillons nanocomposites, le polymère n'a été pas séparé au renfort.

II.3.2. Techniques de caractérisation optique

II.3.2.1. Spectroscopie U. V-Visible

L'étude des absorptions nécessite l'utilisation d'un appareil appelé spectromètre.

La caractérisation par absorption optique permet de vérifier la formation de nanocristaux dans le mélange réactionnel puisque ces objets possèdent des niveaux d'énergie discrets [12], ce qui se traduit par la présence de pics d'absorption sur le spectre. La position

des pics d'absorption donne ensuite l'énergie des niveaux excités. Donc cette méthode est devenue un outil important pour mettre en évidence les effets de confinement quantique induits par la faible taille des cristallites.

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur le changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. On détermine la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue [13]. En analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière monochromatique. Ces méthodes d'analyse sont intéressantes car elles permettent de travailler sur de faibles quantités de substances et sont non destructrices. Elles s'appliquent à un très grand nombre de dosages.

Nous avons caractérisé la structure électronique de nos échantillons en utilisant la spectroscopie d'absorption UV-visible, après l'extraction de polymère à partir du composite par le solvant NMP les spectres UV ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Hitachi-U 3000 (figure II.11).

Le domaine du spectre ultraviolet utilisable en analyse s'étend de 200 à 400 nm alors que celui du spectre visible est de 400 à 800 nm.

L'excitation d'un électron appartenant à un doublet libre (électrons non liants) de l'azote, de l'oxygène, du soufre ou des halogènes par exemple, sur une orbitale moléculaire antiliante σ^* est appelée transition $n-\sigma^*$. Ces transitions nécessitent des énergies plus faibles que les transitions $n-\pi^*$ car les niveaux énergétiques des orbitales non liantes n sont plus élevées que ceux des orbitales liantes π^* .

Si l'atome portant le doublet électronique non partagé fait partie d'un système insaturé au sein d'une molécule, ou est conjugué avec un tel système, une transition d'énergie encore

plus faible peut se produire ; c'est la transition $n-\pi^*$ qui consiste en une excitation d'un électron non liant n sur une orbitale π^* antiliante.

La figure suivante représente le schéma de principe d'un spectromètre d'absorption UV visible double faisceau. Il est constitué des éléments suivants :

a- Source

Le rôle de la source est de fournir la radiation lumineuse. Dans la région de l'UV (190 à 400 nm), la source est une lampe à décharge au deutérium.

Une lampe à filament de tungstène est utilisée pour la région allant de 350 à 800 nm.

b- Monochromateur

Le monochromateur a pour rôle de disperser le rayonnement polychromatique provenant de la source et d'obtenir des radiations monochromatiques.

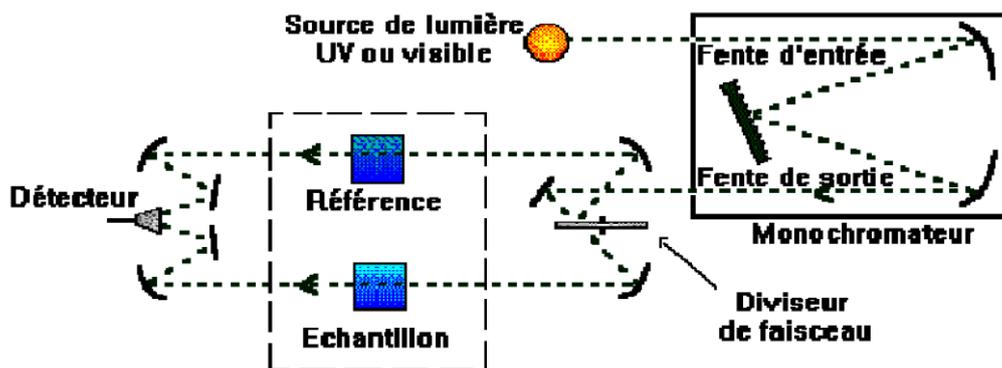


Figure II.6. Schéma de principe d'un spectromètre d'absorption UV- visible double faisceau

[14].

Les monochromateurs les plus utilisés sont composés en général d'une fente d'entrée, d'un dispositif de dispersion comme un prisme ou un réseau et d'une fente de sortie.

L'échantillon et le détecteur, placés juste derrière le monochromateur, ne seront donc traversés que par un domaine étroit de longueurs d'onde.

c- Diviseur de faisceau ou photomètre

La lumière monochromatique qui émerge du monochromateur est séparée en deux faisceaux qui traversent les compartiments de l'échantillon et de la référence.

d- Détecteur

Le détecteur est un tube photomultiplicateur qui convertit la lumière reçue en courant. Ce type de détecteurs est de plus en plus remplacé par des photodiodes (semi conducteurs) plus sensibles. Le détecteur est relié à un enregistreur qui permet de tracer un spectre d'absorption de l'échantillon analysé qui est dissout dans une solution de NMP.

II.3.3. Techniques de caractérisation thermique

II.3.3.1. Analyse thermogravimétrique ATG

L'analyse thermogravimétrique consiste à suivre la perte de masse d'un produit tout au long d'un cycle de température. La perte de masse est mesurée à l'aide d'une thermo-balance dont le principe est basé sur l'équilibre d'un fléau entre la masse de départ (le zéro) et la masse variant au cours du temps. Tout basculement de ce fléau lié à une perte de masse est détecté par une source lumineuse infrarouge et deux photodiodes. Un courant électrique, directement proportionnel à la perte de masse est alors imposé pour rétablir l'équilibre du fléau. Sous un flux d'azote. Toutes les analyses ont été effectuées dans les mêmes conditions : l'échantillon nanocomposite (d'environ 10mg) subit une montée en température de l'ambiante à 900°C à une

vitesse de 20°C/min. Dans cette étude l'analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée avec un analyseur thermogravimétrique Du Pont.

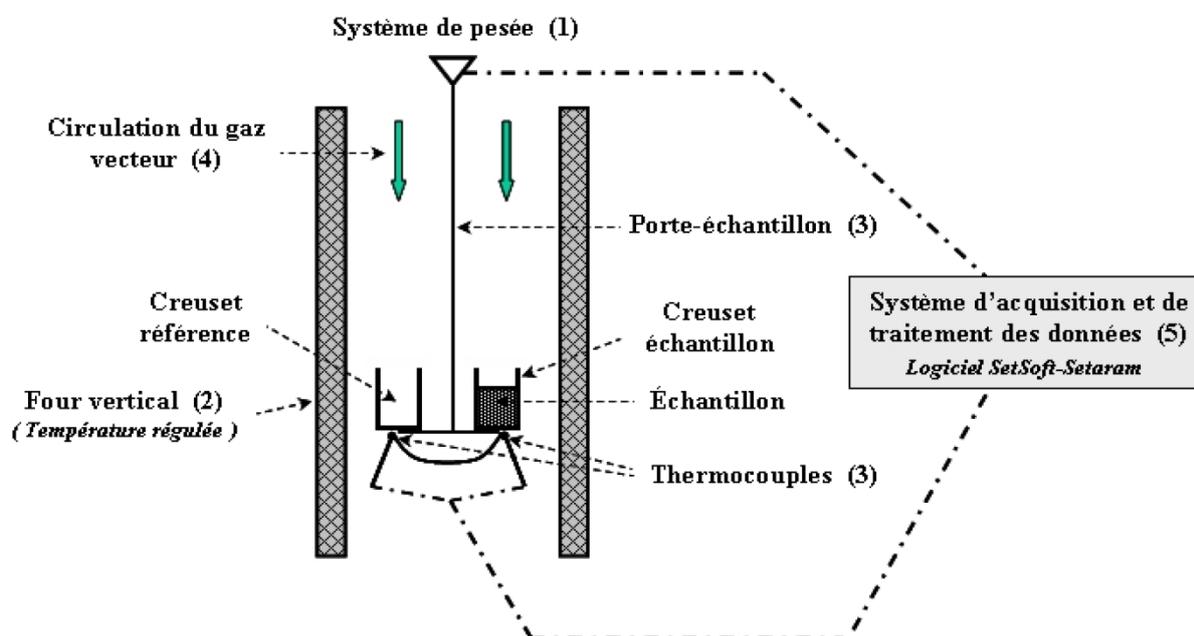


Figure II.7. Schéma de principe d'ATG

L'analyse thermogravimétrique a été utilisée pour :

- Evaluer la stabilité thermique des différentes séries de nanocomposites préparés dans cette étude, afin d'étudier l'influence du taux de chargement sur la dégradation thermique des matrices polymères. Cependant, les niveaux de stabilité thermique mesurés pour les nanocomposites de chaque série ont été comparés avec la stabilité de la matrice vierge dans les deux environnements, air et azote.
- Mesurer la température de dégradation.

II.3.4. Techniques électrochimiques

Le comportement électrochimique des polymères a été étudiée par voltammétrie cyclique après leur extraction du composite par le solvant NMP [15].

II.3.4.1. La voltamétrie cyclique (V.C)

II.3.4.1.1. Principe de la méthode

La voltamétrie cyclique est basée sur la mesure du courant résultant d'un balayage linéaire en potentiel entre les limites E_c et E_a choisies par l'expérimentateur. La programmation en potentiel est dite triangulaire et est caractérisée par la vitesse de balayage $v = dE/dt$ (figure II.2). Plusieurs cycles consécutifs peuvent être exécutés, chacun étant représenté par un tracé du courant enregistré en fonction du potentiel appliqué appelé voltamogramme.

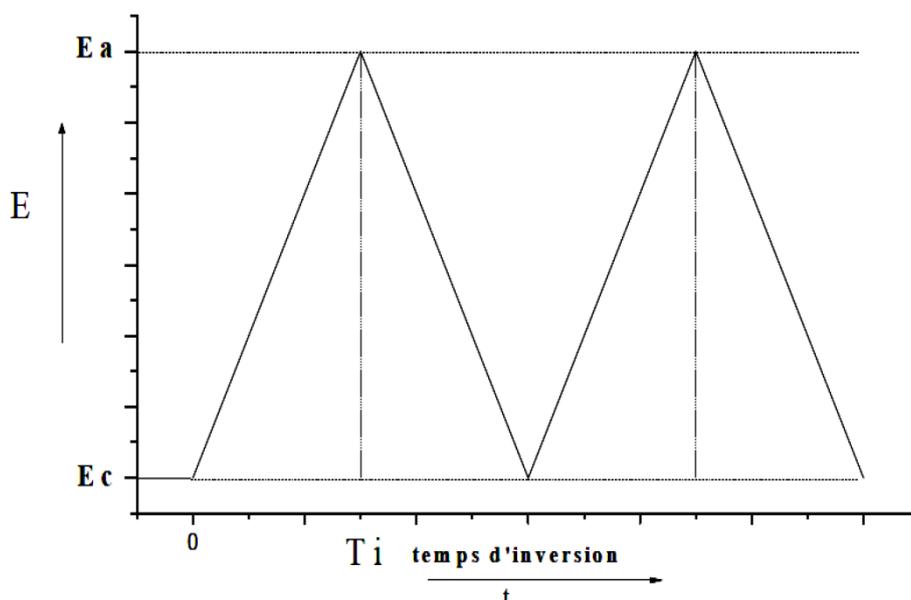


Figure II.8. La courbe du potentiel en fonction du temps

Le courant mesuré est la somme de deux contributions à l'interface électrode/solution : le courant capacitif lié à l'existence de la double couche électrique et le courant faradique associé aux processus d'oxydo-réduction.

Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltamogramme sont données sur la figure II.3 et sont :

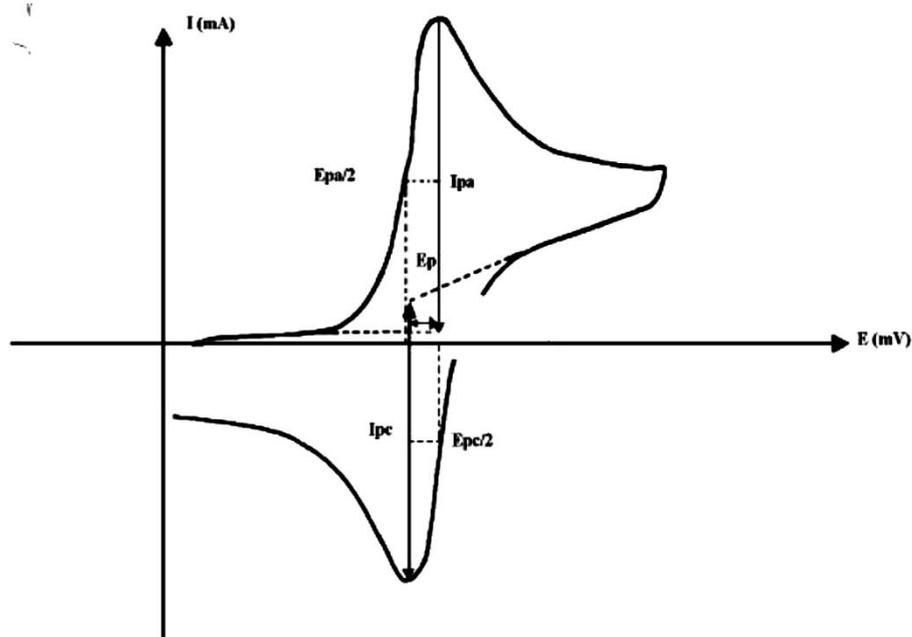


Figure II.9. Allure générale de la courbe voltamétrique et ses grandeurs caractéristiques.

I_{pa} , I_{pc} : courants de pics anodique et cathodique

E_{pa} , E_{pc} : potentiels de pics anodique et cathodique

$E_{pa}/2$, $E_{pc}/2$: potentiels à mi-hauteur des pics anodique et cathodique

ΔE_p : différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc}

a- Expression mathématique du courant et du potentiel de pic

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement pour un balayage allé par Randels et Sevcik [16] pour des systèmes rapides et par Delahay pour des systèmes lents [17]. Les travaux de Nicholson et Shain ont permis la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques [18].

Dans le cas d'un transfert de charge rapide (système réversible), le courant du pic est donné par l'expression :

$$I_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot S \cdot n^{3/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot C_R \cdot V^{1/2}$$

avec

I_p : courant de pic en μA

n : nombre d'électrons transférés dans la réaction électrochimique

S : surface de l'électrode en cm^2

D : Coefficient de diffusion de l'espèce électroactive en cm^2/s

C : Concentration de l'espèce électroactive en mM

V : vitesse de balayage en V/s

Si le transfert de charge est semi rapide (quasi-réversible), le courant du pic est donné

par :

$$I_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot S \cdot n^{3/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot C_R \cdot K_S \cdot V^{1/2}$$

Avec

K_S : constante de vitesse

Quand la cinétique de transfert est lente (irréversible), l'expression du courant devient:

$$I_p = 2.99 \cdot 10^5 \cdot S \cdot n (\alpha n_a)^{1/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot C_R \cdot V^{1/2}$$

Avec

α : coefficient de transfert de charge

n_a : nombre d'électrons transférés dans l'étape limitante

b- Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques :

L'étude des variations du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage ($I_p = f(v^{1/2})$) et $E_p = f(\log(v))$ peut nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique et sur le mécanisme à l'électrode :

- Si la courbe $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite passant par l'origine, la réaction est un transfert de charge contrôlée par la diffusion.
- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption.

Dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage, cela signifie qu'une réaction chimique est associée au transfert de charge.

- Si $E_p = f(\log(v))$ est une droite :
 - a- de pente nulle : la réaction à l'électrode est rapide.
 - b- de pente différente de zéro et égale à $30/nF$: il s'agit d'un transfert de charge lent.
- Si $E_p = f(\log(v))$ est une courbe et $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite, on a à faire à un processus semi-rapide.

On note que pour un processus qui est régi par la diffusion, le courant du pic est proportionnel à la concentration analytique des espèces électroactives.

II.3.4.1.2. Montage électrochimique

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

Dans notre cas les voltammogrammes cycliques sont obtenus en utilisant une solution d' HClO_4 (1M) comme électrolyte et toutes les expériences ont été réalisés à 50 mV s^{-1} . Les potentiels dans ce travail sont référés à une électrode d'hydrogène (RHE) immergée dans la même solution, et une électrode de travail en carbone glass, une électrode de mesure en platine. Pour toute les mesure électrochimique qui concernent les nanocomposites, la matrice polymère est séparés de l'argile en utilisant le NMP puis filtrée, ensuite ces films sont obtenus en mettant des gouttes de ces solutions sur l'électrode de travail ($0,07 \text{ cm}^2$ de surface géométrique), puis le solvant sera éliminé par une lampe d'infrarouge.

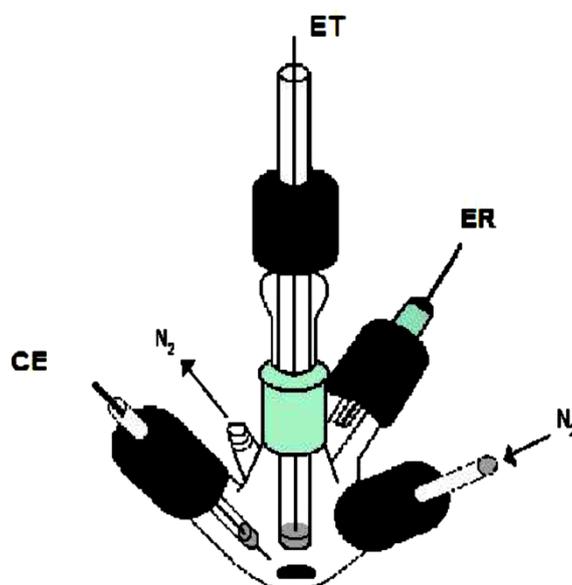


Figure II.10. Cellule de mesure

Après dépôt du polymère et avant sa caractérisation électrochimique, l'électrode recouverte est rincée dans le solvant et introduite dans autre cellule ne contenant que le milieu électrolytique, à savoir solvant/électrolyte support.

II.3.5. Calcul de la conductivité électrique

Les valeurs de conductivités sont mesurées par la méthode des quatre points alignées équidistantes. Les mesures de conductivités sont obtenues après avoir la résistivité avec la

méthode de quatre points en ligne[19] en utilisant un équipement Lucas Lab. Les échantillons sont séchés sous vide pendant 24h ; des pastilles (0,013 m de diamètre) sont préparées en utilisant un moule FT-IR en appliquant une pression de 7,4 108 Pa.

La mesure de la conductivité d'un composite conducteur par application de la loi d'Ohm nécessite l'injection d'un courant dans l'échantillon. Dans le cas d'un dispositif permettant la mesure automatique de la résistance échantillons de nature très différente et présentant souvent des caractéristiques I(V) non linéaires, la détermination d'une valeur appropriée du courant injecté doit répondre à des critères précis.

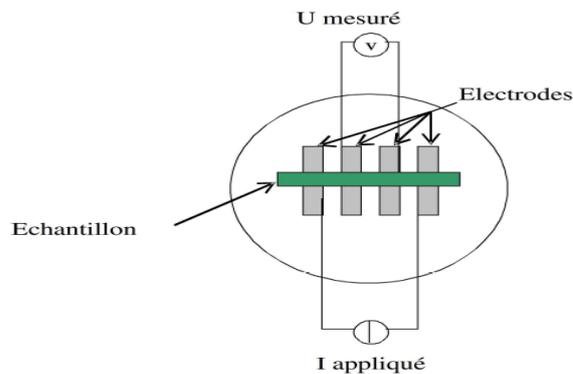


Figure II.11. Schéma représentatif de la technique 4 pointes

Dans le dispositif de mesures que nous avons conçu et mis au point, la mesure de la résistivité est effectuée suivant la méthode dite « des quatre pointes en ligne »[20-21]. Le principe est le suivant : quatre pointes alignées sont mises en contact avec la surface de l'échantillon à analyser, un courant I est injecté entre les pointes des deux extrémités et une tension V est mesurée grâce aux deux autres pointes. Le rapport V/I est alors directement proportionnel à R_S par la relation :

$$R_S = V/I \cdot C_F$$

Où C_F est un facteur de correction qui dépend de la taille de l'échantillon par rapport à l'espacement entre les pointes [22]. Lorsque la taille de l'échantillon que l'on mesure est très supérieure à l'espacement entre les pointes, on a « $C_F = \pi / \ln 2 = 4,53$ » [22]. La méthode 4 pointes ou méthode de Van der Pauw est utilisable pour mesurer la résistivité d'une couche mince. Il faut placer les 4 pointes près des bords de la couche à caractériser.

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

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G. L. Mcnaughton, C. L. Mortimer. In IRS; Physical Chemistry Series 2 (1975) 1-44.
- [2] Centre régionale d'innovation et de traitement CRITT, Analyse Chimique, X ray Photoelectron Spectrometry, (2013).
- [3]H. Mei-rong, L. Xin-Gui, Y. Yu-Liang, W. Xue-Song, Y. Deyue. Journal of Applied Polymer Science. 81 (2001) 1838-1847.
- [4] N. Gospodinova, L. Terlemezyan, Prog. Polym. Sci. 23, 1443 (1998)
- [5] I. Toumi, A. Benyoucef, A. Yahiaoui, C. Quijada, E. Morallon, J. Alloy. Compd. 551, 212 (2013)
- [6]I. Radja, H. Djelad, E. Morallon, A. Benyoucef (2015) Characterization and electrochemical properties of conducting nanocomposites synthesized from p-anisidine and aniline with titanium carbide by chemical oxidative method. Synthetic Metals. 202:25-32.
- [7]Y.H. Kim, C. Foster, J. Chiang, A.J. Heeger (1988) Photoinduced localized charged excitations in polyaniline Synthetic Metals. 25:49-59.
- [8]M.K. Rasha (2011) Synthesis characterization, magnetic and electrical properties of the novel conductive and magnetic polyaniline/MgFe₂O₄ nanocomposite having the core-shell structure. Journal of Alloys and Compounds. 509:9849-9857.
- [9] R. M. Sil Verstein, G. C. Basler, T.C. Morill, Identification spectrométrique de composés organique, Editeur WILEY & SONS 1991.
- [10] T. HAURE, thèse de doctorat, Université de LIMOGES, (2003).
- [11] J. W. Jeffry, Method In X-R Cristallography Et Radiographie 2000 PIII.
- [12] S. Lalitha, S.Zh. Karazhanov, P. Ravindran, S. Senthilarasu, R. Sathyamoorthy, J. Janabergenov, Physica B 387 (2007) 227-238
- [13] M. D. Shirk and P. A. Molian: Journal of Laser Applications 10: 18-28 (1998).

[14] Um5a_fsr/ Filière SMC/ S4/ Module 14/ Cours de Spectroscopie/ Chapitre III/

F.GUEDIRA

[16]. J. BESSON et J. GUITTON; «Manipulation d'Electrochimie». Edit. Masson. (1975).

[17]. P. DELAHAY; J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 1953.

[18]. R. NICHOLSON, I. SCHAIN; J. Anal. Chem. 36 (1964) 706.

[19] L. Baouni., Thèse de magister en physique. Université de Mentouri Constantine, (2009).

[20] L. B.VALDES, Proc. IRE 42 420, (1954).

[21] LAPLUME, J., Onde Electrique, 35, (1955).

[22] W. E. Beadle, J.C.C. Tsai, and R.D. Plummer, Quick Reference Manual for Silico.

Chapitre III

Synthèse et caractérisations des nanocomposites à base des trois isomères de chloroaniline et l'aniline avec Al_2O_3



Introduction

L'alumine est un matériau utilisé dans des domaines très variés à cause de sa bonne tenue mécanique à haute température, sa dureté élevée, sa grande résistivité électrique, son excellente résistance à l'usure [1, 2], sa grande surface spécifique, sa grande capacité d'adsorption et son inertie chimique importante. L'oxyde d'aluminium est employé dans de nombreux domaines industriels [3], il est couramment utilisé en tant que catalyseur, support de catalyseur, un filtre et une charge pour améliorer les propriétés des polymères [4, 5].

Dans ce chapitre nous avons procédé aux synthèses des nanocomposites en utilisant l'oxyde d'aluminium comme renfort, les nanocomposites: poly(aniline et/ou 2-chloroaniline)/Al₂O₃, poly(aniline et/ou 3-chloroaniline)/Al₂O₃, poly(aniline et/ou 4-chloroaniline)/Al₂O₃ et les polymères purs: poly(aniline et/ou 2-chloroaniline), poly(aniline et/ou 3-chloroaniline) et la poly(aniline et/ou 4-chloroaniline)/Al₂O₃ sont synthétisés selon le protocole opératoire mentionné précédemment (voir Chapitre II).

Nous avons ensuite caractérisé les produits de synthèses par Diffraction des RX, Spectroscopies IR et UV/Visible, analyse thermogravimétrique (ATG), spectroscopie de photoluminescence de rayons X (XPS) et une étude des propriétés électrochimiques par le voltamétrie cyclique. Les mesures de la conductivité électrique ont été obtenues par la méthode des quatre pointes.

La méthode de synthèse des nanocomposites polymère/Al₂O₃ est effectuée à température ambiante avec un rapport de fraction molaire de monomère : oxydant égale à 1 [6]. Les conditions des produits synthétisés dans cette partie sont présentées dans le tableau suivant.

Tableaux III.1 : Conditions des réactions pour les synthèses des nanocomposites polymère/Al₂O₃

Condition Produit	Température (°C)	Rapport molaire Oxydant : Monomère	Dopant	Temps de Réaction (h)	Masse du renfort(g)
Polymère/Al ₂ O ₃	5°C durant les 3 ^h premiers de réaction	1:1	HCl	24	0,5

III.1. CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES (POLYMERE/Al₂O₃)**III.1.1. Caractérisation des nanocomposites à base d'aniline et/ou 2-chloroaniline****III.1.1.1. Détermination du rendement massique**

Les résultats de rendement sont des valeurs compris entre (64-80,66 %) où Le rendement le plus important correspond au PANI/Al₂O₃, cependant le rendement le plus bas est celui de poly(2ClAni)/Al₂O₃.

Les rendements totaux de ces synthèses sont présentés dans le tableau III.2.

D'après ces résultats, la PANI est plus réactif que la poly(2ClAni). On remarque que la présence de la polyaniline dans les nanocomposites augmente le rendement.

Tableau III.2. : Rendements des nanocomposites synthétisés à base d'aniline et/ou 2-Chloroaniline

Produits	Rendement (%)
PANI/Al ₂ O ₃	80,66
poly(2ClAni)/Al ₂ O ₃	64
poly(2ClAni-co-Ani)/Al ₂ O ₃	75,20

III.1.1.2. Caractérisations par Spectroscopie IR

La figure III.1 montre Les spectres infrarouges des nanocomposites : le poly(2ClAni)/Al₂O₃, PANI/Al₂O₃, poly(2ClAni-co-Ani)/Al₂O₃, les nanoparticules d'Al₂O₃ et la poly(2ClAni) pur qui ont été enregistrés sur un spectromètre ALPHA BRUKER .

Les bandes caractéristiques de poly (2ClAni) pur ont été attribuées comme suit : le pic observé autour de 3231 cm⁻¹ est attribué au vibration d'élongation de la liaison N-H [7], les deux bandes intenses à 1563 cm⁻¹ et 1495 cm⁻¹ sont associées respectivement aux vibrations des liaisons (C=N) des cycles quinoïdes et (C-N) des cycles benzoides [7, 8], ces deux bandes donnent des informations qualitatives sur le degré d'oxydation de polymère. Le pic autour de 1297 correspond au vibration d'élongation (C-N) du polymère. Celle qui apparaît vers 1174 cm⁻¹ est due à des espèces chargées (B-N⁺H-B/Q = N⁺H-B) présente dans la structure de sel émeraldine [8] formé lors de la protonation de poly(2ClAni). Cette bande confirme la protonation de l'émeraldine. La bande qui apparaît à 815 cm⁻¹ représente les vibrations des déformations hors du plan des liaisons C-H des cycles aromatiques 1,2,3-trisubstitué [9]. Le pic à 615 cm⁻¹ correspond à l'atome de chlore fixé au noyau phényle [9]. Tous les pics au-dessus confirment la formation de poly(2-ClAni).

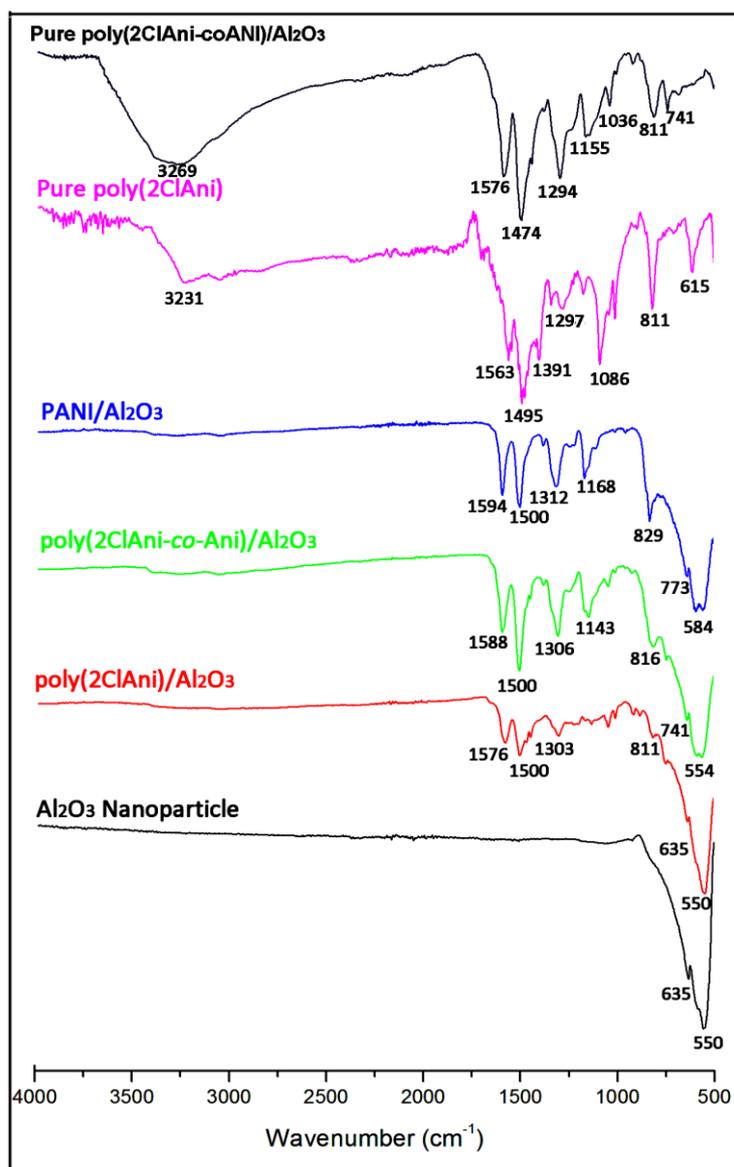


Figure III.1: Spectres FT-IR d'Al₂O₃, de poly(2ClAni) puret des nanocomposites

Poly(2ClAni)/Al₂O₃; poly(2ClAni-co-Ani)/Al₂O₃ et PANI/Al₂O₃.

Le rapport de l'aire du pic benzoïde et quinoïde est de 1: 3 ce qui indique la formation de la structure émeraldine sel[10].

Dans le cas de poly(2ClAni-co-ANI), ces bandes sont observés encore une fois, les positions des pics sont illustrés sur le tableau III.3.

Le spectre IR d'Al₂O₃ est représenté par deux bandes claires situées dans la région 550-635 cm⁻¹ qui correspondent aux octaèdres d'AlO₆ condensé qui constituent les unités de

construction de la structure d'alumine. Ces bandes sont considérées comme une empreinte digitale de ce matériau [11].

Tableau III.3. Les pics caractéristiques IR des : poly(2ClAni)/Al₂O₃, PANI/Al₂O₃, poly(2ClAni-co-Ani)/Al₂O₃, les nanoparticules de Al₂O₃ et le poly(2ClAni).

Attribution	Nombre d'onde					
	Al ₂ O ₃	poly(2ClAni)	poly(2ClAni-co-ANI)	poly(2ClAni)/Al ₂ O ₃	poly(2ClAni-co-ANI)/Al ₂ O ₃	PANI/Al ₂ O ₃
Etirement de liaison -CH	//	1086	1036	1048	1042	1060
Vibration d'élongation des cycles quinoides	//	1563	1576	1576	1588	1594
Vibration d'élongation des cycles benzoides	//	1495	1474	1500	1500	1500
B-N ⁺ H-B/Q=N ⁺ H-B	//	1174	1155	//	1143	1168
C-Cl	//	615	741	748	741	773
-C-N	//	1297	1294	1303	1306	1312
1,2,3-trisubstitué	//	815	811	811	816	829
octaèdres d'AlO ₆	550	//	//	547	554	584

La présence des bandes d'Al₂O₃ dans les spectres infrarouges des nanocomposites (le poly(2ClAni)/Al₂O₃ et le poly(2ClAni-co-ANI)/Al₂O₃) confirme l'incorporation des nanoparticules d'Al₂O₃ dans la matrice polymère. les pics de faible intensité situés à 1174 cm⁻¹ et 1155 cm⁻¹ qui sont dues à des espèces chargées (B-N⁺H-B/Q=N⁺H-B) montrent que les matrices polymères des nanocomposites (poly(2ClAni)/Al₂O₃ et poly(2ClAni-co-ANI)/Al₂O₃) sont dans la forme émeraude base. Pour tous les hybrides (polymère/Al₂O₃) les bandes caractéristiques de N-H et des anneaux benzéniques et quinoniques sont décalées. Ces résultats confirment une forte interaction des nanoparticules d'Al₂O₃ avec les chaînes

polymères, ce qui affecte leurs modes de vibration et, par conséquent, leurs propriétés structurelles et physico-chimiques.

Les pics caractéristiques IR de tous les échantillons sont présentés dans le tableau III.3.

III.1.1.3. Caractérisation par diffraction des rayons X

D'après la figure III.2. qui montre les diffractogrammes de rayons X des hybrides (poly(2ClAni)/Al₂O₃, poly(2ClAni-co-Ani)/Al₂O₃ et PANI/Al₂O₃) et le poly(2ClAni), six pics apparaissent à $2\theta = 25,55^\circ$, $35,14^\circ$, $37,74^\circ$, $43,38^\circ$, $52,51^\circ$ et $57,53^\circ$ montrant la nature cristalline des hybrides qui sont en bon accord avec le profil standard d'Al₂O₃, correspondant aux plans cristallins (012), (104), (110), (113), (024) et (116), respectivement (carte JCPDS n° : 87-0245).

Après la polymérisation, certaines modifications ont été observées sur les spectres de ces hybrides à des angles bas, avec l'apparition d'un large pic entre 10 et 30° (figure III.2-b). Ces larges pics sont caractéristiques des structures amorphes, de sorte qu'ils sont attribués à la présence de polymère, ce qui confirme la formation des nanocomposites (polymère/Al₂O₃) par polymérisation in situ [12].

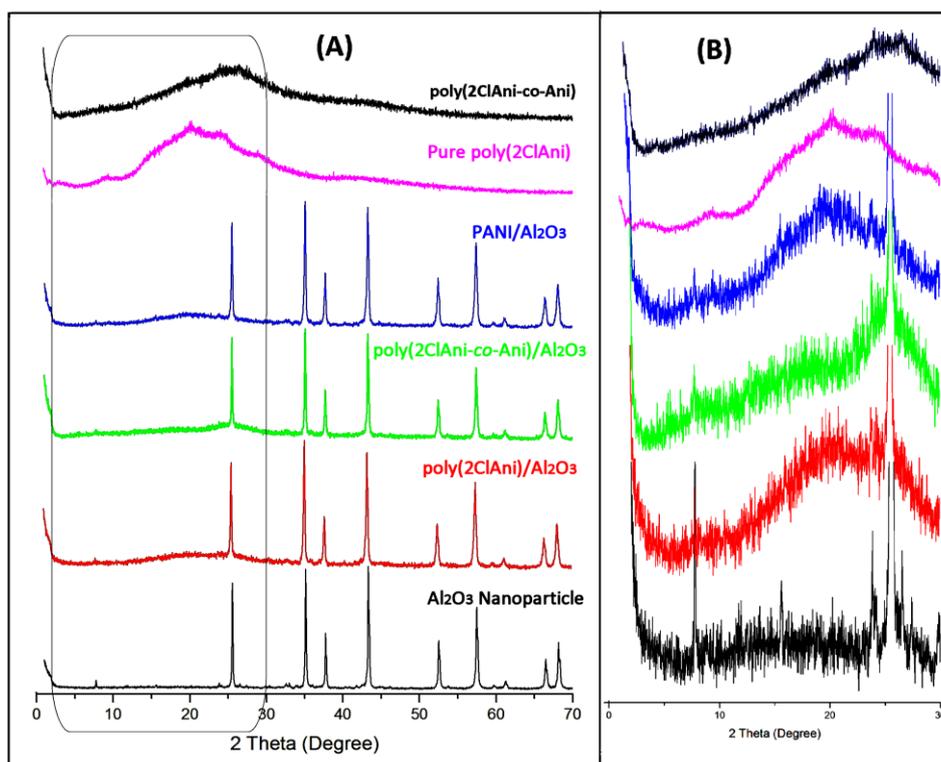


Figure III.2. : Spectres DRX d' Al_2O_3 , *poly(2ClAni)* pur, et des nanocomposites *poly(2ClAni)/Al₂O₃*; *poly(2ClAni-co-Ani)/Al₂O₃* et *PANI/Al₂O₃*. (A) Résultats expérimentaux entre 2-70 (2θ), (B) zoom-inséré pour les angles 2-30 (2θ).

III.1.1.4. La conductivité électrique

La conductivité électrique des nanocomposites : le *poly(2ClAni)/Al₂O₃*, *PANI/Al₂O₃*, *poly(2ClAni-co-Ani)/Al₂O₃* et le *poly(2ClAni)* pur a été trouvée entre 14.8×10^{-2} et 2.52×10^{-3} $S \cdot cm^{-1}$ (Tableau III.4). Seanor et al [13], observent que la conductivité des matériaux semi-conducteurs est comprise entre 10^{-7} - 10^2 $S \cdot cm^{-1}$ et la conductivité de la plupart des polymères conducteurs dopés se situent à peu près dans cette région [14]. L'ajout des nanoparticules Al_2O_3 dans les différentes matrices de polymères provoque une diminution de la conductivité par rapport aux polymères purs. Ce résultat est prévu, parce que l'alumine est un matériau non conducteur. Les Polymères comme (la *poly(2ClAni)*, la *poly(2ClAni-co-Ani)* et la *PANI* ont un système conjugué qui facilitent le transport des électrons. dans ce sens, la diminution de la

conductivité des nanocomposites montre que la présence des nanoparticules d'Al₂O₃ a gêné le transport d'électrons dans le chemin des chaînes moléculaires de polymères qui a probablement conduit à la réduction de la longueur de conjugaison de polymères, ces résultats montrent une forte interaction entre les chaînes de polymères et les nanoparticules d'Al₂O₃.

Tableau III.4. Les valeurs de la conductivité électrique des nanocomposites poly(2ClAni)/Al₂O₃, poly(2ClAni-co-Ani)/Al₂O₃, PANI/Al₂O₃ et les polymères purs poly(2ClAni), PANI et poly(2ClAni-co-Ani).

Echantillons	PANI	poly(2ClAni)	poly(2ClAni-co-ANI)	poly(2ClAni)/Al ₂ O ₃	poly(2ClAni-co-ANI)/Al ₂ O ₃	PANI/Al ₂ O ₃
Conductivité (S.cm ⁻¹)x10 ⁻²	14.8	3.89	8.22	0.252	0.637	9.21

III.1.1.5. Propriétés électrochimiques

Les analyses de la voltamétrie cyclique ont été effectuées pour tester l'électroactivité des polymères. La figure III.3 montre les voltammogrammes de poly(2ClAni) pur et des nanocomposites poly(2ClAni)/Al₂O₃, poly(2ClAni-co-Ani)/Al₂O₃, et le PANI/Al₂O₃ dopés par HClO₄ (1M) à un taux d'analyse de 50 mV.S⁻¹. En général, tous les matériaux présentent une bonne réponse voltamétrique. En particulier, les procédés d'oxydo-réduction observés qui sont liés aux dérivés de la PANI et qui indique que la polymérisation sur les nanoparticules Al₂O₃ produit des polymères électroactifs. Une telle bonne réponse électrochimique est en accord avec les conductivités élevées présentées par les nanocomposites (tableau III.4). Ceci est un résultat très intéressant, car il démontre qu'un matériau non conducteur comme l'Al₂O₃ peut être intégrée avec succès dans un polymère conducteur par une interaction efficace avec ce polymère.

L'addition de 2ClAni en polymère montre un décalage de pics des processus redox associés à la PANI, Ces processus redox sont moins définis. Peut être l'augmentation de la teneur de 2ClAni dans le polymère a entraîné une couche plus épaisse de polymère sur les nanoparticules d'Al₂O₃. Par conséquent, il était prévu qu'une telle couche de polymère épaisse ne pourrait pas doter une surface efficace ou une structure de pores appropriée pour le transfert de charge facile et le transport des ions.

Dans le cas de PANI/Al₂O₃, deux processus d'oxydo-réduction séparés sont observés. Le premier apparaît sous forme d'un pic séparé à 0,59/0.31V, avec une différence d'énergie de potentiel (ΔE_p) près de 280mV ; le second processus est observé à 0,94/0.67V qui donne une valeur de ΔE_p est égal à 270mV.

Le premier processus redox due à l'oxydation de la forme leucoéméraldine à l'éméraldine et le second due à l'oxydation de l'éméraldine à la forme pernigraniline [15, 16]. Avec la présence de 2ClAni, on observe un seul pic d'oxydo-réduction, En général, tous les échantillons ont une bonne réponse électrochimique ; les processus redox observés indiquent que la polymérisation sur les nanoparticules Al₂O₃ produit des polymères électroactifs.

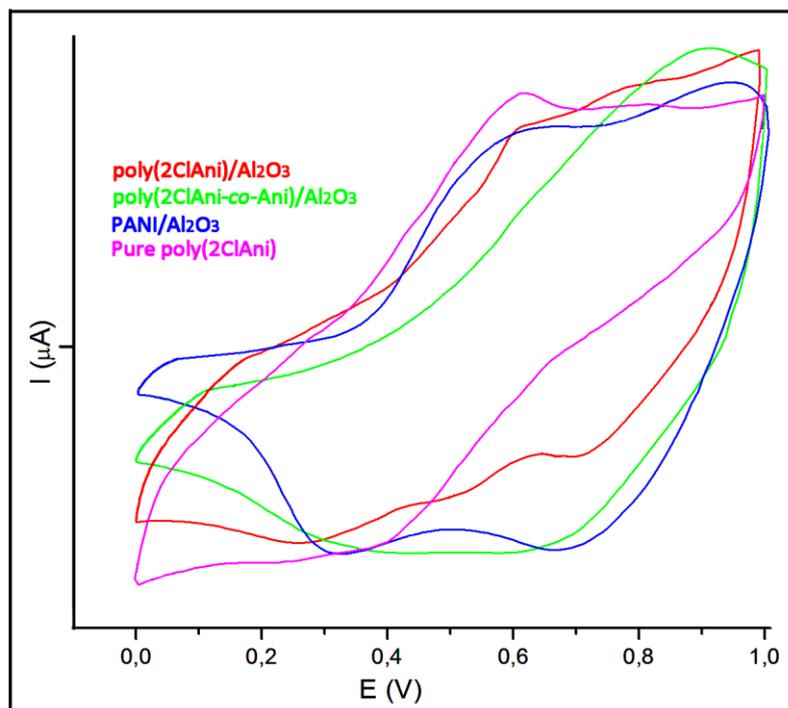


Figure III.3 : Réponses électrochimiques des nanocomposites $poly(2ClAni)/Al_2O_3$, $poly(2ClAni-co-Ani)/Al_2O_3$, $PANI/Al_2O_3$ et le polymère pur $poly(2ClAni)$, Dans une solution de $HClO_4$ (1M) à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

III.1.1.6. Analyse par spectroscopie UV-visible

Les spectres UV-visible de $PANI/Al_2O_3$, $poly(2ClAni)/Al_2O_3$, $poly(2ClAni-co-Ani)/Al_2O_3$ et les nanoparticules Al_2O_3 sont présentés dans la figure III.4.

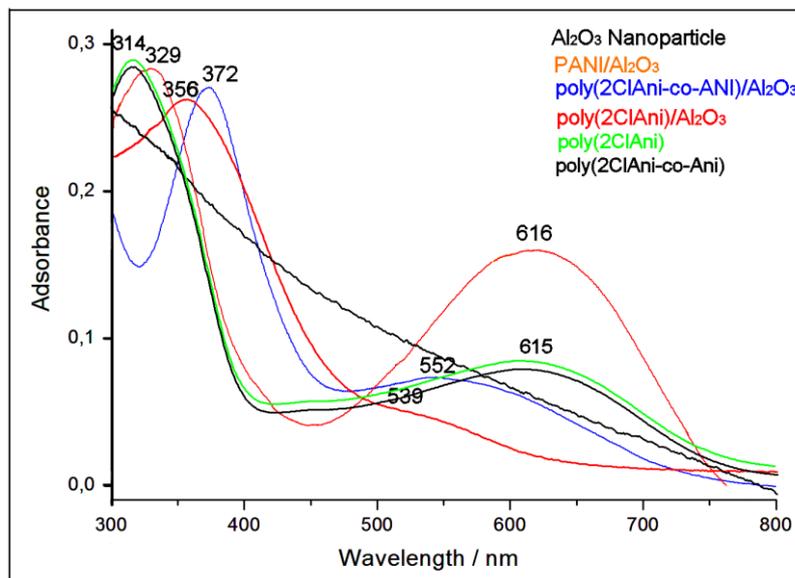


Figure III.4 : Spectres UV-vis des nanocomposites $poly(2ClAni)/Al_2O_3$, $PANI/Al_2O_3$, $poly(2ClAni-co-Ani)/Al_2O_3$ et le polymère pur $poly(2ClAni)$.

Plusieurs bandes d'absorption ont été observées, la première entre 314 et 372 nm est assignée à la transition $\pi-\pi^*$ qui est liée à la conjugaison étendue entre les anneaux adjacents dans la chaîne polymère. Considérant que les polymères étudiés sont moins conjugués par rapport à la PANI, il est raisonnable que cette bande se produise à une longueur d'onde inférieure (pour la PANI apparaît à 326 nm) [7, 17]. La deuxième bande entre 539 et 616 nm, dans la zone visible, est affectée à la transition de l'exciton de la quinone, qui est liée au saut électronique intra et interchaîne [18, 19]. Le maximum de cette bande dépend de l'oxydation du polymère, et montre également un changement hypsochromique de 630 nm (dans le cas de la PANI [19]) à 615 nm pour la $poly(2ClAni)$ et la $poly(2ClAni-co-Ani)$. Cet effet peut être dû au gêne stérique de chlore dans la structure PANI qui perturbe la coplanarité du système π évitant le saut d'électrons, ce qui diminue la conductivité. Enfin, l'intensité de cette seconde bande diminue dans les nanocomposites par rapport aux polymères et est déplacée vers une longueur d'onde inférieure, ce résultat est en accord avec la diminution de la conductivité des nanocomposites.

III.1.1.7. Analyse thermique (ATG)

La stabilité thermique des différents matériaux a été évaluée par thermogravimétrie.

L'incorporation de renfort dans la matrice polymère est utilisée pour améliorer la stabilité thermique des nanocomposites car le renfort joue le rôle d'une barrière évitant la pénétration d'oxygène au sein du polymère et évitant la diffusion des produits volatils générés durant leur formation hors des nanocomposites. La figure III.5 montre les courbes ATG de poly(2ClAni) pur, PANI/ Al_2O_3 , poly(2ClAni)/ Al_2O_3 et de poly(2ClAni-co-Ani)/ Al_2O_3 .

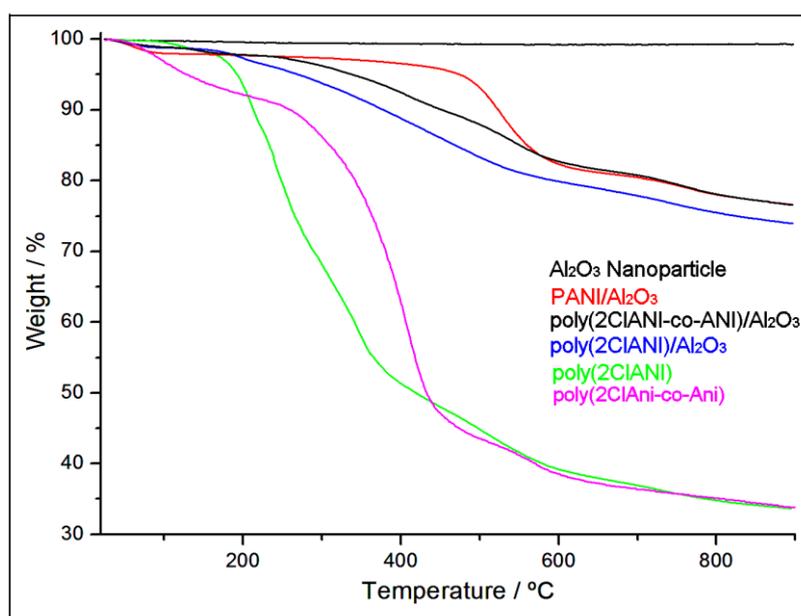


Figure III.5: Analyse thermique (ATG) des nanoparticules d' Al_2O_3 , des polymères purs PANI et poly(2ClAni) et des nanocomposites poly(2ClAni)/ Al_2O_3 , poly(2ClAni-co-Ani)/ Al_2O_3 et PANI/ Al_2O_3 . Obtenus dans une atmosphère d'azote à une vitesse de chauffage $10^\circ C/min$.

La courbe des nanoparticules d' Al_2O_3 purs montre seulement une légère perte de poids se produisant au-dessous de $400^\circ C$ qui est attribuée à l'élimination de l'eau, l'éthanol et déshydroxylation partielle des nanoparticules d' Al_2O_3 [20]. L'influence des nanoparticules inorganiques sur la stabilité thermique des nanocomposites polymère/ Al_2O_3 est très

compliqué; qui est liée à de nombreux facteurs; tel que le procédé de synthèse, type de nanoparticules inorganiques, structure de matériaux composites, l'interaction entre les deux composants et ainsi de suite [21].

À des températures inférieures à 130°C, la poly(2ClAni) présente une perte de masse de 1,4% en poids, attribuée à la perte d'eau absorbée par le polymère [22]. Dans la gamme de température de 130-210°C, la poly(2ClAni) perd environ 3,1% de son poids. Une perte de masse totale de 54,5% était remarqué dans la zone 210-550°C.

La poly(2ClAni-co-Ani) présente trois régions de température de processus de perte de masse. La première perte de masse est observée pour une température inférieure à 120°C (environ 4,5%) qui est attribuée à la perte des molécules d'eau, et la deuxième trouvée sous 240°C (environ 9,2%) est expliquée par l'élimination d'acide dopant. Au-delà de 240°C, la décomposition se trouve au maximum à 560°C et la perte de poids observée est d'environ 59,6% en poids.

La courbe d'ATG de nanocomposite: poly(2ClAni)/Al₂O₃ montre également des pertes de masse entre 25°C et 110°C qui sont dues au départ de l'eau à partir des deux surfaces, l'Al₂O₃ et la matrice polymère; une deuxième perte de masse forte est observée dans la gamme 100-450°C. Si on compare le nanocomposite poly(2ClAni)/Al₂O₃ avec le poly(2ClAni) pur, on peut voir que l'incorporation de nanoparticules Al₂O₃ se traduit par une perte de masse plus faible.

L'ATG de la PANI pur montre un profil en escalier, une première perte de masse observée au-dessous de 100°C est liée à l'évaporation des molécules d'eau hygroscopique et l'humidité présente dans la PANI. La deuxième perte de masse observée entre 230 et 430°C, est associée à la déprotonation de la PANI et l'élimination du dopant à partir des chaînes de

polymère [23]. Alors que la troisième perte qui se produit à partir de 430°C à 640°C est due à la décomposition des chaînes de la PANI elles-mêmes.

Le thermogramme ATG de nanocomposite PANI/Al₂O₃ montre trois pertes de masse. Le premier palier entre 80°C et 150°C, correspondant à l'évaporation de l'eau provenant de l'alumine et de la matrice polymère et représente environ 2,2% du poids initial du produit. La deuxième perte de masse se produit dans la gamme de température allant de 150°C à 500°C, ce qui est dû au dédopage de la chaîne polymère et enfin la dégradation et la décomposition de la phase organique et la perte de masse totale d'environ 23,07 % est observée jusqu'à 760°C. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Yongjun He [24], qui ont constaté que les nanoparticules d'Al₂O₃ peuvent améliorer la stabilité thermique de PANI dans une certaine mesure. Toutefois, Senthilkumar et al. [25] ont observé que la stabilité thermique de PANI a été relativement renforcée par la formation des nanocomposites avec NiFe₂O₄. Il semble que l'influence des nanoparticules inorganiques sur la stabilité thermique des nanocomposites à matrice PANI est très complexe et son mécanisme restant à traiter.

D'autre part, l'ATG de poly(2ClAni)/Al₂O₃ présente une perte de masse d'environ 3,94% observée entre 208 et 305°C, qui pourrait correspondre au dédopage de la chaîne polymère. Après 640°C, une autre perte de masse de 18,17% est observée en raison de la dégradation complète et la décomposition thermique de poly(2ClAni), et la troisième région (22,42% de perte de masse totale) est observée jusqu'à 800 °C.

Il est à noter que dans les nanocomposites polymère/Al₂O₃, l'oxyde d'aluminium (Al₂O₃) est très stable thermiquement, la perte de masse totale de polymère/Al₂O₃ diminue avec la diminution de fraction molaire en polymère pur dans les mélange réactionnels. Les courbes ATG confirment que les nanocomposites sont plus stables que les polymères purs.

Les résultats ATG étaient en bon accord avec ceux de FTIR. Il pourrait donc conclure que la synthèse de tous les échantillons de nanocomposites a réussi.

III.1.1.8. Microscopie électronique à transmission (MET)

La figure III.6 montre les images MET des nanoparticules (Al₂O₃ purs) et des nanocomposites (poly(2ClAni)/Al₂O₃, poly(2ClAni-co-Ani)/Al₂O₃ et PANI/Al₂O₃)

Les nanoparticules d'Al₂O₃ ont une morphologie presque sphérique et la dispersion uniforme des particules est observée à partir de l'image MET des nanoparticules Al₂O₃ (Figure III.6 (a)) [26]. En outre la Figure III.6 (b-d) représente les images MET des nanocomposites polymère/Al₂O₃ préparés par le procédé de polymérisation oxydative in situ. On a constaté à partir des images de MET des nanocomposites que les nanoparticules d'Al₂O₃ sont finement dispersés dans la matrice polymère. Cela est due à l'agitation au cours de la polymérisation conduisant à la formation de nanocomposites polymères/Al₂O₃ finement dispersés [27]. En outre la taille des particules des nanocomposites observée est inférieure à 100 nm.

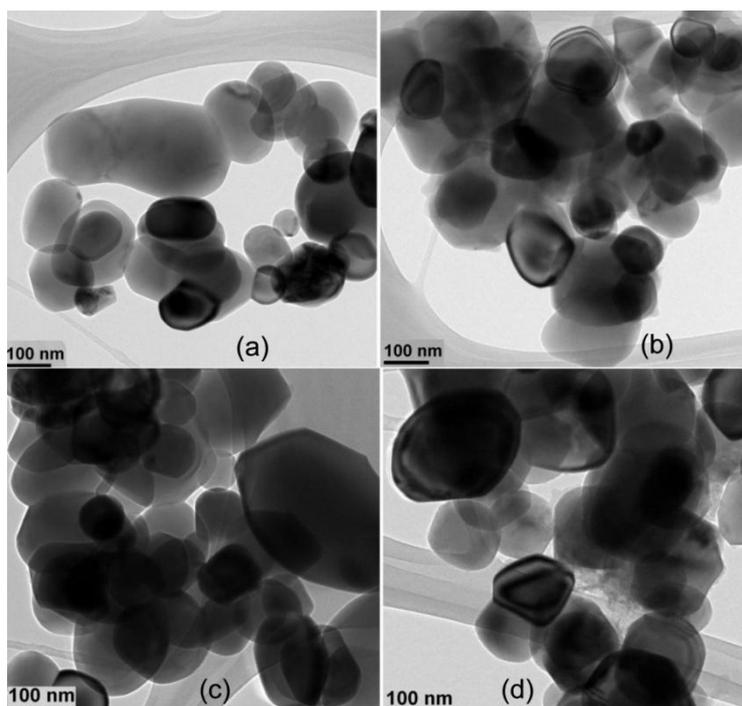


Figure III.6. Les images MET de (a) les nanoparticules d' Al_2O_3 et des nanocomposites: (b) $poly(2ClAni)/Al_2O_3$, (c) $poly(2ClAni-co-Ani)/Al_2O_3$, et (d) $PANI/Al_2O_3$.

III.1.1.9. Analyse par spectroscopie photoélectronique X (XPS)

Le spectre XPS de $PANI/Al_2O_3$ montre un pic central à 284,81eV sachant que la décomposition du pic de haute résolution du Cls donne 5 types d'environnement qui couvrant la gamme de 289,5 à 283eV L'évolution du pourcentage des liaisons chimiques de ces espèces en fonction de la fréquence est reportée sur la figure III.7.

Un pic fort à 284,61eV représente le carbone (C) de l'anneau benzénique dans lequel une combinaison de protonation des imines et amines des sites sont formées par des processus de réorganisation [28]. Un pic fort à 284,61eV représente le carbone (C) de l'anneau benzénique dans lequel une combinaison de protonation des imines et amines des sites sont formées par des processus de remaniement [28]. Les trois distributions différentes à 284,61eV, 285,63eV et 287,07eV confirmer l'origine de la liaison neutre C-C/C-H de PANI, la liaison C-N et la liaison C=N (pourrait se produire en raison de l'absorption de l'humidité

sur le PANI/Al₂O₃), respectivement [29]. Les pics à 289,05eV attribue au π - π^* [30], le pic C1s est déplacé vers l'arrière, ce qui suggère que les atomes C de PANI sont en interaction avec d'autres matériaux (Al₂O₃) ou des impuretés [31]. La résolution O1s des spectres XPS (figure 2 (b)) présente un pic central à 532,83eV avec trois pics à 531,26eV, 532,72eV et 534,38eV. Le pic distinctif à des énergies de liaison de 531,26eV est attribuée à l'oxygène de Al₂O₃. L'intensité du pic élevé à 532,72eV et le pic à 534,38eV suggèrent à l'absorption de l'humidité et des impuretés d'oxygène à la surface de PANI/Al₂O₃ lors de la synthèse. La grande résolution N_{1s} des spectres XPS (figure 2 (c)) donne, un pic principal à 399,46eV et un pic avec une énergie de liaison inférieure à 398,2eV attribut à l'atome d'azote des benzénique diamine et quinoïde di-imine et l'azote de PANI respectivement. En outre, le spectre XPS de PANI/Al₂O₃ (la figure 2 (d)) présente le groupe Al2p, on observe un pic distinct à 76,12eV, correspond à l'aluminium de nanoparticules Al₂O₃. Cela suggère l'interaction et la liaison entre les nanoparticules d'Al₂O₃ et les chaines de la PANI. Ainsi, on peut conclure que les nanomatériaux Al₂O₃ et la PANI sont partiellement interagi. Dans le cas des spectres XPS du nanocomposite qui contient l'atome de chlore les valeurs d'XPS commence de 0 à 1350 eV. Le spectre XPS de poly(2ClAni)/Al₂O₃ montre la présence de C, N, O, Cl et Al.

Les résultats XPS de tous les nanocomposites préparés sont donnés dans le tableau III.5. Afin d'estimer l'anion Cl⁻ à la surface, les pics Cl2p sont équipés d'un certain nombre de doublets spin-orbite (Cl2p₁ et Cl2p₃) avec une énergie de liaison à environ 200,22 et 201,06eV pour les pics Cl2p₃. Les composantes à plus haute et à plus basse énergie de liaison peuvent être attribués aux espèces de chlore ionique et covalente (Cl⁻ et -Cl), respectivement [32].

Les espèces de chlore (Cl*) avec l'intermédiaire apparaissent à une énergie de liaison de 200,22eV. La valeur des espèces Cl* par rapport à l'espèce Cl suggère la présence d'anions chlorure dans un milieu plus favorable, probablement dues à une augmentation du nombre de

l'azote chargé positivement dans la chaîne polymérique associés à la formation de polaron et bipolaron.

Tableau III.5. : Résultats d'analyses XPS des nanocomposites polymer/Al₂O₃ [33-35]

Éléments	Énergie de liaison (eV)	Remarques
N 1s	399.48	Quinoide imine (=N-)
	401.34	Benzoide amine (-NH-)
	402.48	Atome d'azote chargés positivement
O 1s	531.21	Atome d'oxygène de l'oxyde d'aluminium
	532.32	Les eaux de surface
	533.88	L'oxygène dans les ions d'oxalate
C 1s	284.57	C-C
	285.98	C-N
	288.4	C=N
Cl 2p _{3/2}	200.38	chlore ionique et Covalent
Al 2p	74.52	pic d'ions d'aluminium

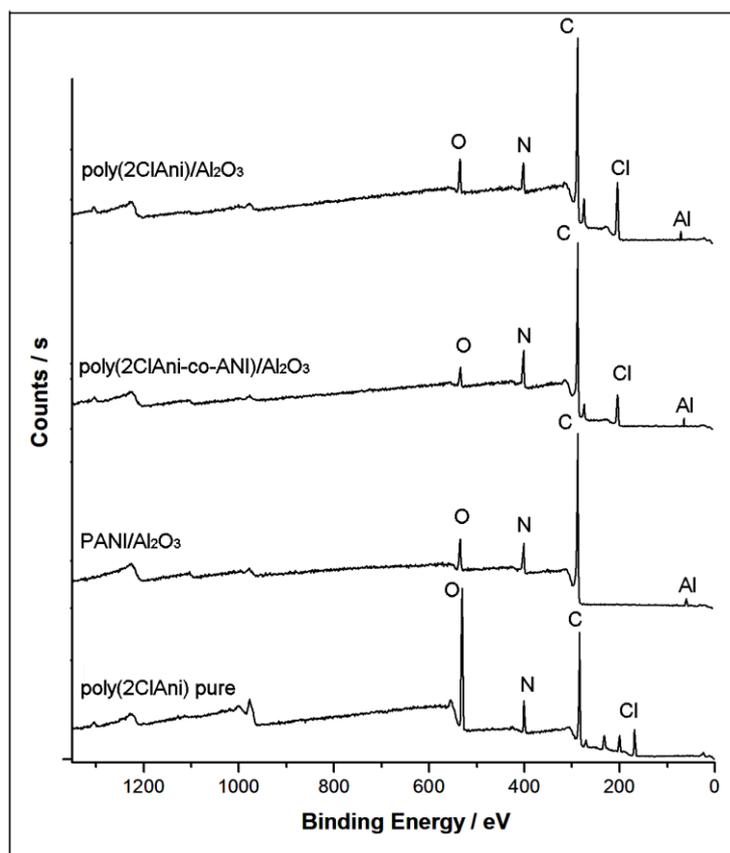


Figure III.7. : Les spectres XPS des nanocomposites $poly(2ClAni)/Al_2O_3$, $PANI/Al_2O_3$, $poly(2ClAni-co-Ani)/Al_2O_3$ et le polymère pur $poly(2ClAni)$.

III.1.1.10. Mécanisme de formation des nanocomposites (polymère/ Al_2O_3)

Etant donné que la charge de surface d' Al_2O_3 est positive dans des conditions acides, une quantité de Cl^- est adsorbée sur la surface des nanoparticules pour compenser les charges positives. Dans les mêmes conditions acides, les monomères (2-ClAni et/ou Ani) sont convertis en ions cationique d'anilinium. Ceci conduit à des interactions électrostatiques entre les anions et les ions cationiques d'anilinium adsorbés.

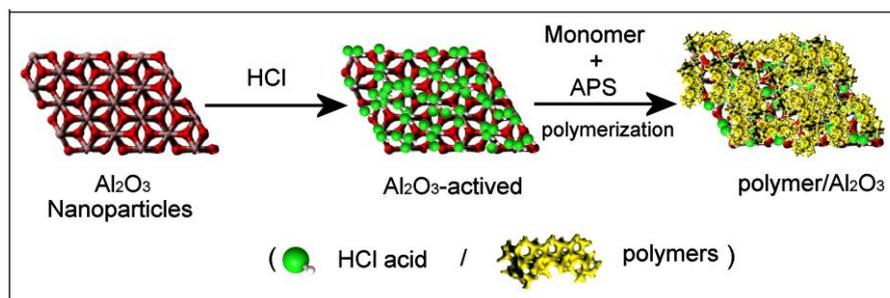


Schéma III.1. Schéma de préparation des nanocomposites polymère/Al₂O₃. [33]

III.1.2. Caractérisations des nanocomposites à base d'aniline et/ou 3-chloroaniline

III.1.2.1. Rendement massique

Lorsqu'on a remplacé la matrice poly(2ClAni) par la matrice poly(3ClAni), on constate une diminution remarquable de rendements surtout pour l'homopolymère/Al₂O₃, 35% pour le nanocomposite poly(3ClAni)/Al₂O₃ et 70,64% pour le nanocomposite poly(3ClAni-co-Ani)/Al₂O₃.

Le tableau ci-dessous présente les valeurs de rendements des réactions des nanocomposites PANI/Al₂O₃, poly(3ClAni)/Al₂O₃, et poly(3ClAni-co-Ani)/Al₂O₃.

Tableau III.6. : Rendements des nanocomposites synthétisés à base d'aniline et/ou 3-Chloroaniline

Produits	Rendement (%)
PANI/Al ₂ O ₃	80,66
poly(3ClAni)/Al ₂ O ₃	35
poly(3ClAni-co-Ani) / Al ₂ O ₃	70,64

III.1.2.2. Analyse par spectroscopie FT-IR

Les spectres FT-IR des nanoparticules d'Al₂O₃, de poly (3Clani) et des trois nanocomposites sont présentés sur la figure III.8.

Le spectre FT-IR de 3ClAni/Al₂O₃ montre la présence des bandes d'absorption, typiques de polymère, telque les deux sommets intenses à 1505,66cm⁻¹ et 1569,9 cm⁻¹,

correspondant respectivement aux vibrations de valence des liaisons (C-N) des cycles benzoïde et (C=N) des cycles quinoïde, ce dernier est moins intense que celui situé à $1505,66\text{cm}^{-1}$, ce qui indique que les unités benzoides sont majoritaire dans le nanocomposite [36, 37].

Le pic situé à 811 cm^{-1} caractérise la bande de vibration de la liaison C-H hors du plan, une bande située à 1164 cm^{-1} correspond à la vibration de la liaison C-H dans le plan (mode de N=Q=N, Q=N⁺H-B et B-N⁺H-B), tandis que les bandes à environ 1320 cm^{-1} et 1297 cm^{-1} sont associées au mode de vibration de liaison C-N.

L'apparition d'un pic plus prononcé à 547 cm^{-1} est associée à la structure d'octaèdres AlO₆ qui se trouve dans l'alumine Al₂O₃. Cela confirme la réaction entre la phase organique et la phase inorganique.

Des pics plus prononcés et intenses avec un petit décalage sont apparus avec la présence de la PANI dans le composite, cela est confirmé par les spectres *FT-IR* des nanocomposites PANI/Al₂O₃ et poly (3Clani-co-Ani)/Al₂O₃.

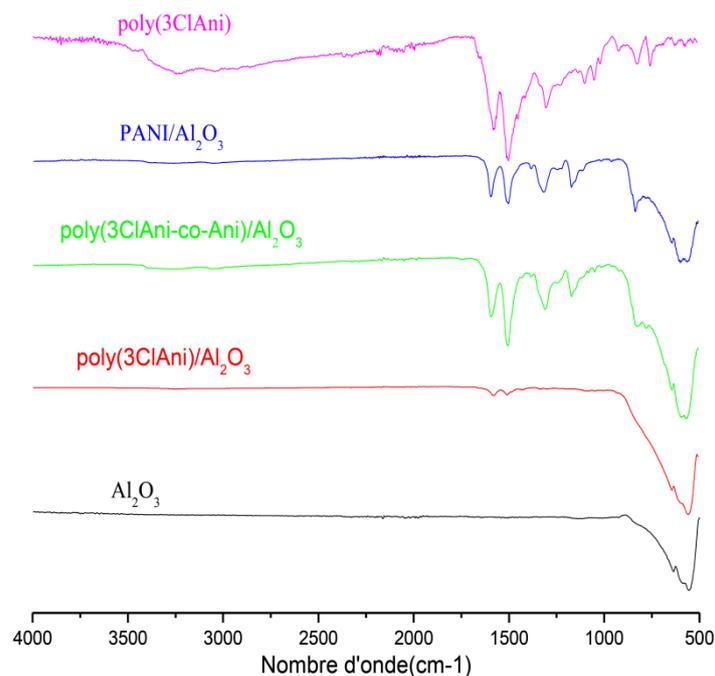


Figure III.8 : Spectres FT-IR d' Al_2O_3 , des nanocomposites et de poly(3ClAni) pure.

III.1.2.3. Caractérisation par diffraction des rayons X

Dans la figure III.9, on montre que la poly(3ClAni) présente une structure amorphe puis dimensionnelle après l'ajout des nanoparticules d' Al_2O_3 ce qui indique que les nanoparticules d' Al_2O_3 ont un effet sur la cristallinité du polymère.

On observe que tous les pics d' Al_2O_3 étaient présents dans les nanocomposites polymère/ Al_2O_3 avec l'apparition des faibles pics qui confirment la présence du polymère à $2\theta = 7,75^\circ$ pour le poly(3ClAni/ Al_2O_3), PANI/ Al_2O_3 et $7,4^\circ$ pour le poly(3ClAni-co-ANI)/ Al_2O_3 . Cela indique que la structure cristalline des nanoparticules d' Al_2O_3 n'est pas modifiée par la présence de polymère et que ces nanoparticules ont été incorporées dans la matrice polymère.

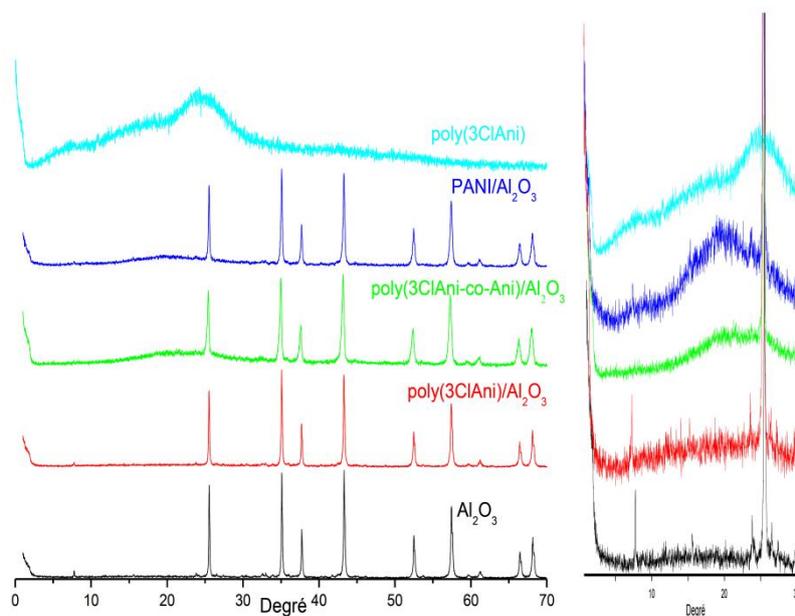


Figure III.9 : Spectres DRX d' Al_2O_3 , des nanocomposites et de poly(3ClAni) pure.

III.1.2.4. Propriétés électrochimiques

La figure suivante présente les voltammogrammes cycliques obtenus dans une solution $HClO_4$ (1M) utilisée comme électrolyte de poly(3ClAni/ Al_2O_3), PANI/ Al_2O_3 , poly(3ClAni-co-ANI)/ Al_2O_3 et poly(3ClAni) pure.

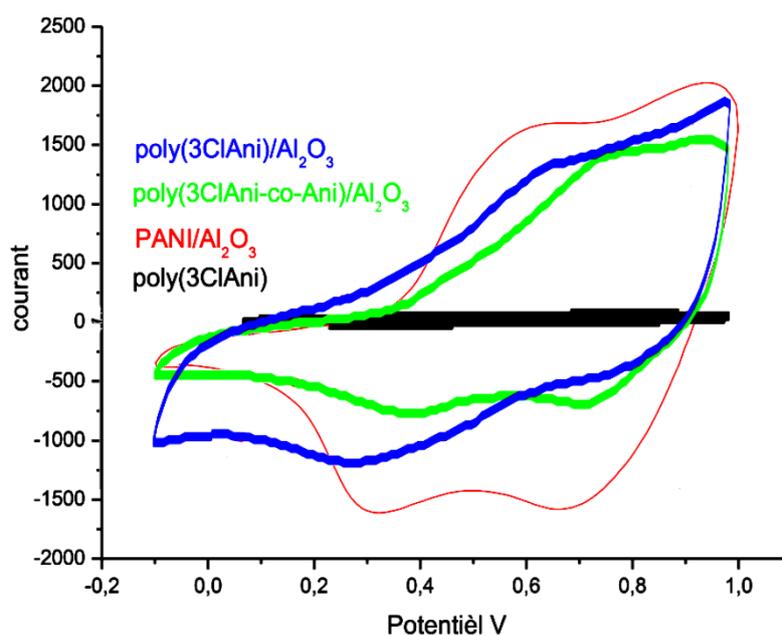


Figure III.10 : Réponses électrochimiques des nanocomposites $poly(3ClAni/Al_2O_3)$, $PANI/Al_2O_3$, $poly(3ClAni-co-Ani)/Al_2O_3$ et $poly(3ClAni)$ pure.

Les réponses électrochimiques de ces composites sont illustrées dans le tableau III.7.

Tableau III.7. : Attribution du principal potentiel Ox/Red de la voltamétrie cyclique de $poly(3ClAni/Al_2O_3)$, $PANI/Al_2O_3$, $poly(3ClAni-co-Ani)/Al_2O_3$ et $poly(3ClAni)$ pure

Produit	E_{ox1}	E_{red1}	ΔE_{p1}	E_{ox2}	E_{red2}	ΔE_{p2}
$poly(3ClAni)$	0,50	0,33	0,17	0,77	0,67	0,1
$poly(3ClAni/Al_2O_3)$	0,66	0,29	0,37	0,66	0,83	0,17
$PANI/Al_2O_3$	0,59	0,31	0,28	0,94	0,67	0,27
$poly(3ClAni-co-Ani)/Al_2O_3$	0,77	0,38	0,39	0,96	0,71	0,25

Les données ont révélé que le deuxième pic anodique associé au $poly(3ClAni/Al_2O_3)$ a disparu, Ce comportement est dû à l'apparition des deux pics d'oxydation en un seul pic (Deux pics congruent) correspond à la phase totale oxydée, où la phase intermédiaire émeraude s'est formée simultanément.[38-40]

On remarque que la présence de l'oxyde d'aluminium dans les nanocomposites a augmenté les valeurs de ΔE_p .

III.1.2.5. Analyse par spectroscopie UV-visible

Les spectres UV-visible de $poly(3ClANI)$, $poly(3ClAni-co-ANI)$ et des nanocomposites $PANI/Al_2O_3$, $poly(3ClAni)/Al_2O_3$ et $poly(3ClAni-co-ANI)/Al_2O_3$ sont illustrés sur la figure III.11.

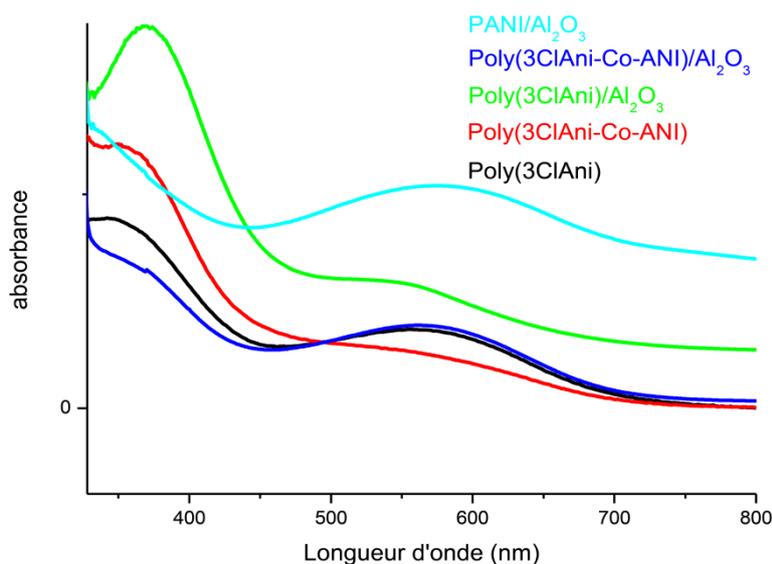


Figure III.11. : Spectres UV-vis des nanocomposites $poly(3ClAni)/Al_2O_3$, $PANI/Al_2O_3$, $poly(3ClAni-co-Ani)/Al_2O_3$ et les polymères purs $poly(3ClAni)$ et $poly(3ClAni-co-Ani)$.

L'étude de la spectrophotométrie UV-visible du $poly(3ClAni)$ a montré deux bandes d'adsorptions situées à 342 nm et 576 nm. La première bande est attribuée à la transition électronique ($\pi-\pi^*$) des électrons du système benzoïde délocalisé sur les atomes d'azote des sites amines du polymère, à la transition des électrons entre l'orbitale (HOMO) du système benzoïde et l'orbitale (LUMO) du système quinoïde. La deuxième bande qui est liée au niveau de dopage correspond à la formation de polaron- π^* des cycles quinoïdes.

Le spectre de nanocomposite $poly(3ClAni)/Al_2O_3$ présente deux bandes, la première à 369 nm correspond à la transition $\pi-\pi^*$ de système aromatique et la deuxième à 550 nm correspond à la transition $n-\pi^*$ de groupe azométhine (C=N), comme indique la figure III.11. La comparaison entre le polymère et le nanocomposite nous permet de déduire un déplacement des bandes d'absorption, la diminution de la longueur d'onde qui correspond à la transition $n-\pi^*$ de nanocomposite peut être due à la diminution de la conjugaison dans le nanocomposite par rapport au polymère.

Le tableau III.8. Montre la position des bandes de chaque matériau.

Tableau III.8. Les bandes caractéristiques de poly(3ClAni), poly(3ClAni-co-ANI) et des nanocomposites PANI/Al₂O₃, poly(3ClAni)/Al₂O₃ et poly(3ClAni-co-ANI)/Al₂O₃.

Nanocomposites	La longueur d'onde	
	Transition $\pi-\pi^*$	Transition $n-\pi^*$
poly(3ClANI)	342	576
poly(3ClAni-Co-ANI)	349	579
PANI/Al ₂ O ₃	332	586
poly(3ClAni)/Al ₂ O ₃	369	550
poly(3ClAni-co-ANI)/Al ₂ O ₃	367	573

On remarque que la présence d'aniline dans les échantillons augmente la longueur d'onde de la deuxième bande conduisant à l'augmentation de la longueur de conjugaison des chaînes polymères.

III.1.3. Caractérisations des nanocomposites à base d'aniline et/ou 4-chloroaniline

III.1.3.1. Rendement massique

Dans les conditions précédentes les rendements des réactions ont été évalués dans le tableau III.9. La comparaison de ces valeurs aux valeurs de rendements des nanocomposites synthétisés à base de 2-Chloroaniline et à base de 3-Chloroaniline montre que le rendement devient plus faible lorsqu'on utilise la matrice poly(4-Chloroaniline) que ce soit comme homopolymère 19,02 % ou copolymère avec l'aniline 61,64%.

Un écart très important a été enregistré entre le nanocomposite du PANI/Al₂O₃ et le nanocomposite du poly(4ClAni)/Al₂O₃, donc ce type de synthèse des nanocomposites a tendance à la formation des matrices homopolymère à base d'aniline que les autres matrices.

Tableau III.9. : Rendements des nanocomposites synthétisés à base d'aniline et/ou 4-Chloroaniline.

Produits	Rendement (%)
PANI/Al ₂ O ₃	80,66
poly(4ClAni)/Al ₂ O ₃	19,02
poly(4ClAni-co-Ani) / Al ₂ O ₃	61,64

III.1.3.2. Analyse FT-IR

Afin de confirmer la formation des nanocomposites, les spectres IR de nos échantillons ont été enregistrés et on les compare à ceux des homopolymères et des nanoparticules d'Al₂O₃ (Figure. III.12).

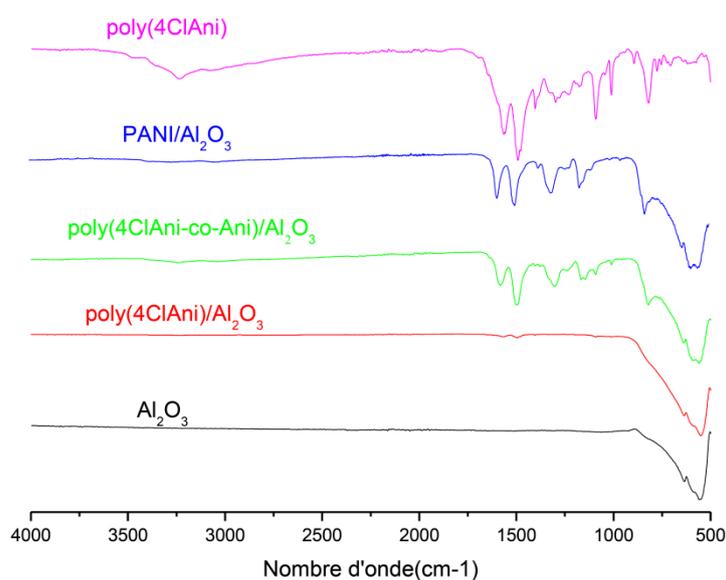


Figure III.12 : Spectres FT-IR d'Al₂O₃, des nanocomposites :poly(4ClAni-co-Ani)/Al₂O₃, poly(4ClAni)/Al₂O₃, PANI/Al₂O₃et de poly(4ClAni) pure.

Il faut noter que le spectre de poly(4ClAni)/Al₂O₃ révèle des similitudes avec le spectre des nanoparticules d'Al₂O₃ ce qui montre l'absence de plusieurs bandes du polymère on peut voir aussi deux pics très faible qui sont associés à la vibration des cycles aromatiques ce qui est due à l'adsorption d'une couche très fine de poly(4ClAni) sur la surface d'Al₂O₃. Ces résultats indiquent la formation des nanocomposites contenant de 4-chloroaniline et d'Al₂O₃.

Les principales bandes caractéristiques existantes sont données dans le Tableau III.10.

Tableau III.10. Les pics caractéristiques IR des : poly(4ClAni)/Al₂O₃, PANI/Al₂O₃, poly(4ClAni-co-Ani)/Al₂O₃, nanoparticules d'Al₂O₃ et la poly(2ClAni).

Attribution	Nombre d'onde				
	Al ₂ O ₃	poly(4ClAni)	poly(4ClAni)/Al ₂ O ₃	poly(4ClAni-co-ANI)/Al ₂ O ₃	PANI/Al ₂ O ₃
Etirement de liaison -CH	//	1085	1099	1042	1060
Vibration d'élongation des cycles quinoides	//	1566	1571	1585	1594
Vibration d'élongation des cycles benzoides	//	1497	1498	1498	1500
B-N ⁺ H-B/Q=N ⁺ H-B	//	1169	//	1157	1168
C-Cl	//	705	748	741	773
vibration de déformation de la liaison C-H hors du plan	//	818	//	823	829
octaèdres d'AlO ₆	550	//	547	547	584
vibration d'élongation de la liaison N-H	//	3237	3241	3239	3380
Vibration de deformation de la liaison C-N	//	1292	//	1305	1312

III.1.3.3. Analyse DRX

La figure III.13 montre les analyses DRX de PANI/ Al_2O_3 , poly(4ClAni)/ Al_2O_3 , poly(4ClAni-co-Ani)/ Al_2O_3 , poly(4ClAni) pure et les nanoparticules d' Al_2O_3 .

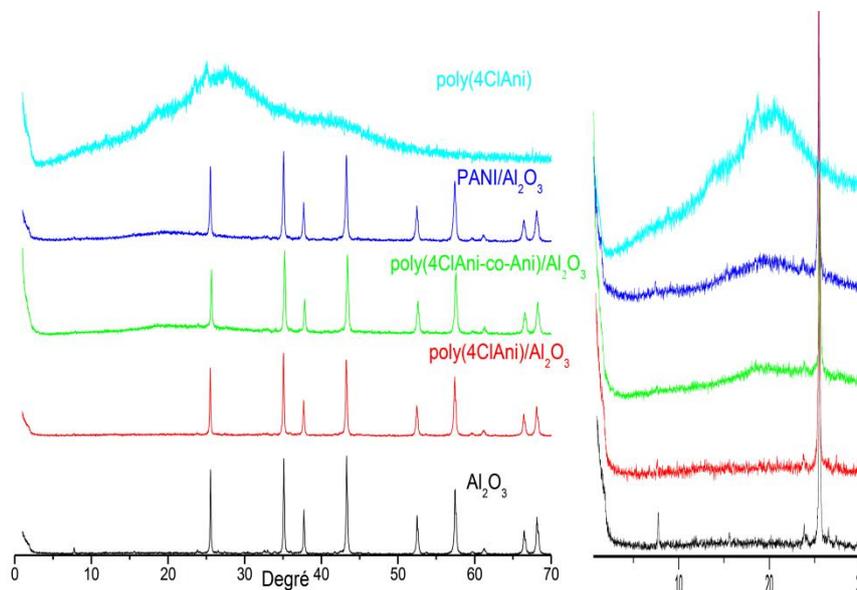


Figure III.13 : Spectres DRX d' Al_2O_3 , des nanocomposites poly(ClAni-co-Ani)/ Al_2O_3 , poly(4 ClAni)/ Al_2O_3 , PANI/ Al_2O_3 et de poly(4ClAni) pure.

Comparant les diffractogrammes de rayons X des trois nanocomposites qui sont illustrés dans la figure III.13. On observe qu'ils ont des pics sur les mêmes positions mais les intensités de ces pics sont différentes, Le poly(4ClAni-co-Ani)/ Al_2O_3 présente des pics moins intenses par contre les pics du spectre de poly(4ClAni)/ Al_2O_3 sont les plus intenses. Ces variations des intensités peuvent être dues aux dépôts de film de polymère conducteur sur la surface des oxydes d'aluminium sachant que l'épaisseur de la couche des chaînes polymères qui enrobe notre renfort est différent dans chaque nanocomposites, cela est confirmé par l'apparition d'un large pic autour de $18,89^\circ$ pour le poly(4ClAni-co-Ani)/ Al_2O_3 et $19,64^\circ$ pour le PANI/ Al_2O_3 qui peuvent être associés aux polymères.

Ainsi, l'étude de diffraction des rayons X indique que le polymère subit des interactions interfaciales avec des cristallites d'Al₂O₃ et perd sa propre morphologie par mélange avec les cristaux d'Al₂O₃.

III.1.3.4. Propriétés électrochimiques

Afin de mettre en évidence l'influence des nanoparticules d'Al₂O₃ sur le transfert de charge dans les films de polymères, une étude par voltammétrie cyclique est effectuée sur des films de poly(4ClAni)/Al₂O₃, poly(4ClAni-co-Ani)/Al₂O₃, PANI/Al₂O₃ et la poly(4ClAni), les spectres obtenus sont illustrés dans la figure III.14.

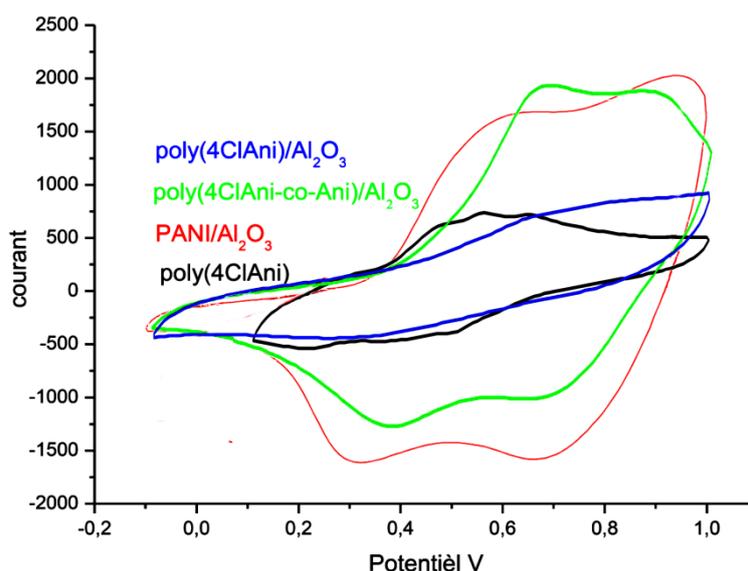


Figure III.14: Réponses électrochimiques des nanocomposites : poly(4ClAni)/Al₂O₃, PANI/Al₂O₃, poly(4ClAni-co-Ani)/Al₂O₃ et poly(4ClAni) pure.

La forme des courbes montre bien que l'incorporation des nanoparticules a modifié le processus de transfert de charge à travers la matrice polymère.

Le tableau ci-dessous montre la réponse électrochimique des polymères.

Tableau III.11. :Attribution du principal potentiel Ox/Red de la voltammétrie cyclique de poly(4ClAni/Al₂O₃), PANI/Al₂O₃, poly(4ClAni-co-Ani)/Al₂O₃

Produit	E _{ox1}	E _{red1}	ΔE _{p1}	E _{ox2}	E _{red2}	ΔE _{p2}
poly(4ClAni/Al ₂ O ₃)	0,63	0,30	0,35	/	/	/
PANI/Al ₂ O ₃	0,59	0,31	0,28	0,94	0,67	0,27
poly(4ClAni-co-Ani)/Al ₂ O ₃	0,67	0,36	0,31	0,88	0,67	0,21
poly(4ClAni-co-Ani)	0,47	0,39	0,08	0,77	0,71	0,06

Dans le cas du nanocomposite poly(4ClAni/Al₂O₃) on observe un seul processus d'oxydo-réduction qui correspond à l'oxydation de la forme leucoéméraldine à l'éméraldine. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats IR qui montrent un faible pic de quinone.

Pour lapoly (4ClAni), trois processus d'oxydo-réduction sont observés, Les trois pics anodiques sont situés vers (0.45, 0.55 et 0.61V) et les trois pics cathodiques sont situés vers (0.20, 0.36 et 0.48V) respectivement.

Les résultats exposés révèlent que les positions E_{ox} et E_{red} sont différentes ΔE_p= E_{ox} - E_{red}, sont plus importantes dans le cas des nanocomposites que ceux de polymère pur.

Les ΔE_p estimées, pour lapoly(4ClAni), sont de 125mV, 190mV et 130mV pour le premier, le deuxième et le troisième processus respectivement. En ce qui concerne les nanocomposites, les ΔE_p estimées sont de 210 à 330mV.

III.1.3.5. Analyse par spectroscopie UV-visible

Les résultats des analyses d'absorptions UV des cinq échantillons : PANI/Al₂O₃, poly(4ClAni)/Al₂O₃, poly(4ClAni-co-Ani)/Al₂O₃, poly(4ClAni) et poly(4ClAni-co-Ani) dans une solution NMP sont illustrés sur la figure III.15. Chaque spectre montre la présence des deux pics à des longueurs d'ondes différentes. Ces différences sont observées dans l'intensité ainsi que dans la position des pics.

Le nanocomposite PANI/Al₂O₃ montre la présence de deux bandes d'absorption à des longueurs d'ondes de 332 nm et 586 nm. La première bande d'absorption est attribuée à la transition $\pi-\pi^*$ des cycles benzéniques. La deuxième bande d'absorption est attribuée à la transition polaron- π^* , c'est la bande excitée ou dite la bande de transfert des charges associée à l'excitation des cycles benzoides aux cycles quinoïdes. Pour le nanocomposite poly(4ClAni)/Al₂O₃, une bande est observée pas clairement à 554 nm est assignée à la transition $n-\pi^*$ et la bande observée à environ 352 nm est associée à la transitions $\pi-\pi^*$ qui correspond à la bande de gap. Les bandes d'absorption de poly(4ClAni-co-Ani)/Al₂O₃ sont (348 et 565 nm) qui correspondent à $\pi-\pi^*$ et $n-\pi^*$ respectivement, cette différence d'intensité et de la position des pics montre que le poly(4ClAni-co-Ani)/Al₂O₃ est un mélange de deux polymères.

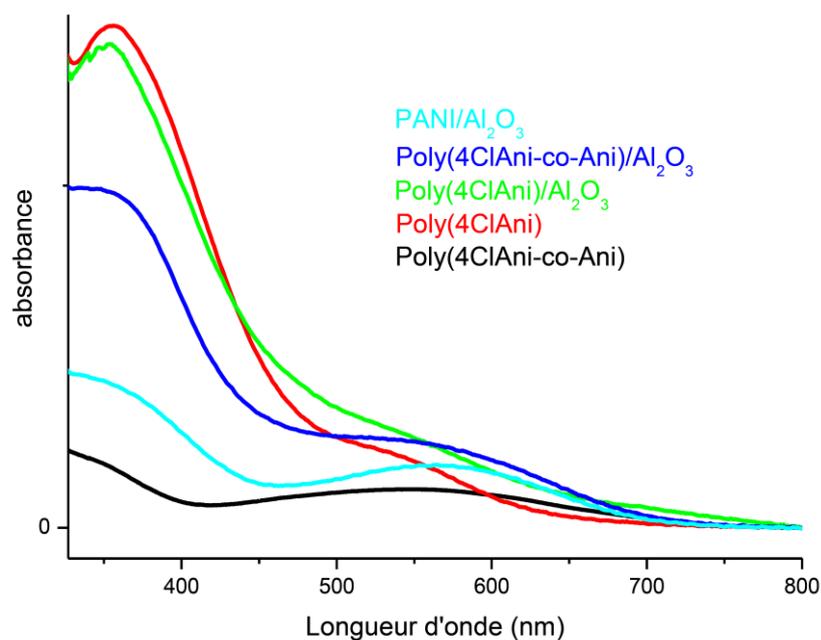


Figure III.15. : Spectres UV-vis des nanocomposites poly(4ClAni)/ Al_2O_3 , PANI/ Al_2O_3 , poly(4ClAni-co-Ani)/ Al_2O_3 et les polymères purs poly(4ClAni) et poly(4ClAni-co-Ani).

Conclusion

Des nanocomposites hybrides sont préparés par la polymérisation oxydative in situ en utilisant des monomères (2ClAni et/ou ANI), (3ClAni et/ou ANI) et (4ClAni et/ou ANI) et une charge d'Al₂O₃ en présence d'acide chlorhydrique comme dopant avec du persulfate d'ammonium comme oxydant.

Les études FT-IR ont révélé des changements sur les bandes de vibration caractéristiques des polymères, confirmant que ces derniers interagissent efficacement avec la surface des nanoparticules d'Al₂O₃.

Les analyses DRX, XPS, UV-visible et FT-IR montrent une forte interaction entre le polymère et l'Al₂O₃ et confirment la présence des nanoparticules d'Al₂O₃ et du polymère dans les produits obtenus, Les analyses DRX montrent la structure cristalline des nanocomposites (polymère/Al₂O₃) et Les bandes d'absorption des polymères purs confirment la polymérisation.

La microscopie TEM a confirmé les résultats des DRX et l'incorporation des nanoparticules d'Al₂O₃ dans la matrice polymère obtenu.

Nous avons étudié la stabilisé thermique des nanocomposites, nous pouvons conclure que les nanocomposites sont stabilisés thermiquement par la présence d'Al₂O₃ dans la matrice polymère, La décomposition de ces nanocomposites commence à des températures supérieures à celle du polymère pur.

La réponse électrochimique analysée par la voltammétrie cyclique donne l'observation que la polymérisation dans l'Al₂O₃ produit des polymères électroactifs dont les propriétés électrochimiques de PANI/Al₂O₃ et de poly(2ClAni-co-Ani)/Al₂O₃ sont meilleures que celles

de poly(2ClAni)/Al₂O₃. Ceci peut être attribué à la différence de la longueur de la chaîne de polymère.

Les résultats montrent que la conductivité des nanocomposites augmente avec la composition d'aniline et diminue avec l'introduction d'Al₂O₃ dans les chaînes polymères cette diminution a été produite à cause du blocage du chemin de conduction par les particules d'Al₂O₃.

D'après les résultats obtenus le PANI/Al₂O₃ présente un rendement très important et les nanocomposites à matrice poly(2ClAni) donnent les meilleurs rendements par rapport aux poly(3ClAni), poly(4ClAni) et ses copolymères.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A.K. Khattak, M.M. Afzal, G. Saleem, R.A. Yasmeen, R Ahmad (2000) Surface modification of alumina by metal doping *Colloids Surf. A*, 162:99-106.
- [2] B.Y. Yoo, R.K. Hendricks, M. Ozkan, N.V. Myung (2006) Three-Dimensional Alumina Nanotemplate. *Electrochim. Acta*. 51:3543-3550.
- [3] Z. Zhang, W.H. Randall, T.R. Pauly, T.J. Pinnavaia (2002) Mesostructured forms of γ -Al₂O₃ *J. Am. Chem. Soc.* 124:1592-1593.
- [4] Z.Y. Wen, M.M. Wu, I. Takahito, K. Masataka, Z.X. Lin, Y. Osamu (2002) Effects of alumina whisker in (PEO)₈-LiClO₄-based composite polymer electrolytes. *Solid State Ionics*. 148:185-191.
- [5] C.K. Lambert, R.D. Gonzalez (1999) Sol-gel preparation and thermal stability of Pd/ γ -Al₂O₃ catalysts. *J. Mater. Sci.* 38:3109-3116.
- [6] F. Chouli, A. Benyoucef, A. Yahiaoui, C. Quijadab, E. Morallon. [Journal of Polymer Research](#). 19 (2012) 2-9.
- [7]. M.K. Rasha (2011) Synthesis characterization, magnetic and electrical properties of the novel conductive and magnetic polyaniline/MgFe₂O₄ nanocomposite having the core-shell structure. *Journal of Alloys and Compounds*. 509:9849-9857.
- [8]. J. Tang, X. Jing, B. Wang, F. Wang (1998) Infrared spectra of soluble polyaniline. *Synthetic Metals*. 24:231-238.

- [9]. P. Linganathan, J.M. Samuel (2014) Effect of Dodecyl Benzene Sulphonic Acid on the Electrical Conductivity Behaviour of Poly(2-chloroaniline) and Poly(2-chloroaniline)/Silk Blends. *American Journal of Polymer Science*. 4:107-116.
- [10]. R. S.Rengasamy, M. Jassal, C. Ramesh Kumar (2005) Studies on structure and properties of nephila-spider silk dragline. *Autex Research Journal*. 5:30-39.
- [11] P. Tarte (1967) Infrared Spectra of Inorganic Aluminates and Characteristic Vibrational Frequencies of AlO₄ Tetrahedra and AlO₆ Octahedra. *Spectrochim. Acta*, 23:2127-2143.
- [12] J. Cao, J.C. Li, L. Liu, A.J. Xie, S.K. Li, L.G. Qiu, Y.P. Yuan, Y.H. Shen (2014) One-pot synthesis of novel Fe₃O₄/Cu₂O/PANI nanocomposites as absorbents in water treatment. *J. Mater. Chem. A*. 2:7953-7979.
- [13] D.A. Seanor (1982) *Electrical Properties of Polymers*, Academic Press, New York pp 2-3.
- [14]. B. Sari, M. Talu (1998) Electrochemical Polymerization and Analysis of Some Aniline Derivatives. *Turkish Journal of Chemistry*. 22:301-307.
- [15]. K.S. Ho, T.H. Hsieh, C.W. Kuo, S.W. Lee, J.J. Lin, Y.J. Huang (2005) *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 43:3116.
- [16]. S. Cho, J.S. Lee, J. Jun, J. Jang (2014) High-sensitivity hydrogen gas sensors based on Pd decorated nanoporous poly(aniline-co-aniline-2-sulfonic acid):poly(4-styrenesulfonic acid). *Journal of Materials Chemistry A*. 2:1955.
- [17]. Y.H. Kim, C. Foster, J. Chiang, A.J. Heeger (1988) Photoinduced localized charged excitations in polyaniline *Synthetic Metals*. 25:49-59.

- [18]. J.M. Ginder, A.J. Epstein (1990) Role of ring torsion angle in polyaniline: Electronic structure and defect states. *Physical Review B*. 41:10674,
- [19]. J. Arias-Pardilla, H.J. Salavagione, C. Barbero, E. Morallón, J.L. Vázquez (2006) Study of the chemical copolymerization of 2-aminoterephthalic acid and aniline.: Synthesis and copolymer properties. *European Polymer Journal*. 42:1521-1532.
- [20]. Pavel Afanasiev (2015) Non-aqueous preparation of LaPO₄ nanoparticles and their application for ethanol dehydration. *RSC Advances*. 5:42448-42454.
- [21]. S. Bitao, M. Shixiong, S. Shixiong, T. Yongchun, B. Jie (2007) Synthesis and characterization of conductive polyaniline/TiO₂ composite nanofibers. *Front Chem China*. 2:123-126.
- [22]. Y. Wei, G. W. Jang, K. F. Hsueh, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein (1992) Thermal transitions and mechanical properties of films of chemically prepared polyaniline. *Polymer*. 33:314- 322.
- [23]. S. Shahabuddin, N.M. Sarih, F.H. Ismail, M.M. Shahid, N.M. Huang (2015) Synthesis of chitosan grafted-polyaniline/Co₃O₄ nanocube nanocomposites and their photocatalytic activity toward methylene blue dye degradation. *RSC Advances*. 5:83857-83867.
- [24]. Y. He (2004) Preparation of polyaniline/nano-ZnO composites via a novel Pickering emulsion route. *Powder Technology*. 147:59-63.
- [25]. B. Senthilkumar, K.V. Sankar, C. Sanjeeviraja, R.K. Selvan (2013) Synthesis and physico-chemical property evaluation of PANI–NiFe₂O₄ nanocomposite as electrodes for supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*. 553:350–357.

- [26].M. Goudarzi, D. Ghanbari, M.S. Niasari, A. Ahmadi (2016) Synthesis and Characterization of $Al(OH)_3$, Al_2O_3 Nanoparticles and Polymeric Nanocomposites. *Journal of Cluster Science*. 27:25-38.
- [27]. A. Bhanvase, S.D. Kamath, U.P. Patil, H.A. Patil, A.B. Pandit, S.H. Sonawane (2016) Intensification of heat transfer using PANI nanoparticles and PANI-CuO nanocomposite based nanofluids. *Chemical Engineering and Processing*. 104:172-180.
- [28].A.P. Monkman, G.C. Stevens, D. Bloor. X-ray photoelectron spectroscopic investigations of the chain structure and doping mechanisms in polyaniline. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 24 (1991) 738-743.
- [29] M.S. Wu, T.C. Wen, A. Gopalan. Electrochemical copolymerization of diphenylamine and anthranilic acid with various feed ratios. *Journal of the Electrochemical Society*. 148 (2001) 65-73. 358
- [30] S. Ameen, M.S.Akhtar, Y.S. Kim, O.B. Yang, H.S. Shin. Electrical and structural characterization of plasma polymerized polyaniline/ TiO_2 heterostructure diode: a comparative study of single and bilayer TiO_2 thin film electrode. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 11 (2011) 3306-3313. 362
- [31] A. Glidle, M.J. Swann, C.S. Hadyoon, L. Cui, J. Davis, K.S. Ryder, J.M. Cooper. XPS assaying of electrodeposited copolymer composition to optimise sensor materials. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 121 (2001) 131-148.
- [32] S.M. Sayyah, S.M. Mohamed. Oxidative chemical polymerization kinetics of o-chloroaniline and characterization of the obtained polymer in aqueous hydrochloric acid solution using $K_2Cr_2O_7$ as oxidizing agent. 4 (2015) 3673-3683.

- [33] P.V. Shinde, P.P. Patil. Investigation on role of monomer(s) during electrochemical polymerization of aniline and its derivatives on low carbon steel by XPS. *Electrochimica Acta*. 78 (2012) 483-494. 368
- [34] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D., Bomben. J. Chastain (Ed.), *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer, Minnesota (1992) 370
- [35] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg (Eds.), *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer, Minnesota (1979).
- [36] V. K. Milind, K. A. Kasi. V. R. Marimuthu, U. P. Mulik. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*. 15 (2004) 781-785.
- [37] J. Anand, S. Palaniappan, D. Sathyanarayana. « *Handbook of organic conductive molecules and polymers*. Vol 2 (1997) pp 574 Edited by H. S. Nalwa.
- [38] N. Boutaleb, A. Benyoucef, H. J. Salvagione, M. Belbachir, E. Morallon. *European Polymer Journal*. 42 (2006) 1521-1532.
- [39] H. Zhang, J. Wang, X. Gao, Z. Wang, S. Wang. *Synthetic Metals*. 187 (2014) 46-51
- [40] C. Sanchis, H. J. Salvagione, J. Arias-Pardilla, E. Morallon. *Electrochimica Acta*. 52 (2007) 4962-4968

Chapitre IV

Synthèse et caractérisations des nanocomposites à base des trois isomères de chloroaniline et l'aniline avec ZnO

Introduction

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau semi-conducteur ayant un gap minimal de 3.37eV et la plus grande énergie de liaison d'excitons (60meV) à la température ambiante est très prometteur pour les dispositifs optoélectroniques [1]. Le ZnO a été considérée comme une prometteuse pour soutenir la future économie de l'hydrogène, car il a des propriétés photochimiques, optoélectronique et catalytique [2]. Le rendement quantique de ZnO est sensiblement plus grand que le dioxyde de titane (TiO₂) [3]. Le rendement de conversion d'énergie à partir de l'énergie solaire en hydrogène par dissociation photocatalytique de l'eau est encore faible, en raison de ces principales raisons: (i) La recombinaison d'électron photogénééré/paires de trous, (ii) la recombinaison rapide vers l'arrière de l'hydrogène et de l'oxygène dans l'eau, et (iii) l'Impossibilité d'utiliser la partie visible de la lumière du soleil.

La polyaniline et les nanoparticules de ZnO ont une large gamme d'applications technologiques, l'hybride PANI/ZnO (nanocomposite) est censé montrer de nouvelles propriétés en raison de l'interaction au niveau moléculaire entre les nanoparticules de ZnO et les chaînes moléculaires PANI. Il y a peu de rapports sur la synthèse des nanocomposites PANI/ZnO, des études morphologiques, électriques et optiques [4].

Dans la présente étude, le poly(4ClAni) et les nanocomposites poly(4ClAni)/ZnO avec différentes quantités de ZnO (1 g, 1,5 g, 2 g, 2,5 g et 3 g) ont été préparés par une technique de polymérisation oxydative in situ en utilisant de l'acide chlorhydrique en tant que dopant, et le persulfate d'ammonium comme oxydant. Les échantillons obtenus ont été caractérisés par FTIR, UV, XRD et XPS. Les propriétés thermiques ont été étudiées par l'analyse ATG et les conductivités électriques ont été mesurées en utilisant la méthode de la sonde à quatre points. Le comportement électrochimique du poly(4ClAni) séparée de ZnO a été analysé par voltamétrie cyclique.

Tableau IV.1. : Conditions des réactions pour les synthèses des nanocomposites polymère/ZnO

Condition Produit	Température (°C)	Rapport molaire Oxydant : Monomère	Dopant	Temps de Réaction (h)	Masse du renfort (g)
PANI et/ou poly(4ClAni/ZnO)	5°C durant les 3 ^h premiers de réaction	1:1	<u>HCl</u>	24	1
					1,5
					2
					2,5
					3
PANI et/ou poly(3ClAni/ZnO) PANI et/ou poly(2ClAni/ZnO)	5°C durant les 3 ^h premiers de réaction	1:1	HCl	24	2,5g

IV.1. CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES (POLYMERE/ZnO)

IV.1.1. Caractérisation des nanocomposites à base d'aniline et/ou 4-chloroaniline

IV.1.1.1. Rendement massique

Dans les conditions précédentes les rendements de réaction ont été évalués dans le tableau ci-après.

Les synthèses de ces nanocomposites présentent des valeurs de rendements compris entre 17,22 pour le poly(4ClAni)/ZnO(1g) et 39,26 % pour le poly(4ClAni)/ZnO (3g).

Tableau IV.2. Rendement des réactions pour la synthèse des nanocomposites à base 4-Chloroaniline avec différentes quantités de ZnO.

Produits	Rendement (%)
poly(4ClAni)/ZnO (1g)	17,22
poly(4ClAni)/ZnO (2g)	26,84
poly(4ClAni)/ZnO (3g)	39,26

On remarque une augmentation de rendement avec l'augmentation de la quantité de ZnO.

IV.1.1.2. Caractérisations par Spectroscopie IR

La figure IV.1 montre les spectres FTIR des nanoparticules de ZnO, Poly (4ClAni) et des nanocomposites poly(4ClAni)/ZnO avec différentes quantités de ZnO (1g, 1,5g, 2g, 2,5g et 3g). Les bandes caractéristiques IR de tous les échantillons sont indiquées dans le tableau IV.3.

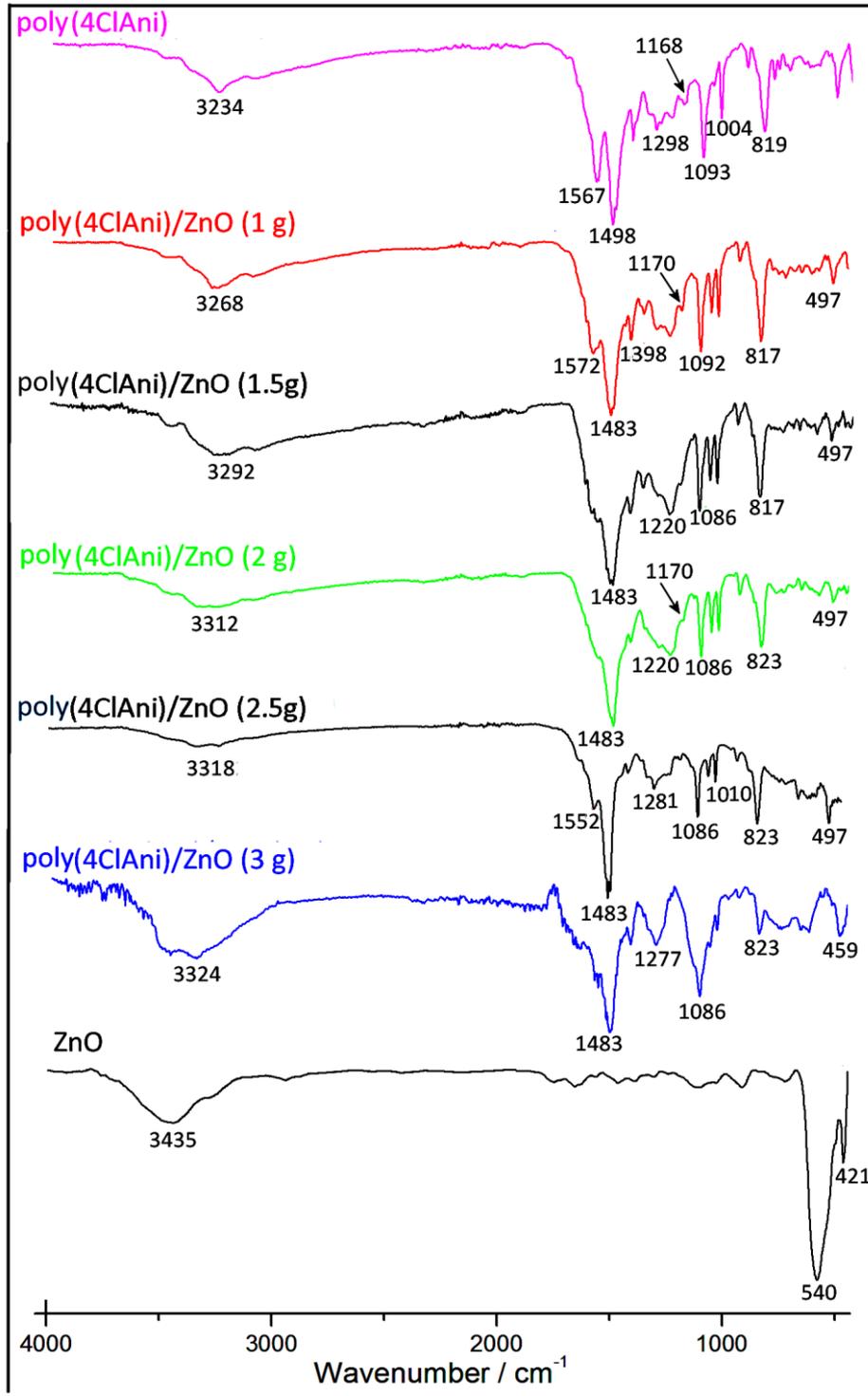


Figure IV.1 : Les Spectres FT-IR de ZnO, Poly (4ClAni) pur, et des nanocomposites poly(4ClAni)/ZnO avec différentes quantités de ZnO (1g, 1.5g, 2g, 2.5 et 3g).

Dans la figure IV.1, nous retrouvons les spectres des nanopoudres ZnO et poly(4ClAni) pur (les spectres de couleur noir et violet), Dans le spectre noir une large bande entre 421 et 540 cm^{-1} , correspond à la phase hexagonale de ZnO[5], la bande à 3448 cm^{-1} est attribuée à la molécule d'eau adsorbé sur la surface du ZnO du mode de vibration d'élongation de la liaison O-H.

Pour le poly(4ClAni) (spectres violet) et les hybrides, tous les pics caractéristiques sont observés à 3234 cm^{-1} qui correspondent à la bande de vibration d'élongation de la liaison N-H, Les bandes à environ 1498 cm^{-1} et 1567 cm^{-1} sont dues aux cycles benzoides et quinoides, respectivement [6]. Le pic à 1298 cm^{-1} appartenant au déformation angulaire de la liaison C-N des cycles aromatiques, Dans la region de 1168 cm^{-1} on observe un pic correspond à des espèces chargées (Q=N⁺H-B et B-N⁺H-B de sel émeraaldine) [7, 8], les bandes à 819 cm^{-1} et 900 cm^{-1} associés au vibration de la liaison C-H hors du plan(vibration de flexion 1, 2, 4 trisubstitué des cycles aromatiques), tous les pics au-dessus confirment la formation de poly(4ClAni), le rapport de la surface de pic benzénique et quinonique est de 1:3 qui indique la formation d'une structure de sel émeraaldine.

La bande de la liaison N-H est passée de 3234 cm^{-1} dans la poly(4ClAni) à une valeur plus élevée dans tout les polymère/ZnO. En outre, la densité de pic à 1168 cm^{-1} est due à des espèces chargées (B-N⁺H-B/Q= N⁺H-B) dans la structure de sel émeraaldine, dans le cas de poly(4ClAni) l'intensité de ce pic diminue avec l'augmentation de la quantité de ZnO. Les bandes dues à la vibration d'élongation des liaison N-H des cycles benzoides et quinoides sont tous décalés à des longueur d'onde plus faible dans les hybrides, la présence de ZnO favorise une plus grande interaction entre le poly(4ClAni) et les nanopoudres de ZnO.

Tableau IV.3. :Nombre d'onde des modes vibrationnels infrarouge et leurs attributions de poly(4ClAni) pur, et des nanocomposites poly(4ClAni)/ZnO avec différentes quantités de ZnO

Attribution	Nombre d'onde (cm^{-1})						
	ZnO	poly(4Cl Ani)	poly(4Cl Ani)/ZnO (1g)	poly(4Cl Ani)/ZnO (1.5g)	poly(4Cl Ani)/ZnO (2g)	poly(4Cl Ani)/ZnO (2.5g)	poly(4ClA ni)/ZnO (3g)
Etirement C-H	//	1093	1092	1086	1086	1086	1086
Vibration d'élongation dans les cycles quinoïde	//	1567	1572	1576	1588	1552	1552
Vibration d'élongation dans les cycles benzoides	//	1498	1483	1483	1483	1483	1483
B-N ⁺ H-B/Q=N ⁺ H-B	//	1168	1170	1170	1170	1170	1171
C-Cl	//	615	741	748	748	753	754
C-N	//	1298	1296	1220	1220	1281	1277
Vibration d'allongement de liaison N-H	//	3234	3268	3292	3312	3318	3324
1,2,3 tri-substitution	//	819	817	817	823	823	823
ZnO	540	//	546	547	554	554	554

IV.1.1.3. Caractérisation par diffraction des rayons X

Pour comparer la poly(4ClAni) et les nanocomposites poly(4ClAni)/ZnO avec différentes quantités de ZnO: (1g, 1,5g, 2g, 2,5g et 3g), une analyse de diffraction des rayons X a été effectuée (figure IV.2.). Les diagrammes de diffraction des rayons X des nanoparticules de ZnO a montré une bonne cristallinité avec des pics de diffraction situés à $2\theta = 31.79^\circ$, 34.42° , 36.18° , 47.47° , 56.63° , 62.90° , 66.41° , et 67.92° 69.04° qui correspondent aux plans de

cristal(100) (002) (101) (102), (110), (103), (112) et (201), respectivement. Ces positions des pics sont identiques à celles reportées sur la base de données standard (JCPDS, carte no. 36-1451) de l'oxyde de zinc à la structure hexagonale de type wurtzite. Les pics obtenus pour le ZnO ont été très pointu et bien définie, ce qui indique la structure cristalline bien développée. Aucun autres pics ont été détectés dans le diagramme de DRX cela indique la haute pureté des nanoparticules de ZnO [7, 8].

Les spectres DRX de poly(4ClAni), poly(4ClAni)/ZnO (1g) et poly(4ClAni)/ZnO (1.5g) ont permis de conclure en évidence ces structures amorphes avec le pic le plus intense de ZnO cristallin (101) [9]. Il apparaît que le poly(4ClAni) interagit avec les nanoparticules de ZnO et les chaînes moléculaires du poly(4ClAni) conduisant à la diminution de la cristallinité. En outre, les pics (large) autour de 27.07° sont associés à la structure sel émeraldine [10]. Ceci justifie également par la présence de la bande d'absorption à 1168 cm^{-1} dans le spectre IR, qui est le pic de la conductivité électrique due à la structure sel émeraldine. Dans les nanocomposites, les pics d'intensité élevée de ZnO ont été masqués par la présence de poly(4ClAni). Avec l'augmentation de la quantité de ZnO, Le pic à $2\theta = 27.07^\circ$ est décalé vers des longueurs d'onde inférieure avec des intensités croissante. Cette observation approuve la dispersion moléculaire uniforme de nanoparticules de ZnO dans la chaîne poly(4ClAni).

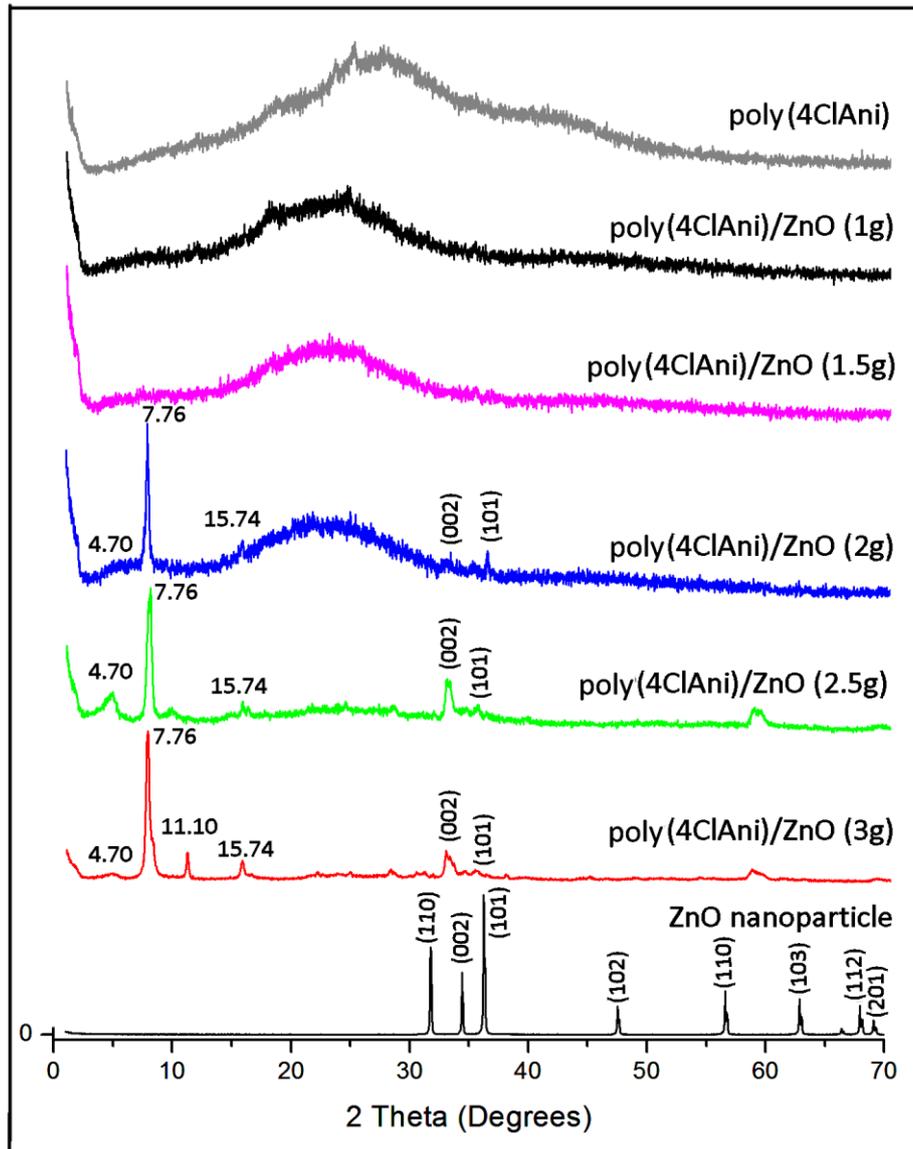


Figure IV.2. : Les Spectres DRX de ZnO, poly(4ClAni) pur, et des nanocomposites poly(4ClAni)/ZnO avec différentes quantités de ZnO.

Une petite cristallinité comparable est observée dans le diagramme DRX des nanocomposites poly(4ClAni)/ZnO (2g, 2.5g et 3g de ZnO) avec l'apparition des nouveaux pics due à la diffraction des chaînes polymères. D'autre part, Nous pouvons attribuer les pics observés à 4,70, 7,76, 11,10 et 15,74 ° sur les plans réticulaires d'indices (001), (011), (020) et (200) correspond à la forme sel émeraldine [11]. Les nanocomposites ont montré des pics caractéristiques de polymère et de ZnO à la fois sans aucune bande supplémentaire, indiquant l'absence des interactions covalentes entre les phases [12]. Un léger décalage dans

les positions des pics qui peut être attribuée aux interactions entre poly(4ClAni) et ZnO conduisant à des variations dans la configuration des chaînes. La formation de nanocomposite est due à l'attraction π - π entre le réseau de la surface hexagonale des nanoparticules de ZnO et les molécules de poly(4ClAni) de structure plane, Ce qui indique la formation d'une couche mince de polymère sur la surface des nanoparticules et que la structure cristalline de ZnO ne soit pas modifié par la présence de polymère.

IV.1.1.4. Analyse par spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-vis a été utilisée pour déterminer les interactions entre le poly(4ClAni) et les nanoparticules de ZnO. Le spectre de poly(4ClAni) montre deux bandes d'absorptions situés à 342 nm et 562 nm qui sont attribuées à la transition électronique (π - π^*) des électrons du système cyclique conjugué et la transition des cycles benzoides en quinoïdes, respectivement [13-15].

La figure IV.3. montre que les nanoparticules de ZnO seul ne montrent aucune bande d'absorption. Les spectres UV-Vis des nanocomposites poly(4ClAni)/ZnO a permis l'apparition d'une bande située entre 346 et 355 nm qui est supérieur à celle de la poly(4ClAni). Le pic n - π^* est plus intense dans la poly(4ClAni) que dans les nanocomposites. Cette modulation du spectre d'absorption a indiqué un changement des propriétés électroniques, résultant de la liaison entre les nanoparticules de ZnO et la poly(4ClAni).

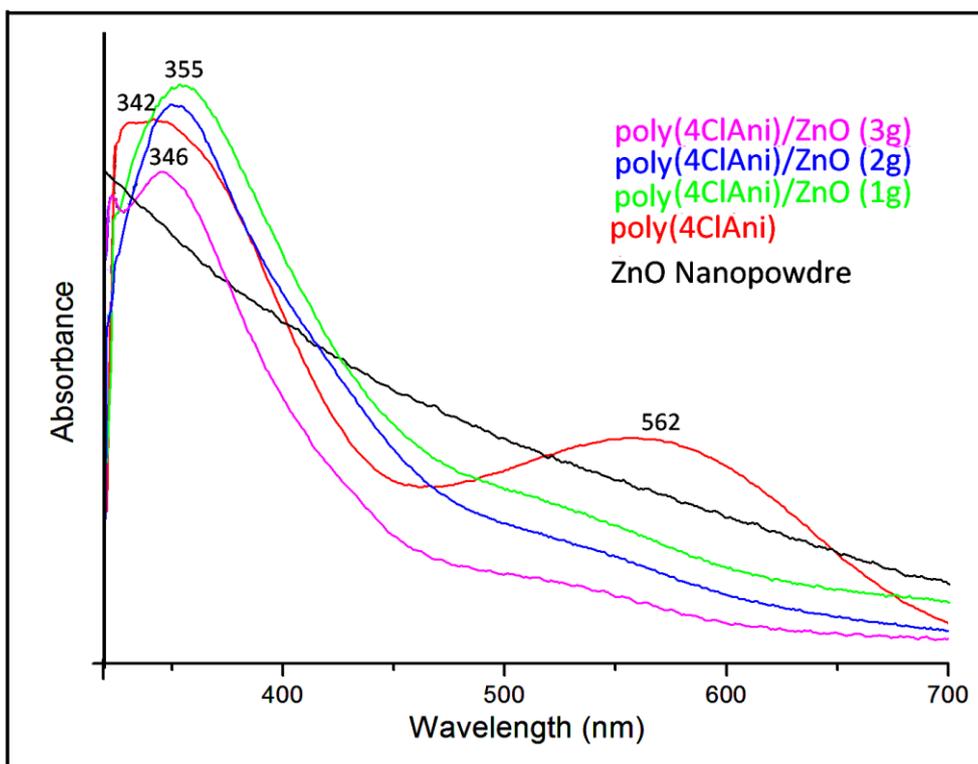


Figure IV.3. :Les spectres UV-vis de ZnO, poly(4ClAni) pur, et des nanocomposites poly(4ClAni)/ZnO avec différentes quantités de ZnO (1g, 2g et 3g).

IV.1.1.5. Propriétés électrochimiques

Les analyses de la voltamétrie cyclique ont été réalisées pour tester l'électroactivité des polymères. La figure IV.4. montre les voltamogrammes stables de poly(4ClAni) pur et poly(4ClAni)/ZnO avec différentes quantités de ZnO, obtenue dans une solution de HClO_4 (1M) à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

Dans le cas de poly(4ClAni), trois processus d'oxydo-réduction sont observés. Le premier apparaît à 0,45/0.20V, ce qui résulte une différence d'énergie potentiel (ΔE_p) près de 125mV ; Le second processus est observé à 0,55/0.36V et donne une valeur de $\Delta E_p = 190\text{mV}$, Le troisième pic est centré à 0,63/0.48V avec une valeur de $\Delta E_p = 150\text{mV}$.

Ces processus d'oxydo-réduction correspondent à la transition leucoéméraldine/éméraldine et éméraldine/permigraniline, respectivement [16].

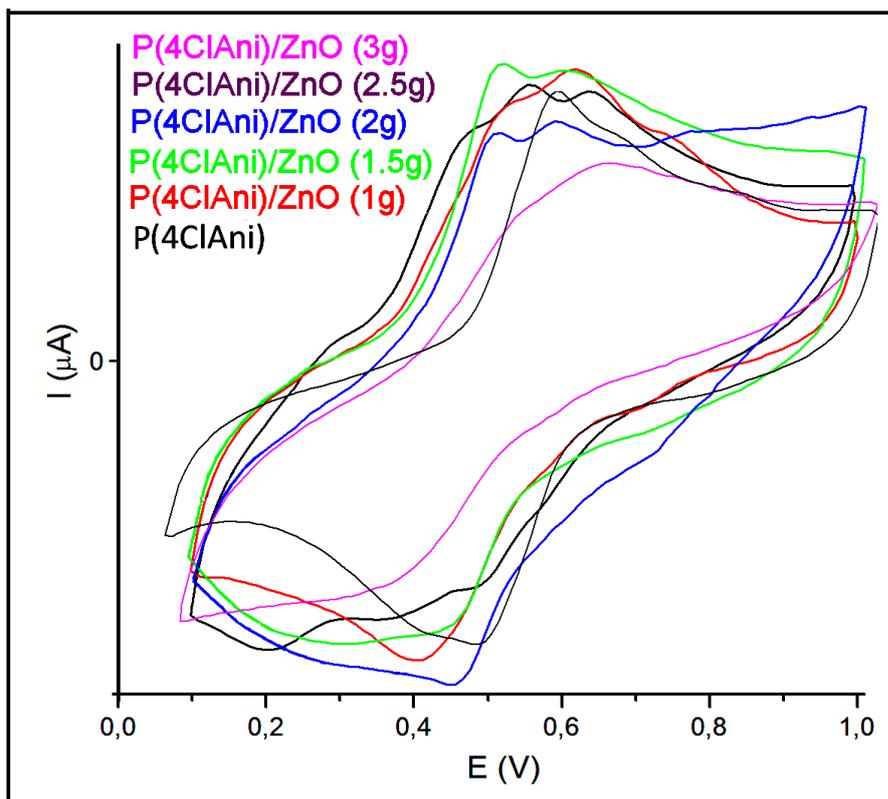


Figure IV.4. : Réponses électrochimiques des nanocomposites poly(4ClAni)/ZnO avec différentes quantités de ZnO (1g, 1.5g, 2g, 2.5 et 3g) et le polymère pur poly(4ClAni), Dans une solution de HClO_4 (1M) à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

Suite à la couverture de carbone vitreux par la poly(4ClAni), les pics anodique et cathodique de poly(4ClAni)/ZnO (avec des quantités de ZnO: 1g, 1,5g et 2g) sont décalés vers les régions positive et négative, respectivement. Ces résultats suggèrent des fortes interactions électrochimiques entre l'électrolyte et la poly(4ClAni) sur la surface des nanoparticules de ZnO, ce qui favorise une interaction réversible à l'interface des échantillons d'électrode couvré/électrolyte [17].

Notamment, le nanocomposite poly(4ClAni)/ZnO (avec des quantités de ZnO: 2.5g et 3g) affiche des propriétés redox différentes à ceux qui sont articulées dans les autres échantillons synthétisés. Ce processus d'oxydo-réduction dépend de la quantité de ZnO dans les nanocomposites. Par exemple dans le cas d'une quantité supérieure à 2,5g de ZnO, le

poly(4ClAni)/ZnO perd presque entièrement son activité électrochimique, ce qui correspond à la réaction leucoéméraldine/permigraniline.

IV.1.1.6. Analyse thermique (ATG)

La figure IV.5. montre les courbes ATG de poly(4ClAni) pure ; les nanoparticules de ZnO et les nanocomposites poly(4ClAni)/ZnO avec différentes quantités de ZnO (1g, 1.5g, 2g, 2.5g et 3g), On a chauffé les matériaux de 25 à 800°C à un taux de combustion de 10°C.min⁻¹ dans un atmosphère azoté (60 ml/min).

Les nanoparticules de ZnO ont une excellente stabilité thermique jusqu'à 800°C et la perte de masse était seulement 1,82%. L'ATG de poly(4ClAni) et des nanocomposites poly(4ClAni)/ZnO subit quatre étapes de perte de masse. La dégradation dans la première étape de perte de masse autour de 100°C est due à l'élimination des molécules d'eau ; les pertes qui se produisent à partir de 300 à 450°C sont attribuées à l'élimination de l'acide dopant ; la décomposition exothermique de poly(4ClAni) commence à environ 500°C. La décomposition de poly(4ClAni) est continue jusqu'à 700°C et même après 700°C, la décomposition complète n'a pas eu lieu. La décomposition de poly(4ClAni) et les nanocomposites poly(4ClAni)/ZnO. Laissent un peu de contenu de carbonisation.

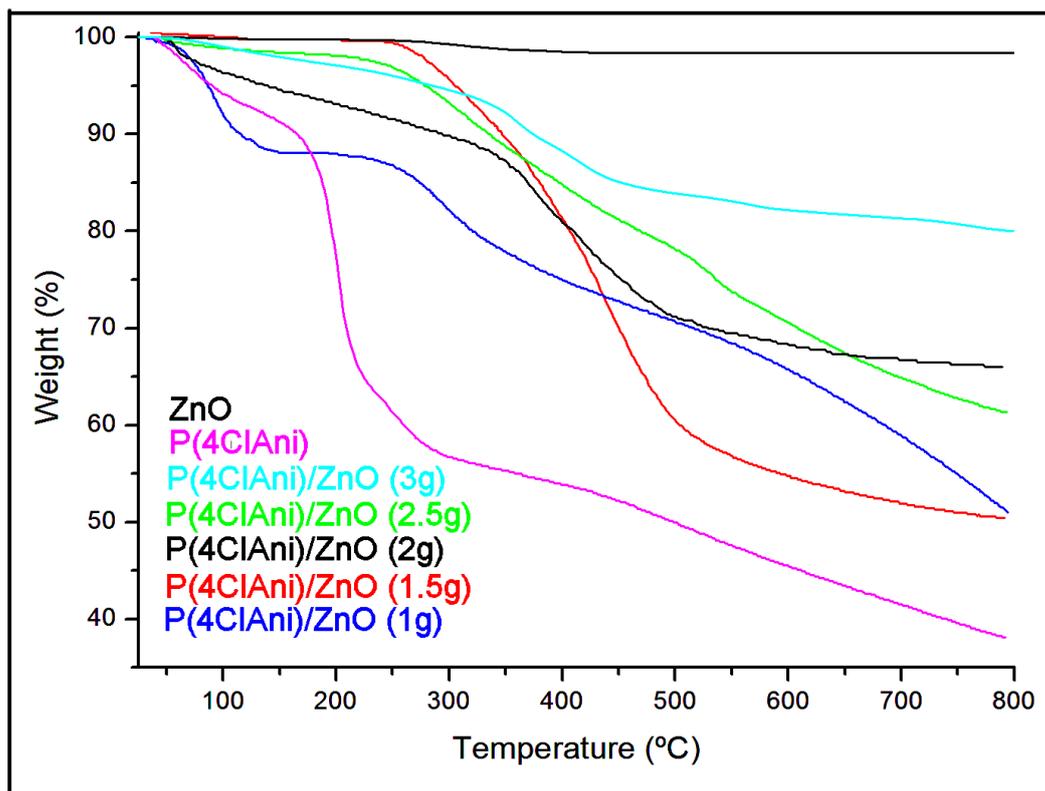


Figure IV.5. :Analyse thermique (ATG) des nanoparticules de ZnO, des polymères purs PANI et poly(4ClAni) et des nanocomposites poly(4ClAni)/ZnO avec différentes quantités de ZnO (1g, 1.5g, 2g, 2.5 et 3g). obtenu dans une atmosphère d'azote à une vitesse de chauffage de 10°C/min.

Plusieurs rapports montrent que la stabilité thermique de polymère nanocomposites réduit avec l'incorporation des matériaux inorganiques est due à l'interaction interfaciale fragilisée entre les deux composants [13-15], dans le présent travail, l'augmentation de la quantité de ZnO affecte légèrement la température de la décomposition des nanocomposites poly(4ClAni)/ZnO qui augmente de 240°C (poly(4ClAni)) à 275°C (nanocomposites). La troisième étape de perte de masse entre 350 à 500°C peut être attribuée à la dégradation complète de dopant ainsi que le squelette de polymère. Les nanocomposites montrent peu de perte de masse entre 500 et 800°C et le résidu restant dans cette région, on obtient une estimation approximative de la teneur en charge.

IV.1.1.7. Analyse par spectroscopie photoélectronique X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique aux rayons X (XPS) est employée afin de déterminer la composition des matériaux. L'analyse XPS commence de 0 à 1200 eV comme le montre la figure IV.6. Les spectres XPS des échantillons préparés montrent la présence de C, N, O, Cl et Zn. Le chlore (Cl) était présent sous forme d'un atome principal du monomère d'aniline substituée dans les échantillons préparés. Le zinc a été trouvé en raison des nanocomposites poly(4ClAni)/ZnO préparés en utilisant les nanoparticules de ZnO comme un renfort inorganique.

Trois pics principaux ont été obtenus pour les spectres C1s de poly(4ClAni) comme il est indiqué dans le tableau IV.4. Le pic à 284,5 eV est attribué aux groupes C-C présents dans le polymère. Le pic apparaissant à 285,9 eV est affecté à la liaison C-N tandis que le pic à 288,4 eV correspond aux groupes C-O ou C-N⁺. Dans tous les nanocomposites, le quatrième pic à $\approx 286,5$ est attribué à la liaison C = N [18-20].

La grande résolution N_{1s} de spectre XPS de poly(4ClAni) donne trois distributions différentes. Le pic à 399.5 eV correspond au groupe imine quinonoïde neutre (-N=). Le pic à 301,3 eV signale la structure amine neutre (-NH-). Le pic qui apparaît à 402.1 eV due à l'azote chargé positivement (N⁺). On remarque les mêmes pics pour tous les nanocomposites, sauf pour le cas d'une masse de ZnO = 3g, on remarque la disparition du dernier pic.

Trois espèces d'oxygène séparés contribuent aux signaux O1s dans les nanocomposites poly(4ClAni)/ZnO. Les pics d'énergie distincts à ≈ 531 , ≈ 533 et ≈ 534 eV peuvent être attribués aux nanoparticules de ZnO, l'acide utilisé et C-OH, respectivement.

Les bandes Cl2p sont équipées d'un certain nombre de doublets spin-orbite (Cl2P1 et Cl2p3) avec une énergie de liaison à environ $200 \approx$ et ≈ 201 eV pour les bandes Cl 2p3. Les

composantes à plus haute et à plus basse énergie de liaison sont attribuées aux espèces de chlore ionique et covalente (Cl^- et $-\text{Cl}$), respectivement [21].

Pour la résolution spectrale des échantillons qui correspond à Zn2p, Le premier pic à 1021,5 eV a été attribué à Zn2p1, il existe également une composante visible qui correspond à Zn2p3 à 1044,4 eV, qui a été attribuée au zinc.

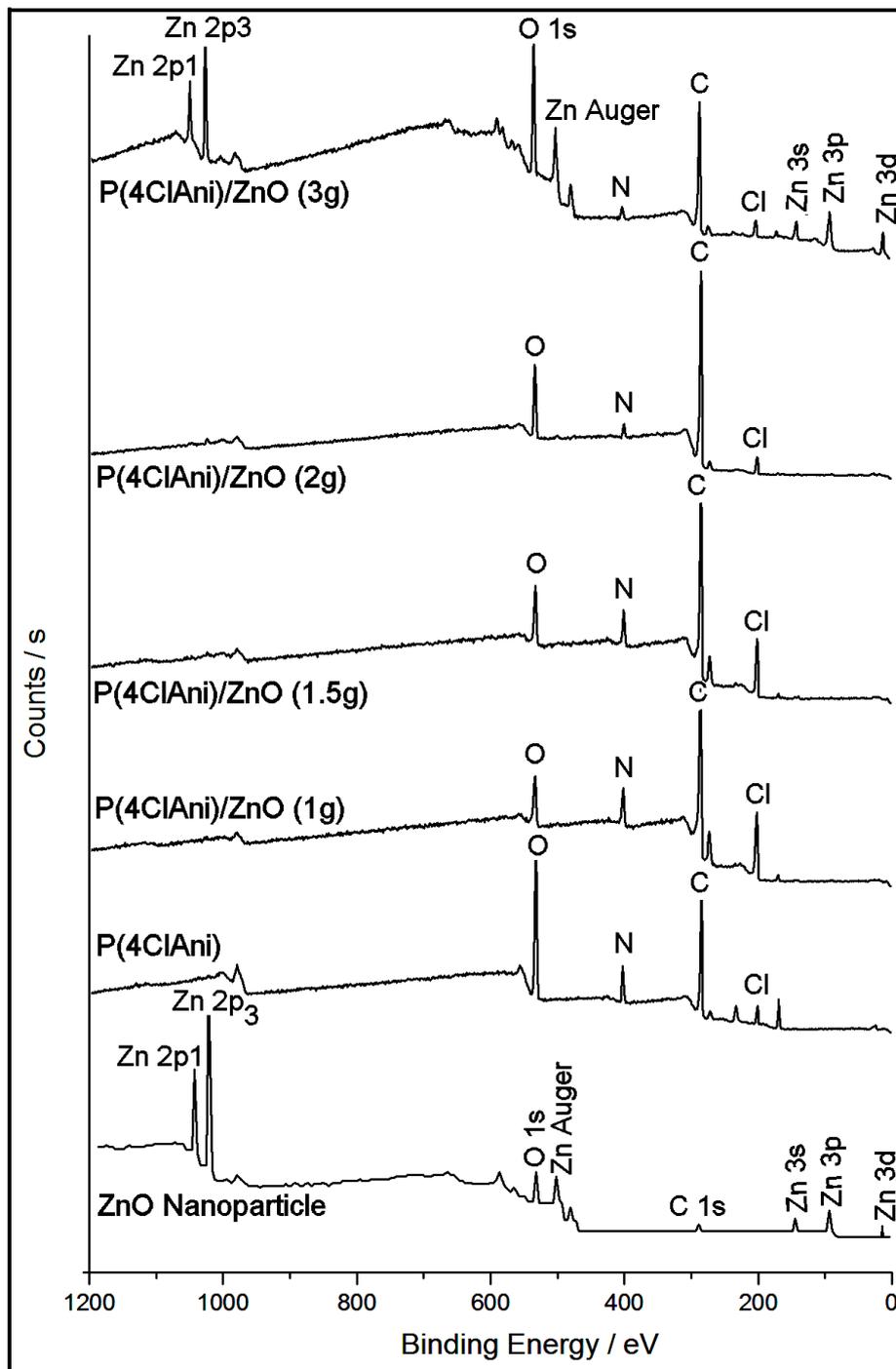


Figure IV.6. : Les spectres XPS de ZnO, le polymère pur poly(4ClAni) et des nanocomposites poly(4ClAni)/ZnO avec différentes quantités de ZnO (1g, 1.5g, 2g et 3g).

Tableau IV.4. Résultats d'analyses XPS des nanocomposites poly(4ClAni)/ZnO avec différentes masses de ZnO (0.5g, 1g, 1.5g, 2g et 3g).

Éléments	Énergie de liaison (eV)					Remarques
	La quantité de ZnO dans les échantillons de poly(4ClAni)/ZnO					
	0 g	1 g	1.5 g	2 g	3 g	
N 1s	399.5	398.3	398.4	397.9	398.5	Quinoïde imine (=N-)
	401.3	399.8	399.9	399.2	400.0	Benzoïde amine (-NH-)
	402.6	401.5	401.7	400.3	//	Atome d'azote chargés positivement
O 1s	//	531.4	531.7	531.6	531.6	Atome d'oxygène de l'oxyde de zinc
	532.3	533.0	533.3	533.1	533.1	Eau
	533.8	535.0	535.0	534.2	534.1	L'oxygène dans les ions d'oxalate
C 1s	284.5	284.6	284.6	284.6	284.5	C-C
	285.9	285.9	285.7	//	//	C-N
	//	287.4	286.6	286.2	286.1	C=N
	288.4	288.8	288.7	288.4	288.5	Carbone dans le groupe C-O ou C-N ⁺
Cl 2p	200.4	200.4	200.5	200.0	200.0	Chlore ionique et Covalent
	//	202.1	201.9	201.1	201.1	la surface de ZnO activé par l'acide
Zn 2p	//	1021.6	1022.1	1021.5	1022.1	Ion de Zinc
	//	//	//	1044.4	1045.2	

IV.1.1.8. Conductivité électrique

La conductivité électrique de poly(4ClAni) et des nanocomposites poly(4ClAni)/ZnO avec différentes quantités de ZnO (de 1g à 3g) sont comparés dans le tableau IV.5.

Seanor et al. [22] ont observé que la plage de conductivité, des matériaux semi-conducteurs est connue pour être $10^{-7} - 10^2 \text{ S.cm}^{-1}$. La conductivité de la plupart des

polymères conducteurs dopé se situent à peu près dans cette région [23]. Ajouter à cela, la conductivité d'un polymère conducteur tel que la polyaniline est proportionnel au nombre de sites de conduction [24] qui est influencé par des éléments tels que la structure cristalline, la nature du dopant, la longueur des chaînes de polymère (conductivité microscopique) et également certains facteurs externes comme la compacité et l'orientation moléculaire (conductivité macroscopique) [25].

L'ajout des nanoparticules de ZnO dans la matrice poly(4ClAni) provoque une diminution de la conductivité par rapport aux polymères purs qui peuvent être dus à trois raisons principales; (1) l'oxyde de zinc est un matériau non conducteur; (2) la présence des nanoparticules de ZnO au cours de la polymérisation affecte la polymérisation de poly(4ClAni) et aboutit à la destruction de la continuité et la régularité des chaînes conjuguées, la structure cristalline et également le blocage du chemin conducteur [25]; (3) d'un autre côté, les interactions et les liaisons entre les cations métalliques et les nanoparticules magnétiques diminuent la densité des électrons et de la conductivité des chaînes de polymère [26].

Tableau IV.5. Les valeurs de la conductivité électrique de poly(4ClAni) et des nanocomposites poly(4ClAni)/ZnO avec différentes quantité de ZnO(1g, 1.5g, 2g, 2.5 et 3g).

<i>Echantillons</i>	poly(4ClAni)	poly(4ClAni) /ZnO (1g)	poly(4ClAni) /ZnO (1.5g)	poly(4ClAni) /ZnO (2g)	poly(4ClAni) /ZnO (2.5g)	poly(4ClAni) /ZnO (3g)
<i>Conductivité</i> <i>S.cm⁻¹</i>	2.19×10^{-2}	8.43×10^{-3}	5.81×10^{-3}	4.13×10^{-3}	1.15×10^{-4}	5.92×10^{-4}

IV.1.1.9. Mécanisme proposé de formation des nanocomposites (polymère/ZnO)

Le mécanisme de polymérisation pour la préparation des nanocomposites poly(4ClAni)/ZnO est représenté sur le Schéma IV.1.[5]. Étant donné que la charge de la surface de ZnO est positive dans des conditions acides, une quantité de Cl^- est adsorbée sur la surface des nanoparticules pour compenser les charges positives. Dans les mêmes conditions acides, les monomères de 4-ClAni sont convertis en ions cationiques d'anilinium. Ceci conduit à des interactions électrostatiques entre les anions et les ions cationiques d'anilinium adsorbés.

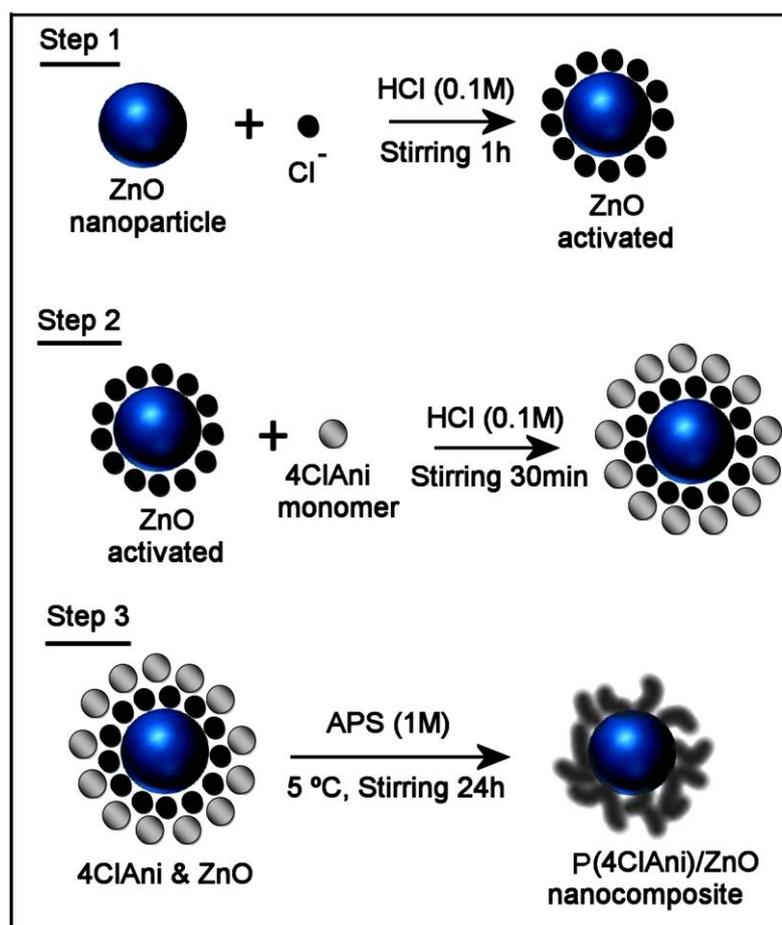


Schéma IV.1. Schéma de préparation des nanocomposites poly(4ClAni)/ZnO.

IV.1.2. Caractérisations des nanocomposites à base d'aniline et/ou 4-chloroaniline

IV.1.2.1. Rendement massique

Les rendements des réactions ont été évalués dans les conditions précédentes. Le tableau ci-après montre les valeurs de rendement de chaque composite hybride ; ces valeurs sont comprise entre 27,21 et 43,26% pour les nanocomposites à matrice copolymère (poly(4ClAni-co-Ani)(50%/50%)) et entre 43,52 et 80,27 % pour les nanocomposites à matrice homopolymère (PANI).

On constate une augmentation remarquable de rendement dans la synthèse des composites hybrides qu'ils sont à base d'aniline avec le renfort ZnO, cependant l'utilisation du même renfort avec les copolymères présente une diminution des rendements.

Tableau IV.6. Rendement des réactions pour la synthèse des nanocomposites à base d'aniline et (4-Chloroaniline-co-aniline) avec différentes quantité de ZnO.

PRODUITS	Rendement (%)	PRODUITS	Rendement (%)
PANI/ 1g ZnO	43,52	poly(4ClAni-co-Ani)/ZnO (1g)	27,21
PANI/ 2g ZnO	51,52	poly(4ClAni-co-Ani)/ZnO (2g)	38,7
PANI/ 3g ZnO	80,27	poly(4ClAni-co-Ani)/ZnO (3g)	43,26

On peut constater que l'augmentation de la quantité du renfort va augmenter les rendements de ces réactions.

IV.1.2.2. Caractérisations par Spectroscopie IR

La caractérisation par spectroscopie Infra rouge est faite dans le but de déterminer les différentes liaisons intervenant dans le processus d'élaboration des nanocomposites homopolymère/ZnO et copolymère/ZnO. la figure IV.7. reportant les spectres FTIR des

nanoparticules de ZnO, poly(4ClAni-Ani), PANI pur et des nanocomposites poly(4ClAni-co-Ani)/ZnO et PANI/ZnO avec différentes masses de ZnO (1g, 2g, et 3g).

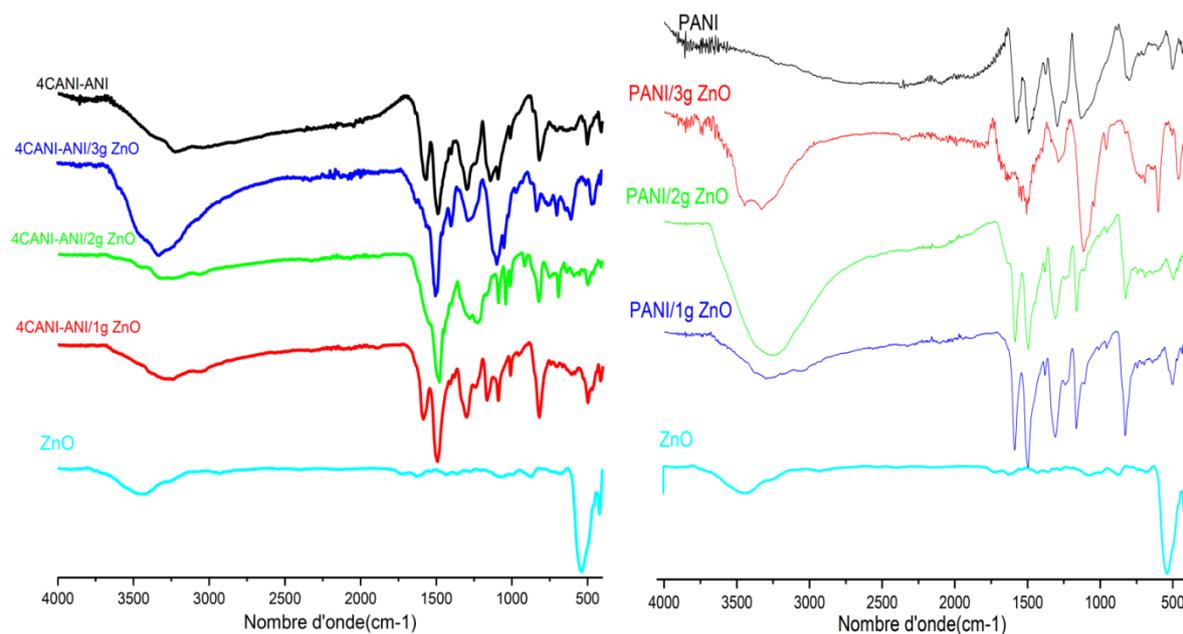


Figure IV.7. : Spectres FT-IR de ZnO, poly(4ClAni-Ani), PANI pur et des nanocomposites poly(4ClAni-co-Ani)/ZnO et PANI/ZnO avec différentes masses de ZnO (1g, 2g, et 3g).

Les spectres FTIR de tous les nanocomposites (PANI/ZnO, poly(4ClAni-Ani)/ZnO) et avec différents pourcentage de ZnO montrent les pics des polymères ainsi que ceux de ZnO, pour le poly(4ClAni-Ani)/ZnO les bandes correspondent au mode de vibration de C=C et N-H, ont décalés vers des nombres d'onde plus élevés, la bande de vibration de C-N (1297cm^{-1}) a déplacé vers un nombre d'onde bas mais dans le cas de PANI/ZnO ce décalage se fait pour une masse de ZnO supérieure à 2g. Pour une masse de 3g de ZnO le pic correspond au vibration de la liaison C-H dans le plan (mode de $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$, $\text{Q}=\text{N}^+\text{H}-\text{B}$ et $\text{B}-\text{N}^+\text{H}-\text{B}$), qui est formé au cours de la protonation [27] décalé vers les longueurs d'ondes inférieures. Ces changements suggèrent que les bandes C=C et N-H sont devenues plus fortes dans les

nanocomposites PANI/ZnO et poly(4ClAni-Ani)/ZnO, mais le groupe C-H et C-N est devenu plus faible.

Ce déplacement des bandes qui a été observé peut être attribué à la formation des liaisons hydrogène entre le ZnO et le groupe N-H de polymère sur la surface de ZnO [28,29], qui influencent les densités d'électrons de la chaîne polymère.

Les pics situés à 459.60, 505.01 et 506.43 cm^{-1} correspondent aux poly(4ClAni/ZnO) (3g), poly(4ClAni/ZnO) (2g) et le poly(4ClAni/ZnO) (1g) respectivement qu'ils sont résultés au déplacement de la bande caractéristique de la liaison métallique Zn-O indiquent que les nanoparticules de ZnO ont été enveloppés par le polymère.

Dans le cas des nanocomposites à matrice copolymère, la bande caractérise les cycles quinoïdes, disparue pour une masse de ZnO supérieure à 1g et elle devient plus faible pour une masse de 3g dans le cas des nanocomposites à matrice PANI (cela est dus aux interactions des doublets libres d'électrons des atomes d'azote avec les oxydes métalliques donc il y avait un changement dans le moment dipolaire des liaisons C-N et ce changement dans le moment dipolaire peut affaiblir les forces de liaison de C=N, C=C et C-N.[30] Ces changements confirment les interaction entre le polymère et l'oxyde de zinc.

Tableau IV.7. Les pics caractéristiques IR de ZnO, poly(4ClAni-co-Ani), PANI pur et des nanocomposites poly(4ClAni-co-Ani)/ZnO et PANI/ZnO avec différentes masses de ZnO (1g, 2g, et 3g).

Attribution	Nombre d'onde								
	ZnO	Copoly	Copoly/ ZnO 1g	Copoly/ ZnO 2g	Copoly /ZnO 3g	PANI	PANI/ ZnO 1g	PANI/ ZnO 2g	PANI/ ZnO 3g
	Vibration d'élongation dans les cycles benzoides	//	1487	1493	1497	1494	1487	1502	1495
Vibration d'élongation dans les cycles quinoide	//	1574	1585	1544	1539	1573	1588	1592	1620
Vibration d'élongation de la liaison N-H	//	3228	3275	3280	3316	3218	3266	3266	3320
Vibration de déformation de la liaison C-H en dehors du plan	//	815	817	822	822	810	822	822	826
Zn-O	549	//	495	495	457	//	507	498	591
Vibration de déformation angulaire de la liaison C-N	//	1297	1297	1292	1287	1290	1305	1304	1285
B-N ⁺ H-B/Q=N ⁺ H-B	//	1138	1157	1101	1101	1123	1156	1156	1111
C-Cl	//	703	709	745	747	//	//	//	//

IV.1.2.3. Caractérisation par diffraction des rayons X

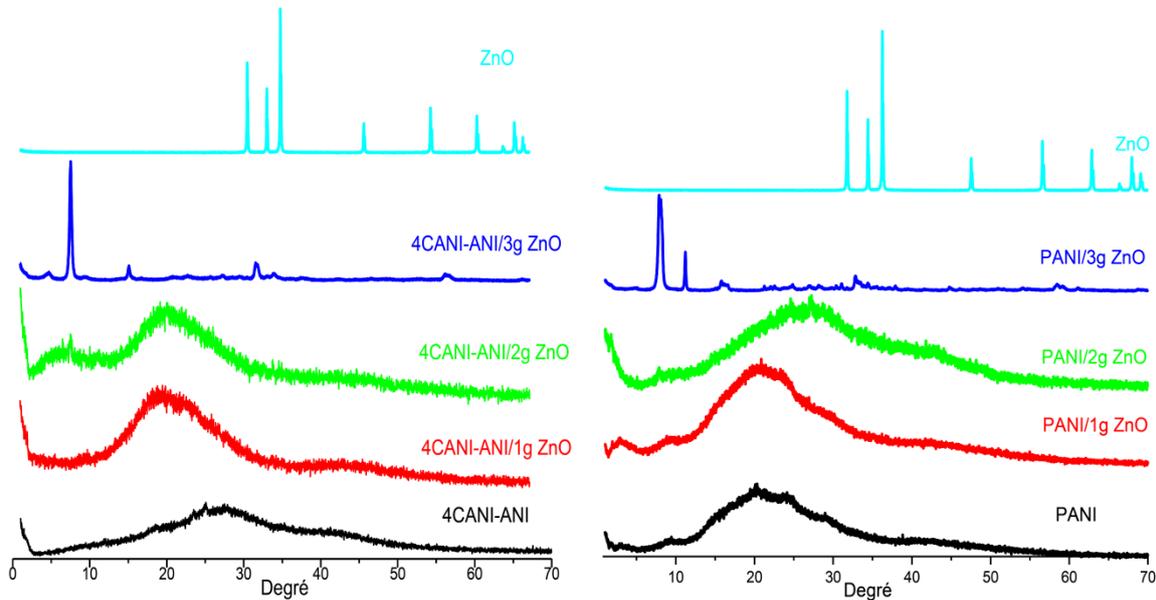


Figure IV.8. : Spectres DRX de ZnO, poly(4ClAni-Ani), PANI purs et des nanocomposites poly(4ClAni-co-Ani)/ZnO et PANI/ZnO avec différentes masses de ZnO (1g, 2g, et 3g).

L'Analyse DRX a été utilisée pour examiner la structure des nanocomposites et étudier l'effet de différentes quantités de ZnO sur la structure de polymère et pour faire une comparaison entre les homopolymères/ZnO et les copolymères/ZnO

On peut voir que les diagrammes de DRX pour le PANI/ZnO (1g), PANI/ZnO (2g), poly(4ClAni-co-Ani)/ZnO (1g) et le poly(4ClAni-co-Ani)/ZnO (2g) sont similaires à celle de poly(4ClAni) et les pics intenses de ZnO sont masqués par la présence de polymère, (elles sont de structure amorphe), Ceci est dû à la teneur négligeable de ZnO qui est bien enrobé par le polymère.

L'absence des pics de ZnO dans les nanocomposites indique que le ZnO a été incorporé au cœur des nanocomposites et dont la faible proportion ne permet pas d'être détecté par DRX. Ou peut-être que les nanoparticules de ZnO peuvent avoir formé des sels

solubles dans la réaction, qui ont été éliminés par lavage au cours de la filtration [30] et dans ce cas le ZnO ne peut être pas incorporé dans les nanocomposites.

Cependant pour une masse de 3g de ZnO les spectres des nanocomposites PANI/ZnO (3g) et le poly(4ClAni-co-Ani)/ZnO (3g) montrent une structure cristalline et certains pics de diffraction commencent à apparaître. Ces pics sont attribués à la maille hexagonale de l'oxyde métallique ZnO et on remarque aussi un décalage remarquable vers les angles faibles des pics caractérisant la structure sel émeraude, ce décalage est lié à des interactions polymère/oxyde de zinc. On peut observer que tous les pics correspondent au PANI/ZnO sont plus ou moins distincts par rapport au poly(4ClAni-co-Ani)/ZnO ce qui indique que la PANI était plus de nature cristalline.

Le pic relatif à l'orientation (011) qui est parallèle à l'axe y et z, observé autour de 7.85° , est le plus intense mais diminue progressivement, avec la diminution de la masse du renfort.

La figure IV.8. montre que l'intensité des pics a été augmentée par une quantité croissante de ZnO qui signifie qu'il y a une interaction entre le ZnO et le Polymère par formation d'une liaison d'hydrogène entre N-H et l'oxygène de ZnO [31].

Les résultats de la diffraction des rayons X confirment l'effet de ZnO sur les nanocomposites homopolymères/ZnO et copolymères/ZnO. Comme prévu, un faible pourcentage de ZnO n'a aucun effet sur la cristallinité du polymère alors qu'il peut faire des changements dans les propriétés de ce polymère conducteur [31].

IV.1.2.4. Propriétés électrochimiques

La figure IV.9 illustre l'influence de la masse de ZnO sur les réponses électrochimique.

Il est à noter que la poly(4ClAni-co-Ani) pur présente deux pics anodiques les plus intenses qui sont observés (à 0.47V et à 0.77V) et deux pics cathodiques observés (à 0.39V et à 0.71V) ce qui résulte des différences d'énergie potentiel ($\Delta E_{P1} = 80$ mV) et ($\Delta E_{P2} = 60$ mV).

Même réponse électrochimique est présenté par le nanocomposite poly(4ClAni-co-Ani)/ZnO (1g) où on a enregistré deux processus redox, le premier à (0.51/0.37V) avec un $\Delta E_{P1} = 140$ mV, le deuxième à (0.79/0.68V) avec un ΔE_{P2} près de 110mV.

En ce qui concerne les nanocomposites copolymère/ZnO avec une masse de ZnO supérieure à 1g (2g, 2.5g et 3g) ont la même réponse électrochimique qui présente un seul processus redox apparait à environ (0.50/0.38V) avec un $\Delta E_P = 120$ mV.

On observe que le polymère pur présente une différence d'énergie inférieure à celle des nanocomposites.

Les voltammogrammes cycliques des nanocomposites (PANI/ZnO) avec différentes masses de ZnO (1g et 2g) sont similaires à celle de PANI pur qui est caractérisé par deux pics anodiques au voisinage de 0,52V et 0,93V et au retour deux pics de réduction au voisinage de 0,30 V et 0,73 V ce qui résulte des différences d'énergie potentiel ($\Delta E_{P1} = 220$ mV) et ($\Delta E_{P2} = 200$ mV).

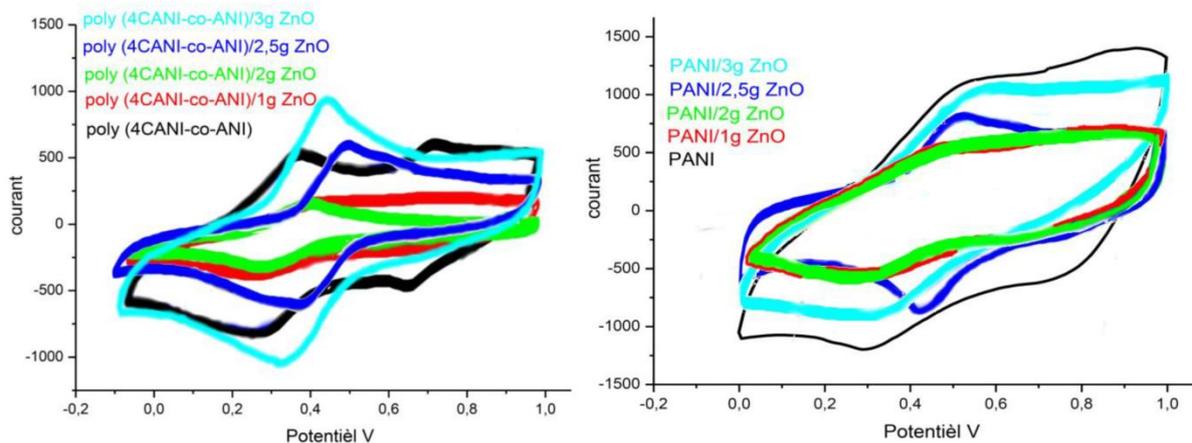


Figure IV.9. : Réponse électrochimique des nanocomposites poly(4ClAni-co-Ani)/ZnO, PANI/ZnO avec différentes quantités de ZnO et les polymères pur PANI et poly(4ClAni-co-Ani)

Il est aisé de noter l'augmentation de la hauteur des pics d'oxydation et de réduction avec une masse de ZnO est égal à 2,5g alors on peut observer pour le PANI/2,5g ZnO une bonne réponse électrochimique avec deux processus Redox, Le premier apparaît à 0,47/0,36V, qui résulte une différence d'énergie potentiel (ΔE_p) près de 110 mV; Le second processus est observé à 0,77/0.75V et donne une valeur de $\Delta E_p = 20\text{mV}$. Pour une masse de 3g le nanocomposite « PANI/ZnO (3g) » perd presque entièrement son activité électrochimique.

On constate que l'addition d'une grande quantité de ZnO dans le polymère a provoqué une mauvaise définition des pics d'oxydo-réduction par rapport à un polymère pur.

La comparaison des copolymères/ZnO avec les homopolymères/ZnO montre des formes des voltammogrammes différentes et en fin on déduit que tous les polymères sont électroactifs.

IV.1.2.5. Caractérisations par Spectroscopie UV

La figure IV.10 montre les spectres d'absorption UV-Vis de Poly(4ClANI-ANI), PANI pur et des nanocomposites *poly(4ClANI-co-ANI)/ZnO* et *PANI/ZnO* avec différentes masses de ZnO (1g, 2g, et 3g) qu'ils sont dissous dans la solution de N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP).

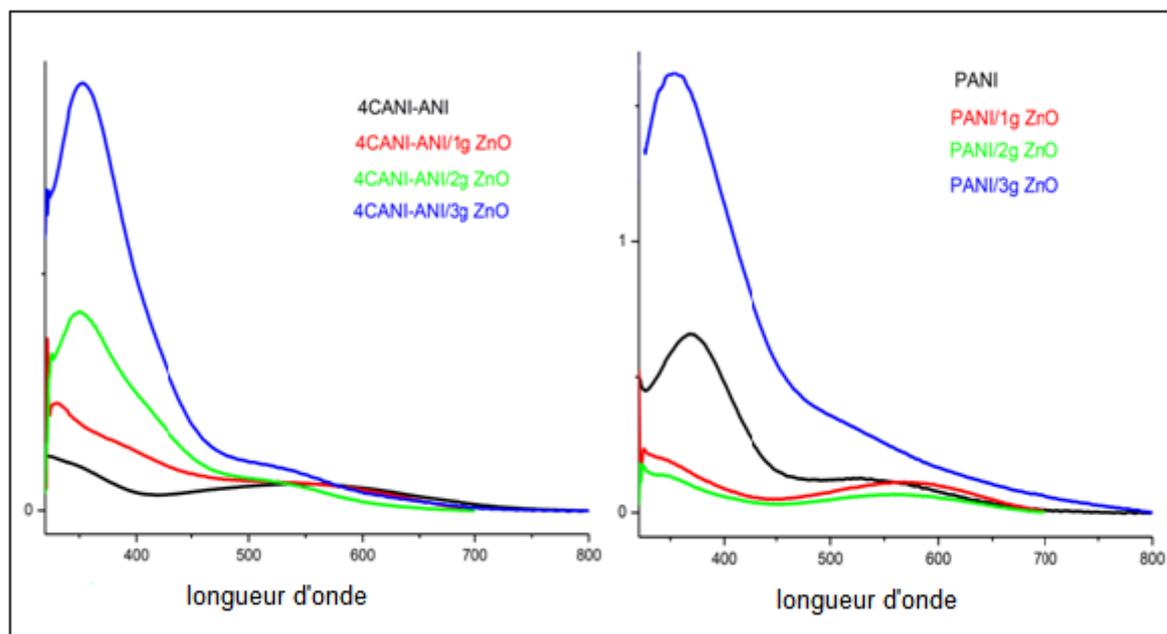


Figure IV.10. : Spectres UV-vis des nanocomposites *poly(4ClANI-co-ANI)/ZnO*, *PANI/ZnO* avec différentes quantités de ZnO et les polymères pur PANI et *poly(4ClANI-co-ANI)*.

Tous les échantillons présentent deux bandes d'absorption caractéristique, la bande d'absorption située à 357 nm est attribuée à la transition $\pi-\pi^*$ des cycles benzéniques, tandis que la deuxième bande d'absorption se déplace vers les longueurs d'onde plus courtes (580 nm à 539 nm) pour le PANI/ZnO et (de 572 nm à 540 nm) pour le *poly(4ClANI-ANI)/ZnO*. Cette bande correspond à la transition des électrons de l'orbitale (HOMO) du système benzoïde à l'orbitale (LUMO) du système quinoïde [32,33]. La position du λ_{\max} de cette transition évolue vers le bleu avec l'augmentation de la masse de ZnO traduisant l'obtention des chaînes polymériques plus courtes et déprotonée en raison de l'interaction entre l'oxygène de ZnO et le -NH de polymère.

Tableau IV.8. Les bandes caractéristiques de PANI, poly(4ClAni-co-Ani) et des nanocomposites (homopolymère/ZnO) et (copolymère/ZnO)

Echantillons	La longueur d'onde		Echantillons	La longueur d'onde	
	Transition $\pi-\pi^*$	Transition $n-\pi^*$		Transition $\pi-\pi^*$	Transition $n-\pi^*$
poly(4ClAni-Ani)	357	572	PANI	369	580
poly(4ClAni-Ani)/ ZnO (1g)	330	569	PANI/ZnO(1g)	326	572
poly(4ClAni-Ani)/ZnO(2g)	350	543	PANI/ZnO(2g)	338	561
poly(4ClAni-Ani)/ZnO(3g)	353	540	PANI/ZnO(3g)	351	539

En comparant les spectres d'absorption, on trouve que l'intensité des bandes correspondant à la transition $\pi-\pi^*$ augmente considérablement pour les nanocomposites à matrice copolymère poly(4ClAni-Ani)/ZnO par rapport aux nanocomposites à matrice homopolymère et un décalage notable des positions des bandes vers le rouge est observé pour les nanocomposites à matrice homopolymère en comparant par les nanocomposites à matrice copolymère, Ceci indique une longueur de conjugaison élevée apparaisse dans les nanocomposites homopolymère sauf pour une masse de ZnO égal à 3g ou ils ont presque la même longueur d'onde λ_{\max} . La longueur de conjugaison effective favorise des chaînes de structure plane et des facteurs stériques qui empêchent de donner des chaînes linéaires. Le tableau IV.8 montre la position des bandes de chaque matériau.

IV.1.3. Caractérisations des nanocomposites à base d'aniline et/ou 3-chloroaniline et à base d'aniline et/ou 2-chloroaniline

IV.1.3.1. Rendement massique

Dans les conditions préalables, les synthèses de ces composites hybrides présentent les valeurs de rendements illustrées dans le tableau IV.9.

Tableau IV.9. Rendement des réactions pour la synthèse des nanocomposites à base d'aniline et/ou (2-Chloroaniline) et à base d'aniline et/ou (3-Chloroaniline) avec 2,5g de ZnO.

Produits	Rendement (%)
PANI/ZnO	62,31
poly(2ClAni)/ZnO	51,63
poly(2ClAni-co-Ani)/ZnO	58,07
poly(3ClAni)/ZnO	44,26
poly(3ClAni-co-Ani)/ZnO	48,90

La valeur la plus importante de rendement est celle de PANI/ZnO suivi par celle du nanocomposite à base de (2ClAni) ; ensuite les nanocomposites à base de (3ClAni) et en fin les nanocomposites à matrice poly(4ClAni).

Ces résultats montrent que la position du chlore joue un rôle important dans la formation des nanocomposites à matrice polymère.

IV.1.3.2. Analyse par Spectroscopie IR

La figure IV.11 montre les spectres infra rouge enregistrés pour les polymères purs et les nanocomposites à base des deux isomères 2-chloroaniline et 3-chloroaniline.

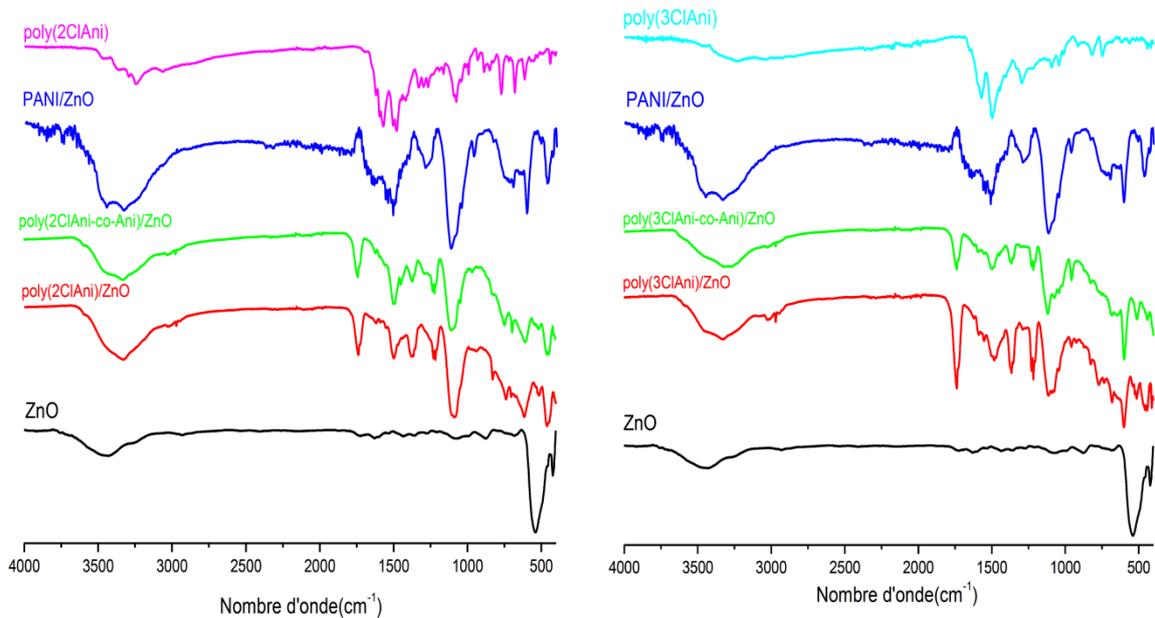


Figure IV.11. : Spectres FT-IR de ZnO, des nanocomposites PANI/ZnO, poly(2ClAni)/ZnO, poly(2ClAni-co-Ani)/ZnO, poly(3ClAni)/ZnO, poly(3ClAni-co-Ani)/ZnO et des polymères purs poly(2ClAni) et poly(3ClAni)

Tableau IV.10. Les pics caractéristiques IR de ZnO, poly(2ClAni), poly(3ClAni) pur et des nanocomposites PANI et/ou poly(2ClAni)/ZnO et PANI et/ou poly(3ClAni)/ZnO.

Attribution	Nombre d'onde							
	ZnO	poly(2ClAni)	poly(2ClAni)/ZnO 2,5g	PANI/ ZnO 2,5g	poly(2ClAni-co-Ani)/ZnO 2,5g	poly(3ClAni)	poly(3ClAni)/ZnO 2,5g	poly(3ClAni-co-Ani)/ZnO 2,5g
Vibration d'élongation dans les cycles benzoides	//	1495	1500	1500	1493	1493	1479	1500
Vibration d'élongation dans les cycles quinoïde	//	1563	1585	1620	1539	1575	1588	1557
Vibration d'élongation de la liaison N-H	//	3231	3325	3320	3331	3042	3338	3305
vibration de déformation la liaison C-H en dehors du plan	//	815	828	826	828	803	829	830
Zn-O	549	//	454	591	458	//	461	512
Vibration de déformation angulaire de la liaison C-N	//	1293	1222	1290	1223	1300	1230	1228
B-N ⁺ H- B/Q=N ⁺ H-B	//	1094	1103	1112	1107	1101	1114	1120
C-Cl	//	615	744	//	751	618	739	770
Conversion des cycles Q en cycle B	/	/	1736	1634	1742	/	1736	1736

On remarque que les majorités des bandes importantes sont communes dans tous les spectres des nanocomposites. Les différents nombres d'ondes existants sont résumés dans le tableau IV.10.

Par observation attentive de FTIR, les fréquences de vibration caractéristiques des liaisons C-N sont considérablement déplacées vers le côté le plus basse fréquence dans tous les nanocomposites. On peut voir aussi que l'ajout de ZnO entraîne un décalage des pics correspondant aux liaisons N-H et C-H vers les forts angles. Ceux-ci confirment la formation des nanocomposites et suggèrent également une interaction entre la chaîne polymère et les nanoparticules de ZnO[34].

L'augmentation de l'intensité d'absorption par l'ajout de ZnO est due à la distribution uniforme de ZnO dans la matrice organique et l'élimination de l'agglomération.

IV.1.3.3. Caractérisation par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est utilisée pour étudier l'arrangement et l'orientation des chaînes polymère au sein du matériau puis comparer le poly(2-Chloroaniline)/ZnO avec le poly(3-Chloroaniline)/ZnO. Ainsi il existe une forte corrélation entre le degré de cristallinité des polymères conducteurs et leurs conductivités électriques, plus le degré de cristallinité s'élève, plus la conductivité élève aussi [35]. Ce comportement s'explique par le fait que le transport intrachânes et interchânes des électrons est favorisé dans les systèmes ordonnés.

Les spectres de diffraction des rayons X des polymères poly(2ClAni) et poly(3ClAni) et des nanocomposites: poly(2ClAni)/ZnO, PANI/ZnO et poly(2ClAni-Ani)/ZnO, poly(3ClAni)/ZnO et poly(3ClAni-co-Ani)/ZnO sont donnés par la Figure IV.12.

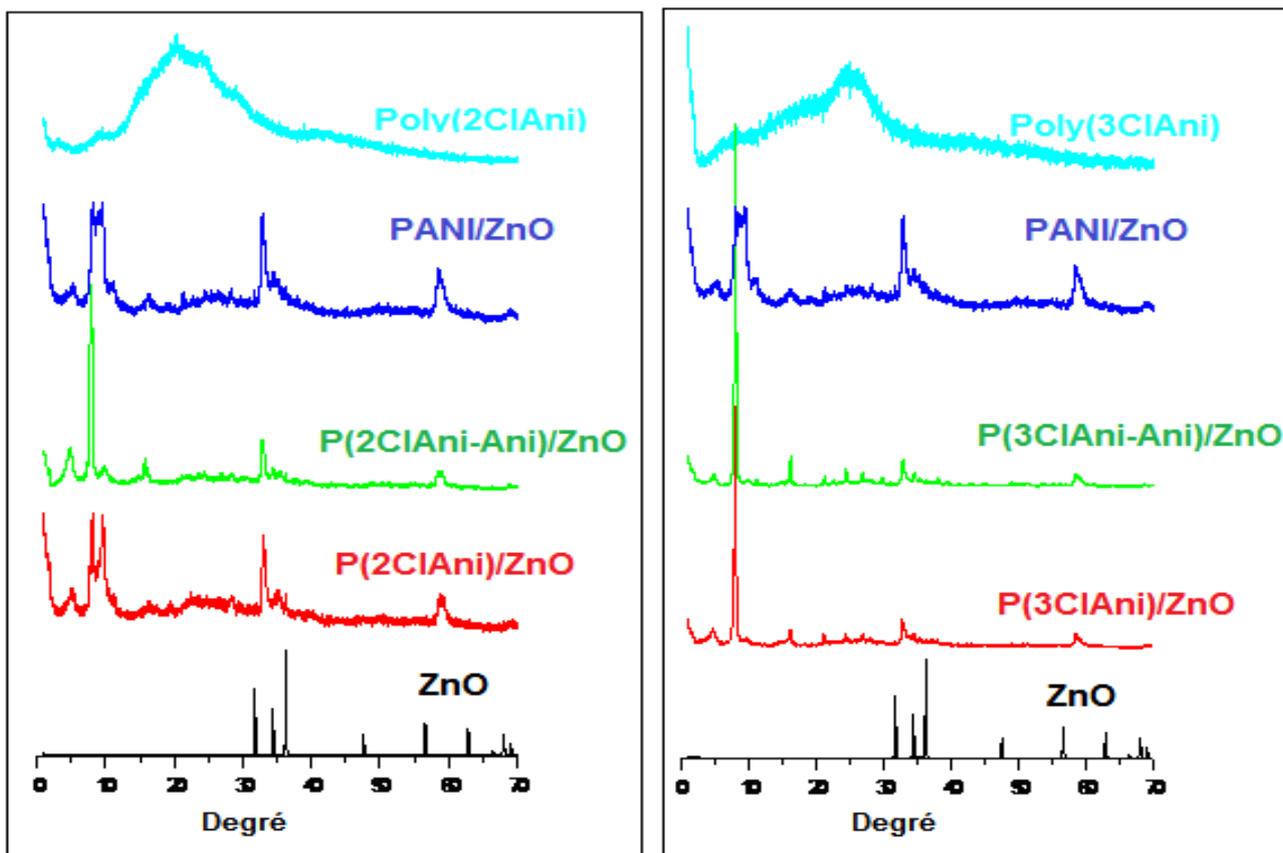


Figure IV.12. : Les spectres DRX des nanocomposites PANI/ZnO, poly(2ClAni)/ZnO, poly(2ClAni-co-Ani)/ZnO, poly(3ClAni)/ZnO, poly(3ClAni-co-Ani)/ZnO et des polymères purs poly(2ClAni) et poly(3ClAni).

Sur ces spectres on remarque une série de pics de diffraction qui se surpassent en intensité représentant les plans de diffraction de notre composé, de larges pics de diffraction se produisent entre 4.74° et 16.1° , due à la diffraction des chaînes polymères et on remarque l'apparition de certains pics qui témoignent la présence de la structure hexagonale de type wurtzite de ZnO. (L'identification des pics se fait par comparaison des distances inter-réticulaires consignées dans les fiches JCPDS).

On observe également que globalement le pic le plus intense est le (011), ce qui témoigne que la croissance est favorisée suivant les axes y et z, on peut voir aussi que la

position des pics n'est pas exactement la même pour tous les nanocomposites ce qui nous informe sur le changement des paramètres de maille avec l'introduction de l'oxyde de Zinc.

l'étude de la diffraction des rayons X indique que les polymères poly(2ClAni) et le poly(3ClAni) subissent des interactions interfaciales[36-37]avec des cristallites de ZnO et perdent leur propre morphologie en mélangeant avec des cristaux de ZnO.

Par observation attentive on remarque que les nanocomposites à matrice poly(3ClAni) ont une forme plus cristalline avec des pics plus intenses que les nanocomposites à matrice poly(2ClAni).

IV.1.3.4. Réponse électrochimique

Les voltammogrammes représentés sur la figure IV.13ont été obtenu pour le poly(2ClAni) pur, le poly(2ClAni)/ZnO, le poly(2ClAni-co-Ani)/ZnO et PANI/ZnOà une vitesse de balayage de 50 mV/s.

Deux signales redox sont observés pour le poly(2ClAni) et tous les nanocomposites sauf le poly(2ClAni)/ZnO qui présente un seul pic cathodique. (Les valeurs de potentiel sont mentionnées dans le tableau IV.11.).

La différence entre les quatre propriétés électrochimiques indique que la structure des quatre échantillons est différente. Cette remarque confirme l'existence des deux monomères dans la structure des nanocomposites (copolymères/ZnO) et montre l'incorporation de ZnO dans les matériaux.

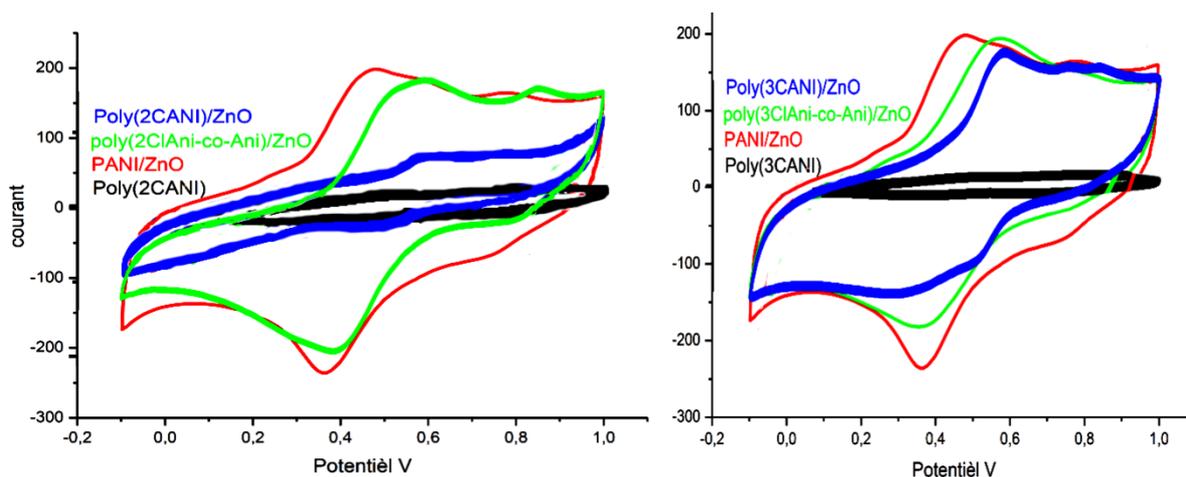


Figure IV.13: Réponses électrochimiques des nanocomposites PANI/ZnO, poly(2ClAni)/ZnO, poly(2ClAni-co-Ani)/ZnO, poly(3ClAni)/ZnO, poly(3ClAni-co-Ani)/ZnO et des polymères purs poly(ClAni) et poly(3ClAni).

Tableau IV.11. Réponses électrochimiques de poly(2ClAni) et des nanocomposites poly(2ClAni)/ZnO, poly(2ClAni-co-Ani)/ZnO et PANI/ZnO

Produit	E_{ox1}	E_{red1}	ΔE_{p1}	E_{ox2}	E_{red2}	ΔE_{p2}
poly(2ClAni)	0,51	0,34	0,17	0,82	0,67	0,15
poly(2ClAni)/ZnO	0,59	0,49	0,1	0,75	0,49	0,26
poly(2ClAni-co-Ani)/ZnO	0,57	0,38	0,19	0,85	0,79	0,06
PANI/ZnO	0,47	0,36	0,11	0,77	0,75	0,02

L'analyse qualitative des voltammogrammes enregistrés a révélé, pour le poly(3ClAni)/ZnO, la présence de deux pics successifs de réduction Red (0.30V, 0.50V) auxquels correspondent les pics d'oxydation OX (0.58V, 0.75V).

Ce qui concerne le poly(3ClAni-co-Ani)/ZnO On constate un seul processus redox centrés à (0.56/0.35V).

Les réponses électrochimiques de ces nanocomposites sont illustrées dans le tableau IV.12.

Tableau IV.12. Réponses électrochimiques de poly(3ClAni) et des nanocomposites poly(3ClAni)/ZnO, poly(3ClAni-co-Ani)/ZnO et PANI/ZnO.

Produit	E_{ox1}	E_{red1}	ΔE_{p1}	E_{ox2}	E_{red2}	ΔE_{p2}
poly(3ClAni)	0,49	0,34	0,15	0,80	0,66	0,14
poly(3ClAni)/ZnO	0,58	0,30	0,28	0,75	0,50	0,25
poly(3ClAni-co-Ani)/ZnO	0,56	0,35	0,21	/	/	/
PANI/ZnO	0,47	0,36	0,11	0,77	0,75	0,02

IV.1.3.5. Analyse par spectroscopie UV-visible

Afin d'étudier les propriétés optiques de nos matériaux, une analyse par spectroscopie UV-vis a été réalisée. La figure IV.14. présente les spectres UV-visible de poly(3ClAni) et des nanocomposites poly(3ClAni)/ZnO, PANI/ZnO et poly(3ClAni-co-Ani)/ZnO.

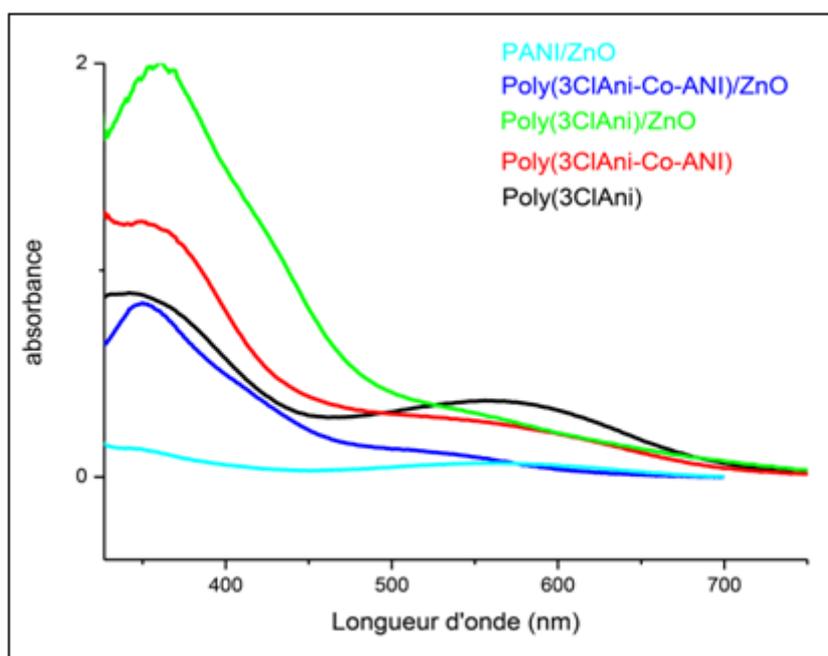


Figure IV.14. Spectres UV-vis des nanocomposites poly(3ClAni)/ZnO, PANI/ZnO, poly(3ClAni-co-Ani)/ZnO et des polymères purs poly(3ClAni) et poly(3ClAni-co-Ani).

Le spectre de Poly(3ClAni) montre deux bandes d'absorption principales, la première est attribuée au transition $\pi-\pi^*$ de système aromatique ($\lambda = 342$ nm) et la deuxième bande correspond au transition $n-\pi^*$ de groupe C=N ($\lambda = 576$ nm), comme indique la Figure IV.14.

Il a été trouvé que la forme de spectre UV de poly (3ClAni-Co-ANI) est semblable à celle de poly(3ClAni) pur mais un certain déplacement des bandes est remarqué.

Dans le cas de nanocomposite : poly(3ClAni)/ZnO, le pic faible autour de 570 nm est attribué à l'interaction sélective entre le ZnO et les cycles quinoïde de polymère. En outre, par l'addition des nanoparticules de ZnO, l'intensité du pic ($\pi-\pi^*$) augmente en raison de l'interaction entre les nanoparticules de ZnO et le polymère [32].

Le pic autour de 342 nm de poly(3ClAni) qui est basé sur la transition $\pi-\pi^*$ de cycle benzénique est signé à environ 358nm dans le cas de nanocomposite poly(3ClAni)/ZnO, l'augmentation de la longueur d'onde est due aux interactions entre les atomes d'oxygène de ZnO et les groupes N-H de polymère.

On obtient des résultats similaires avec le poly(3ClAni-co-Ani)/ZnO et le PANI/ZnO.

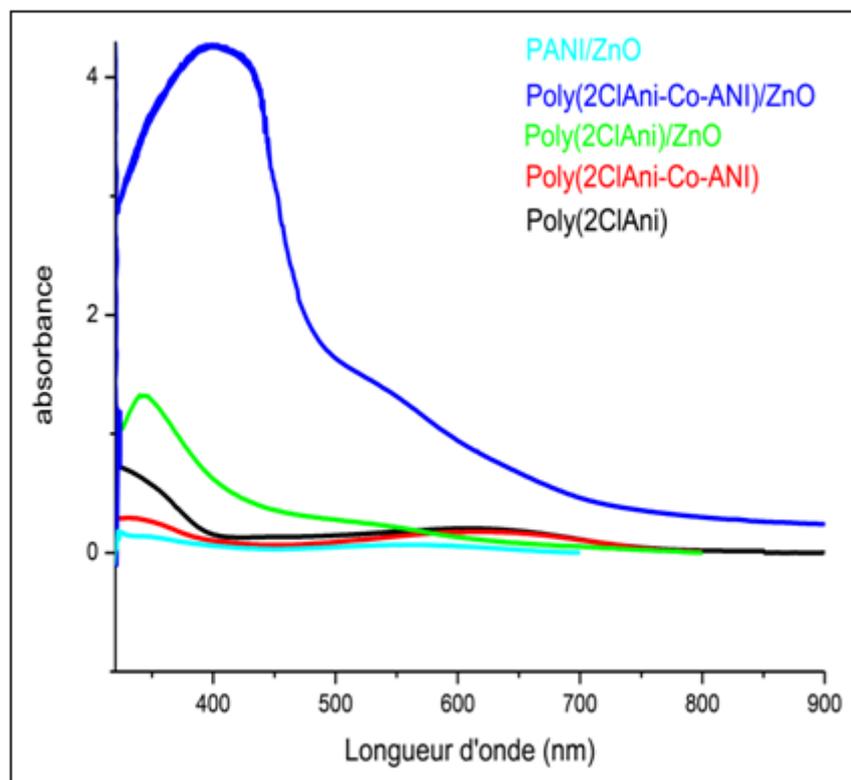


Figure IV.15. Spectres UV-vis des nanocomposites *poly(2ClAni)/ZnO*, *PANI/ZnO*, *poly(2ClAni-co-Ani)/ZnO* et des polymères purs *poly(2ClAni)* et *poly(2ClAni-co-Ani)*.

Sur la figure IV.15, nous observons les spectres d'absorption d'U.V- visible, pour le *poly(2ClAni)*, *poly(2ClAni-co-Ani)* et les nanocomposites *poly(2ClAni)/ZnO*, *poly(2ClAni-co-Ani)/ZnO* et *PANI/ZnO*, les bandes situées entre (315 et 343 nm), impliquent la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ des cycles benzéniques et les bandes qui sont entre (542 et 618 nm) indiquent l'existence des cycles quinoïques.

Dans le cas de *poly(2ClAni)/ZnO* et le *poly(2ClAni-co-Ani)/ZnO* le deuxième pic est très faible par rapport au polymère pur.

Les spectres des analyses UV-vis des nanocomposites à base de (2ClAni) montrent des résultats semblables à celles trouvées sur les nanocomposites synthétisés à base de (3ClAni).

Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre une méthode de synthèse des nanocomposites constitué d'un polymère conducteur (PANI et/ou l'un des isomères de chloroaniline (poly(4ClAni) ou poly(3ClAni) ou poly(2ClAni)) et une charge (l'oxyde de zinc). Ensuite on a étudié l'influence de la quantité du renfort sur les propriétés des nanocomposites (PANI et/ou poly(4ClAni)) en gardant toujours les mêmes conditions opérationnels et en changeant les masses des nanoparticules de ZnO (ZnO: 1 g, 1,5 g, 2 g, 2,5 g et 3 g).

La caractérisation de la structure moléculaire de composite polymère/ZnO montre que Les nanoparticules de ZnO ont été revêtues avec le Polymère par polymérisation oxydative in situ de monomère.

Les résultats des caractérisations par spectroscopies UV-Visible, FTIR et DRX et XPS confirment qu'il existe une forte interaction entre le polymère et les nanoparticules de ZnO ce qui augmente la stabilité de polymère, ceci est confirmé par l'analyse thermique (ATG).

D'après les diffractogrammes RX nous avons obtenu des nanocomposites poly(4ClAni)/ZnO avec différentes structures selon la quantité de ZnO utilisé

Le comportement électrochimique des échantillons a été analysé par voltamétrie cyclique. les procédés d'oxydo-réduction observées indiquent que la polymérisation sur les nanoparticules de ZnO produit des polymères électroactifs et une bonne réponse électrochimique a été observée pour les nanocomposites poly(4ClAni)/ZnO qui contient une masse de nanoparticule ZnO inférieure à 2 g.

L'Etude de la conductivité des nanocomposites en fonction du taux de ZnO ajouté montre que les chaînes de polymère sont séparées par les nanoparticules de ZnO ce qui limite

le transport interchaînes. De ce fait une masse de 1g de ZnO est idéal pour la synthèse d'un nanocomposite à la fois conducteur et stable thermiquement.

Dans le cas de poly(4ClAni)/ZnO et poly(4ClAni-co-Ani)/ZnO le rendement augmente avec l'augmentation de la quantité de renfort ZnO. On a constaté ainsi que la valeur la plus importante de rendement est celle de PANI/ZnO suivi par celle du nanocomposite à matrice poly(2ClAni) ; ensuite les nanocomposites à matrice poly(3ClAni) et en fin les nanocomposites à matrice poly(4ClAni) que se soit la matrice est un homopolymère ou copolymère.

On conclue que la structure du nanocomposite est intimement reliée d'abord à la quantité d'oxyde métallique ZnO utilisée et à la nature de la matrice.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoc. *J. Appl. Phys.* **98**, 4130(2005).
- [2]. A.L. Stroyuk, V.V. Shvalagin, S. YaKuchmii. *J. PhotochemPhotobiol. A-Chem.* **173**, 185 (2005).
- [3]. Y. Li, W. Xie, X. Hu, G. Shen, X. Zhou, Y. Xiang, X. Zhao, P. Fang. *Langmuir.* **26**, 591(2010).
- [4]. Y. He. *Applied Surface Science.* **249**, 1(2005).
- [5]. A.K. Zak, M.E. Abrishami, W.H. Majid, R. AbdYousefi, S.M. Hosseini. *Ceram Inter.* **37**, 393 (2011).
- [6]. J. Tang, X. Jing, B. Wang, F. Wang. *Synthetic Metals.* **24**, 231(1998).
- [7]. A. Mostafaei, F. Nasirpouri. *Progress in Organic Coatings.* **77**, 146 (2014).
- [8]. A.B. Dehkordi, J. Moghaddam, A. Mostafaei. *Materials Research Bulletin.* **48**, 4235 (2013).
- [9]. S.K. Shukla, A. Tiwari, G.K. Parashar, A.P. Mishra, G.C. Dubey. *Talanta.* **80**, 565(2009).
- [10]. O. Misoon, K. Seok. *Electrochimica Acta.* **59**, 196 (2012).
- [11]. H.K. Chaudhari, D.S. Kelkar. *Polymer International.* **42**, 380 (1997).
- [12]. S.W. Phang, M. Tadokoro, J. Watanabe, N. Kuramoto. *Synthetic Metals.* **158**, 251 (2008).

- [13]. I. Radja, H. Djelad, E. Morallon, A. Benyoucef. *Synthetic Metals*. **202**, 25 (2015).
- [14]. F. Chouli, I. Radja, E. Morallon, A. Benyoucef. *Polymer Composites*.
doi:10.1002/pc.23837.
- [15]. F. Z. Dahou, M. A. Khaldi, A. Zehhaf, A. Benyoucef, M. I. Farrahi. *Advances in Polymer Technology*.doi:10.1002/adv.21566.
- [16]. S. Cho, J.S. Lee, J. Jun, J. Jang. *Journal of Materials Chemistry A*. **2**, 1955 (2014).
- [17]. J.E. Park, S.G. Park, A. Koukitu, O. Hatozaki, N. Oyama. *Synthetic Metals*. 141, 265 (2004).
- [18]. C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg (Eds.),
Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer, Minnesota (1979).
- [19]. A. Qaiser, M. Hyland, D. Patterson. *Synthetic Metals*. 162, 958 (2012).
- [20]. K. Tan, B. Tan. *Journal of Chemical Physics*. **94**, 5382 (1991).
- [21]. A. Paphanassiou. *Journal of Physics D: Applied Physics*. **35**, L88 (2002).
- [22]. D.A. Seanor, *Electrical Properties of Polymers*, Academic Press, New York. pp 2-3(1982).
- [23]. R.H. Gonclaves, W.H. Schreiner, E.R. Leite. *Langmuir*. **26**, 11657 (2010).
- [24]. H. Sozeri, U. Kurtan, R. Topkaya, A. Baykal, M.S. Toprak. *Ceram.Int*. **39**, 5137 (2013).
- [25]. L.S.N.E. Mirhashemi, M. Rabbani, S.M.H.E. Mirhashemi, R. Rahimi, E. Asadi, S. Azodi-Deilami. *Journal of Alloys and Compounds*. **646**, 1157 (2015).

- [26]. R. Gangopadhyay, A. De. *European Polymer Journal*. **35**, 1985 (2000).
- [27] S.G. Pawar, S.L. Patil, M.A. Chougule, A.T. Mane, D.M. Jundale, V.B. Patil, *Int. J. Polym. Mater.* **59** (2010) 777–785.
- [28] B.K. Sharma, N. Khare, S.K. Dhawan, H.C. Gupta, Dielectric properties of nanoZnO-polyaniline composite in the microwave frequency range, *Journal of Alloys and Compounds* **477** (2009) 370–373.
- [29] H. He, Preparation of polyaniline/nano-ZnO composites via a novel Pickering emulsion route, *Powder Technology* **147** (2004) 59–63.
- [30] Venu Gopal Bairi, Brock A. Warford, Shawn E. Bourdo, Alexandru S. Biris, Tito Viswanathan. Synthesis and Characterization of Tanninsulfonic Acid Doped Polyaniline–Metal Oxide Nanocomposites. DOI 10.1002/app.35242 (2011)
- [31] Amir Mostafaei, Ashkan Zolriasatein. Synthesis and characterization of conducting polyaniline nanocomposites containing ZnO nanorods. *Progress in Natural Science: Materials International* **2012;22(4):273–280**
- [32] J. Deng, C.L. He, Y. Peng, J. Wang, X. Long, P. Li, A.S.C. Chan, Magnetic and conductive Fe₃O₄-polyaniline nanoparticles with core-shell structure, *Synthetic Metals* **139**(2003) 295–301.
- [33] P.K. Khanna, N. Singh, S. Charan, A.K. Viswanath, Synthesis of Ag/polyaniline nanocomposite via an in situ photo-redox mechanism, *Materials Chemistry and Physics* **92** (2005) 214–219.
- [34] Blaszkiewicz M, McLachlan DS, Newnham R (1992) The volume fraction and temperature dependence of the resistivity in carbon black and graphite polymer composites: an effective media-percolation approach. *J Polym Eng Sci* **32**: 421–425

- [35] E. Genies, "Des plastiques conducteurs". Pour la science. Avril (1988).
- [36] Stoyanov H, Kollosche M, Risse S, McCarthy DN, Kofod G (2011) Elastic block copolymer nanocomposites with controlled interfacial interactions for artificial muscles with direct voltage control. *Soft Matter* 7:194–202
- [37] Ma P, Mo S, Tang B, Kim J (2010) Dispersion, interfacial interaction and reagglomeration of functionalized carbon nanotubes in epoxy composites. *Carbon* 48:1824–1834.

Chapitre V

Synthèse et caractérisations des nanocomposites à base des trois isomères de chloroaniline et l'aniline avec TiO_2



Introduction

Dans ce chapitre, la polymérisation d'oxydation in-situ de l'aniline et/ou chloroaniline dans une suspension de nanoparticules de TiO₂ est réalisée pour former des nanocomposites (PANI/TiO₂, Poly (4ClAni)/ TiO₂, Poly (4ClAni-co-Ani) / TiO₂, Poly (3ClAni)/ TiO₂, Poly (3ClAni-co-Ani) / TiO₂, Poly (2ClAni)/ TiO₂ et Poly (2ClAni-co-Ani) / TiO₂) l'oxyde métallique TiO₂ est utilisé comme un renfort pour étudier son effet sur les composites et dont le but d'améliorer les propriétés des polymères étudiés. On a utilisé le dioxyde de titane comme un renfort en raison de leur faible cout de production, et surtout de leurs propriétés. Des analyses par spectroscopie UV-visible, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la diffraction par Rayons-X (DRX), La spectroscopie de photoélectrons X (XPS), analyse thermogravimétrique (ATG) et la voltamétrie cyclique (V.C) des nanocomposites sont étudiées pour montrer la forte interaction entre les nanoparticules de TiO₂ et le polymère. La conductivité électrique des nanocomposites est mesurée et analysée en utilisant la technique des quatre-pointes.

Dans ce type de polymérisation, les nanoparticules de TiO₂ présentent un effet de nucléation ce qui en résulte la formation d'une couche de polymère autour de l'oxyde de titane. D'où une structure « core/shell » se forme [1]. Afin de faciliter la formation de cette structure avec le polymère, les particules de TiO₂ peuvent être protonées par un échange d'ions avec l'HCl, le polymère est greffé sur leur surface par la méthode d'oxydation. L'activation de l'oxyde de titane est réalisée afin d'assurer la formation des composites stables [2] ainsi que la création des liaisons de types physiques et/ou chimiques est essentielle afin de produire des composites présentant des propriétés différentes de celles de leurs constituants.

Les conditions des produits synthétisés dans cette partie sont présentées dans le tableau suivant.

Tableau V.1 : Conditions de la synthèse des nanocomposites polymère/TiO₂

Condition Produit	Température (°C)	rapport molaire Oxydant:Monomère	Dopant	Temps de Réaction (h)	Masse du renfort (g)
polymère/TiO ₂	5°C durant les 3 ^h premiers de réaction	1:1	HCl	24	0,5

V.1. CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES (POLYMERE/TiO₂)

V.1.1. Caractérisation des nanocomposites à base d'aniline et/ou 2-chloroaniline

V.1.1.1. Détermination du rendement massique

Tableau V.2 : Rendements des nanocomposites synthétisés à base d'aniline et/ou 4-Chloroaniline

Produits	Rendement (%)
PANI/TiO ₂	65,18
Poly(4ClAni)/TiO ₂	60
Poly(4ClAni-co-Ani)/TiO ₂	87,39

On remarque que les valeurs de rendement vont augmenter lorsqu'on a utilisé le TiO₂ comme renfort, la synthèse du Poly (4ClAni-co-Ani) / TiO₂ présente la valeur la plus élevée (87,39 %) et celle du Poly (4ClAni)/ TiO₂ présente la basse valeur donc la synthèse des nanocomposites dans le cas d'aniline et de 4-Chloroaniline a tendance à la formation des nanocomposites à matrice copolymère que des nanocomposites à matrice homopolymère.

V.1.1.2. Caractérisations par Spectroscopie IR

La plus part des fréquences de vibration des liaisons chimiques se trouvent dans le domaine Infra Rouge (IR) du rayonnement électromagnétique. Ainsi, si on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans ce domaine, il y aura absorption de l'énergie incidente à chaque fois que la fréquence de celle-ci sera égale à une des fréquences de vibration de la liaison. Les spectres de transmission pour l'IR sont obtenus par un balayage systématique, le nombre d'onde σ variant de 500 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . Chaque fréquence absorbée caractérise un type de vibration d'un type de liaison. Nous utiliserons cette propriété pour suivre l'évolution des liaisons Ti-O dans les nanocomposites, que nous voulons caractériser.

Pour la poly (4ClAni) Nous observons une bande d'absorption caractéristique des vibrations de la liaison N-H à 3228 cm^{-1} en accord avec un certain nombre d'auteurs [3]. De même on note la présence de deux bandes de vibration autour de 1555 et $1489,8 \text{ cm}^{-1}$ caractéristique des vibrations de la double liaison C= N et C= C pour les cycles quinoides et benzéniques. la bande d'absorption située à 1173 cm^{-1} est due à des espèces chargées Q=N⁺H-B et B-N⁺H-B, qui est formé au cours de la protonation de poly(4ClAni) [4], la bande à environ 1300 cm^{-1} est attribuée au déformation angulaire de la liaison C-N d'une amine secondaire. La présence de la bande à 774 cm^{-1} est associée à l'atome du chlore fixé sur l'anneau de phényle et à 819 cm^{-1} appartenant au C-H hors du plan [5].

La présence de ces bandes d'absorption montre la polymérisation du monomère 4-Chloroaniline.

De même, qu'il est toujours bon de rappeler que d'une manière générale le domaine haute fréquence correspond aux vibrations de l'eau et des molécules organiques, alors que les

molécules organométalliques vibrent dans le domaine des basses fréquences. Dans notre cas, nous voulons détecter les vibrations des liaisons Ti – O et éventuellement des liaisons Ti = O. Ce qui nous entraîne par conséquent à nous intéresser aux basses fréquences. Selon certains autres auteurs [6] que c'est dans la bande spectrale [400 cm⁻¹, 800 cm⁻¹] que peuvent être éventuellement les vibrations de telles liaisons. Plus précisément, ce domaine appartient aux fréquences dites d'élongation (autrement stretching) ν Ti-O de la chaîne -[Ti-O-Ti-O-Ti-O]-

Pour le TiO₂, les pics à 489, 1644 et 3437 cm⁻¹ sont assignés respectivement aux vibrations du Ti–O–Ti, vibrations de déformation d'O–H et les modes symétriques et antisymétriques d'O–H des groupes d'hydroxyles et des molécules d'eaux adsorbées sur la surface des nanoparticules du TiO₂ [7,8].

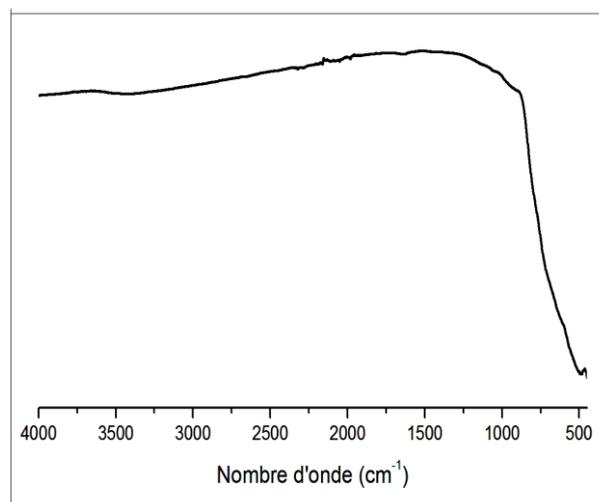


Figure V.1 : Les Spectres FT-IR de TiO₂

Les spectres FT-IR de TiO₂, poly (4ClAni) et des composites hybrides : poly (4ClAni)/TiO₂, PANI/TiO₂ et poly (4ClAni-co- Ani)/TiO₂ sont présentés sur la Figure V.2.

La présence de TiO₂ dans les nanocomposites a entraîné le décalage de la plupart des pics par rapport aux spectres de la poly (4ClAni) pur et de TiO₂ et aussi le changement dans les intensités relatives. Par exemple dans le spectre FT-IR de TiO₂ le pic à 490 cm⁻¹ est décalé

vers 480 cm⁻¹ pour le nanocomposite poly(4ClAni)/TiO₂ en raison des interactions fortes entre les particules de la poly(4ClAni) et le TiO₂.

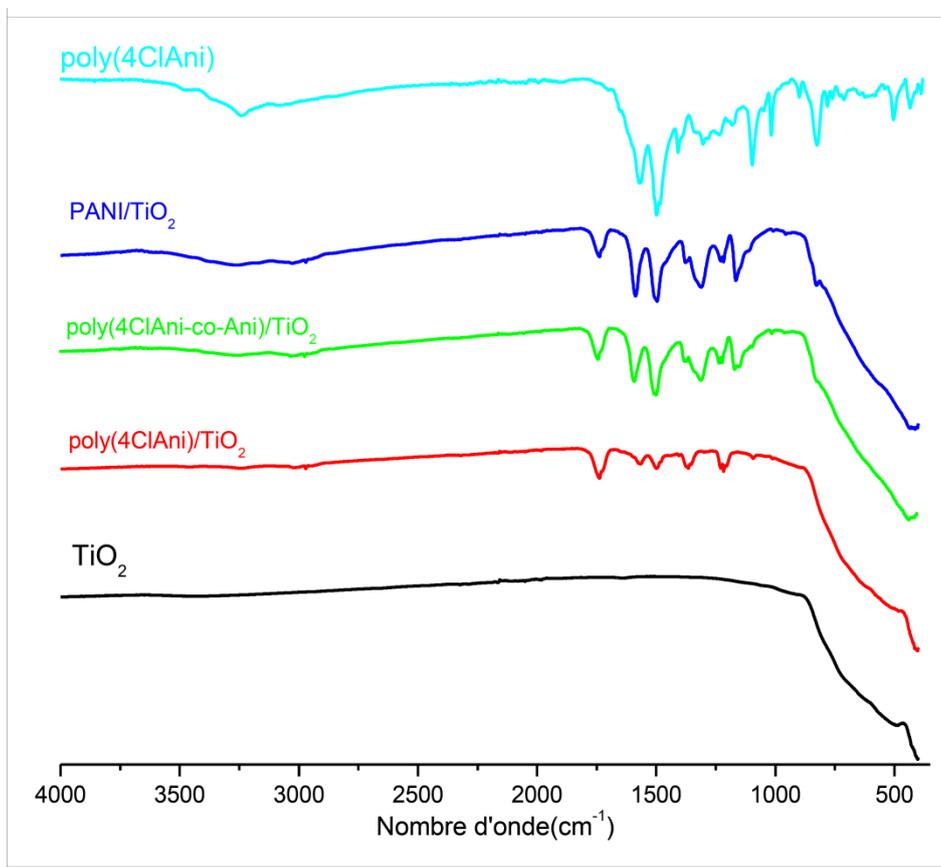


Figure V.2 : Spectres FT-IR de TiO₂, poly(4ClAni) pur et les nanocomposites

Le spectre FT-IR représentatif de PANI/TiO₂ est montré sur la figure V.2. La présence d'une bande à 3267 cm⁻¹ correspond à la bande d'allongement N-H, Le pic situé à 951 cm⁻¹ caractérise la bande de vibration de liaison C-H en dehors du plan, une bande forte située à 1163 correspond à la vibration de liaison C-H dans le plan.

Tableau V.3: Nombre d'onde des modes vibrationnels infrarouge et leurs attributions de poly(4ClAni), TiO₂ et les nanocomposites.

Attribution	Nombre d'onde				
	TiO ₂	poly(4ClAni)	poly(4ClAni) / TiO ₂	poly(4ClAni-co- ANI)/ TiO ₂	PANI/TiO ₂
Vibration d'allongement de liaison N-H	//	3228	3240	3260	3267
Vibration d'élongation des cycles quinoïde	//	1555	1570	1589	1589
Vibration d'élongation des cycles benzoides	//	1489	1499	1499	1499
Mode d'étirement du C-N	//	1300	1357	1306	1307
Étirement du C-N dans les cycles benzoides	//	1230	1210	1228	1222
Vibration de déformation du C-H dans le plan	//	1173	//	1157	1163
Vibration de déformation du C-H (hors du plan)		819	//	822	826
C-Cl	//	774	//		//
Vibration du Ti-O-Ti	490	//	480	436	422
Conversion des cycles quinoïde en cycles benzoïde	//	//	1738	1744	1742

Les bandes à 1499-1589 cm⁻¹ sont associées à la vibration dans les cycles aromatiques. Le pic à 1499 cm⁻¹ caractérise le cycle benzoïde, et ce à 1589 cm⁻¹ caractérise le cycle quinoïde. Les bandes à 1307 et 1222 cm⁻¹ correspondent aux modes d'étirement de C-N. La bande à 422 cm⁻¹ montre la présence de TiO₂.

Les mêmes pics sont apparus avec un petit décalage dans les autres nanocomposites synthétisés poly(4ClAni)/TiO₂ et poly(4ClAni-co-Ani)/TiO₂. Les résultats totaux sont montrés dans le tableau V.3.

V.1.1.3. Caractérisation par diffraction des rayons X

La figure V.3. montre les résultats des analyses DRX pour le TiO₂, la poly(4ClAni) et les nanocomposites poly(4ClAni)/TiO₂, poly(4ClAni-co-Ani)/TiO₂ et PANI/TiO₂.

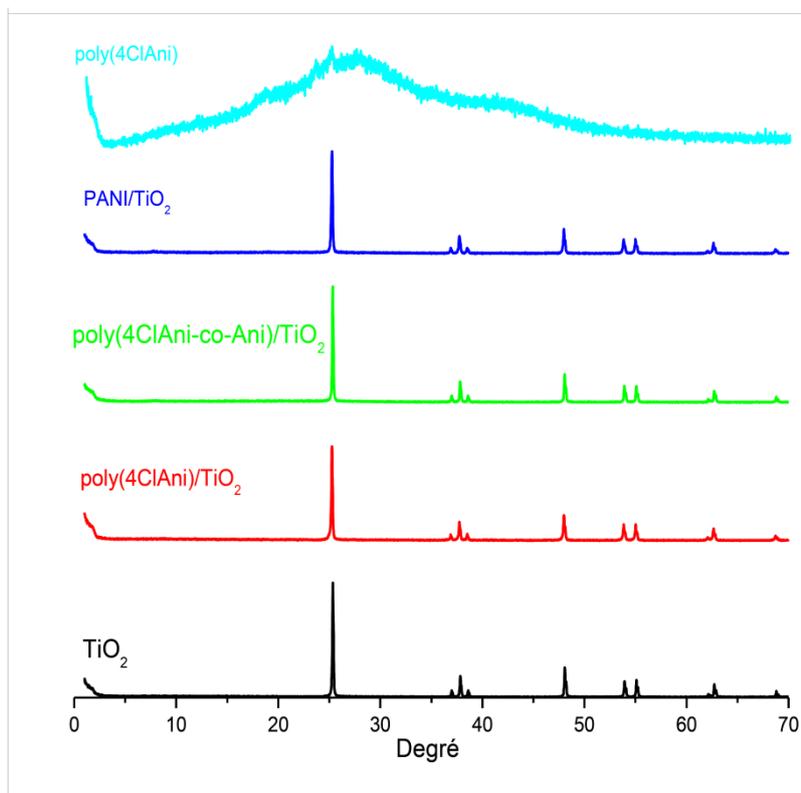


Figure V.3. Spectres DRX de TiO₂, poly(4ClAni) pur, et des nanocomposites.

Selon la comparaison de notre TiO₂ avec la fiche JCPDS : 21-1272, Le diffractogramme des rayons X des nanoparticules de TiO₂ révèle la présence de la phase anatase comme phase unique (Figure V.3). En principe, l'oxyde de titane existe sous trois formes cristallines : la brookite, l'anatase et le rutile. La stabilité thermodynamique de la phase anatase a été étudiée par Navrotsky et Kleppa. [9] qui ont conclu que l'anatase est une phase métastable sous toutes les conditions de température et de pression. La formation de

l'anatase est due à la taille nanométrique des cristallites. À cette échelle, l'énergie de surface et les contraintes mécaniques deviennent prépondérantes et rendent l'anatase thermodynamiquement plus stable que le rutile.

Les sommets aux angles de dispersion de 25,25, 37,80, 48,05, 53,89, 55,06, 62,68 et 68,70° correspondent aux réflexions du (101), (004), (200), (105), (211), (204) et (116) aux plans de cristal de TiO₂ d'anatase respectivement. Ces résultats sont analogues à celles trouvés dans la littérature [9,10].

Pour les modèles DRX des nanocomposites polymère/TiO₂ on observe l'apparition de tous les pics de TiO₂ avec un enregistrement d'une légère hausse de l'intensité des pics caractéristiques dans le modèle de poly (4ClAni-co-ANI) Cela confirme que les nanoparticules de TiO₂ ont conservé leur structure, même si elles sont dispersées dans la matrice pendant la réaction de la polymérisation.

La comparaison des sommets des pics caractéristique à l'anatase dans ces échantillons, n'implique qu'une couche fine de polymère entourant le TiO₂ [11].

Tous les spectres DRX des nanocomposites sont constitués de raies fines qui proviennent des zones ordonnées du matériau, le profil des pics confirme que les nanocomposites (polymère/TiO₂) présentent une meilleure cristallinité, Sachant que le nettoyage de la poudre avec de l'acétone enlève tous les impuretés cristallines indésirables tels que les composés de sulfate, les monomères et l'APS.

De ce qui précède, on peut constater que les particules de polymères sont bien dispersés dans les composites.

V.1.1.4. Analyse par spectroscopie UV-visible

Les spectres d'absorption des échantillons Poly (4ClAni), Poly (4ClAni-co-ANI), Poly (4ClAni)/TiO₂, Poly (4ClAni-co-ANI)/TiO₂ et PANI/TiO₂ qu'ils sont dissous dans la solution de N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) sont présentés dans la figure V.4.

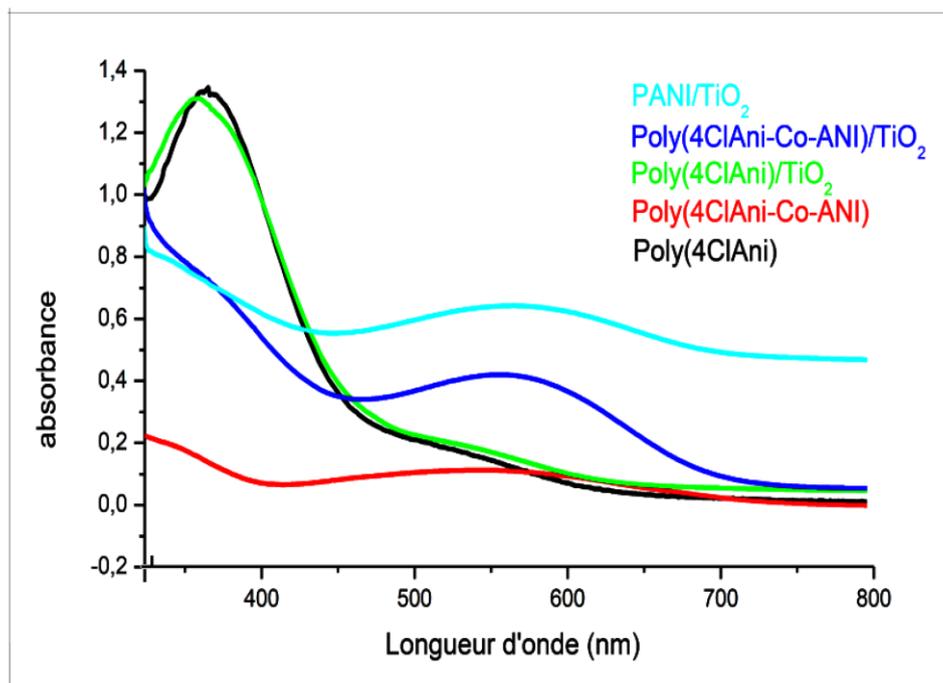


Figure V.4. : Spectres UV-vis des nanocomposites et les polymères purs.

Tous les échantillons montrent deux pics d'absorption caractéristiques. La bande d'absorption à 340-374 nm est attribuée à la transition $\pi - \pi^*$ des cycles benzéniques, alors que la bande à 547-584 nm est attribuée à la transition $n - \pi^*$ [12]. Notons que la bande polaron est due aux ions du dopant H^+ et Cl^- . On remarque pour le nanocomposite Poly (4ClAni-co-ANI)/TiO₂ que l'intensité du deuxième pic dans le domaine visible est augmentée, Le pic à 348 nm de Poly (4ClAni-co-ANI) pure est décalé vers le rouge à 374 nm pour le Poly (4ClAni-co-ANI)/TiO₂ et le pic à 547 nm est décalé à 575nm. Le Poly (4ClAni-co-ANI)/TiO₂ représente cette bande (transition $n - \pi^*$) à une longueur d'onde supérieure par

rapport au Poly (4ClAni)/TiO₂ qui implique que le niveau de dopage des nanocomposites à matrice copolymère est inférieure que celle des nanocomposites à matrice homopolymère.

En général, lorsque la quantité d'HCl diminue, les ions H⁺ et Cl⁻ provenant du dopant diminuent à leur tour ce qui conduit à la translation de la transition de la bande du polaron vers des niveaux d'énergies plus élevés [13]. La longueur de la chaîne polymérique joue aussi un rôle dans l'absorption des nanocomposites dans les domaines UV visible où un décalage vers le rouge de pic à 547 nm « poly(4ClAni-co-ANI) » vers 575 nm « poly(4ClAni-co-ANI)/TiO₂ » est également attribué à l'augmentation de la longueur des chaînes conjuguées de polymère dans les nanocomposites [8].

On constate que le domaine de l'UV est fortement régi par l'absorption du TiO₂. Ceci est dû à la forte interaction entre les particules de polymère et de TiO₂ où le polymère a amélioré l'absorption du TiO₂ dans le visible, et ainsi le TiO₂ a amélioré l'absorption de polymère dans le visible.

Evidemment, l'encombrement stérique liée au substituant -Cl réduit la longueur de conjugaison dans la Poly (4ClAni) [14]. Ces résultats suggèrent que la proportion de (4ClAni) joue un important rôle vers la détermination de la longueur de chaîne des nanocomposites à base de (4ClAni).

V.1.1.5. Propriétés électrochimiques

Les voltammogrammes cycliques de nos échantillons dans une solution de HClO₄ (1M) à une vitesse de balayage de 50 mV/s ont été obtenus. Ces voltammogrammes sont montrés sur la Figure V.5 qui représente une paire bien défini d'oxydo-réduction (redox) pics pour la poly (4ClAni) à 50 mV / s, le premier processus est observé à 0,55/0,35 V et Le

deuxième est apparu à 0,63 / 0,48 V, la différence entre les valeurs de potentiel anodique et cathodique était $\Delta E = 0,2$ V pour le premier processus et 0,15 V pour le deuxième.

Le poly (4 ClAni) / TiO₂ a présenté le potentiel de pic d'oxydation à 0,37 V, qui se rapportait à réductrice potentiel à 0,30 V.

Les nanoparticules de TiO₂ affichent un grand effet sur l'aide de l'échange d'électrons, parce que la réversibilité est mieux pour le poly (4 ClAni) / TiO₂ avec la valeur de $\Delta E=0,07$ V par rapport à celle de poly (4ClAni) avec la valeur de $\Delta E = 0,2$ V [15]

Ce système réversible correspond au dopage p du polymère (oxydé) représenté par la vague d'oxydation et au dédopage du polymère (réduit) représenté par la vague de réduction.

Le nanocomposite poly (4ClAni) /TiO₂ est constitué de chaînes polymères courtes, qui sont susceptibles d'oxyder complètement, les valeurs de potentiel des pics d'oxydo-réduction de poly (4ClAni)/TiO₂ a été significativement diminuée par rapport au poly (4ClAni) pur. Ces valeurs inférieures peuvent être proviennent de la grande partie des molécules de polymère qui sont facilement oxydé par adsorption sur des nanoparticules de TiO₂. [16,29]

Les voltammogrammes cycliques de PANI/TiO₂ montrent deux pics anodiques (0.52 et à 0.92 V) et la réponse cathodique présente deux pics (0.29V, 0.80V). On rappelle que la PANI existe à trois états d'oxydations bien définies : leucoéméraldine, éméraldine et le pernigraniline, dans l'état leucoéméraldine tous les atomes d'azote sont amine où dans la pernigraniline les atomes d'azotes sont imines. Le premier pic d'oxydation à 0.52V correspond à la transition de leucoéméraldine à l'état éméraldine sel et le deuxième à 0.92V est le résultat de la transition d'éméraldine au sel pernigraniline [17].

Le poly (4 ClAni -co-ANI)/TiO₂ montre deux pics d'oxydation et trois pics de réduction, l'absence du troisième pic d'oxydation est due à l'oxydation des deux pics en un seul pic qui correspond à la phase totale oxydée, où la phase intermédiaire émeraude est formée simultanément. Les valeurs potentielles des pics d'oxydation sont 0,57 et 0,85 V Avec des pics de réduction à 0,32, 0,49, 0,76 V, respectivement.

On constate que les matrices polymères et les matrices copolymères sont électroactives.

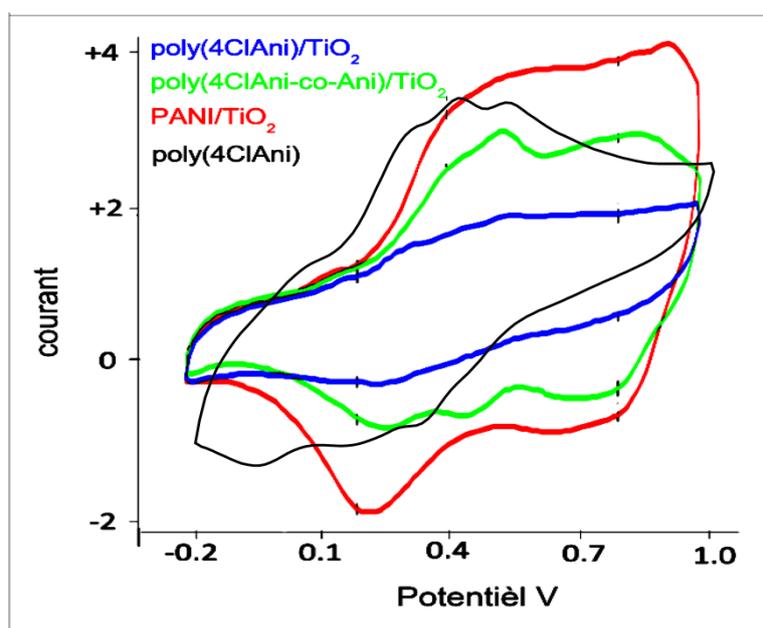


Figure V.5 : Réponses électrochimiques des nanocomposites et le polymère poly(4ClAni)

V.1.2. Caractérisations des nanocomposites à base d'aniline et/ou 3-chloroaniline

V.1.2.1. Rendement massique

Le tableau ci-dessous présente les valeurs de rendement des réactions des nanocomposites PANI/ TiO₂, Poly (3ClAni)/ TiO₂, et Poly (3ClAni-co-Ani) / TiO₂.

Tableau V.4. : Rendements des nanocomposites synthétisés à base d'aniline et/ou 3-Chloroaniline

Produits	Rendement (%)
PANI/TiO ₂	65,18
Poly (3ClAni)/TiO ₂	53,84
Poly (3ClAni-co-Ani) /TiO ₂	89,91

Les résultats présentent des rendements entre 53,84 et 89,91 %. Les valeurs de rendement les plus élevées correspondent aux produits pour lesquelles on utilise le copolymère (89,91 %), cependant l'utilisation du même renfort avec les homopolymères étudiés donne un rendement de 65,18% et 53,84% pour le PANI/TiO₂ et le poly(3ClAni)/TiO₂ respectivement.

V.1.2.2. Analyse par spectroscopie FT-IR

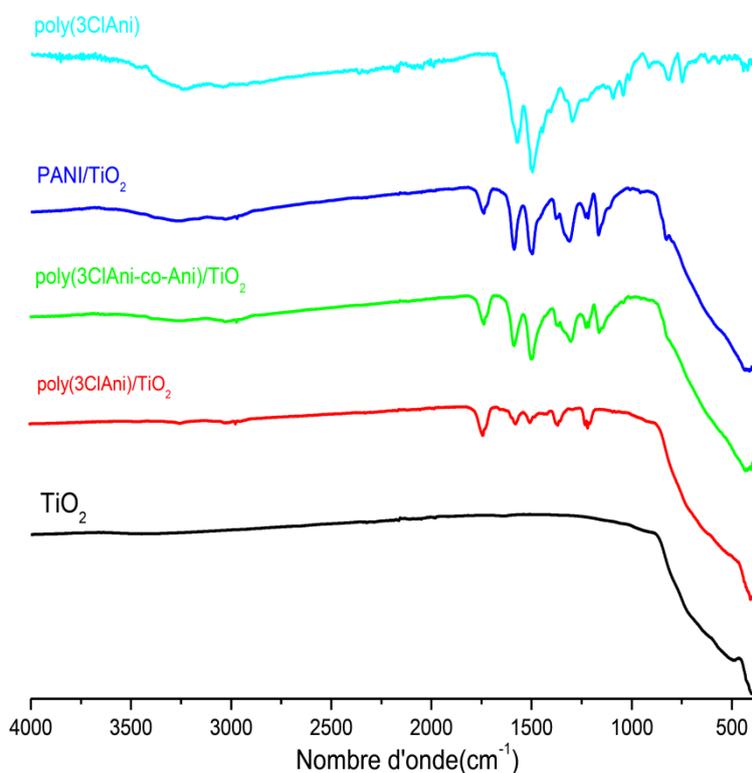


Figure V.6 : Spectres FT-IR de TiO₂, poly(3ClAni) pur, et des nanocomposites

Dans les spectres de poly (3ClAni) et (3ClAni-co-Ani)/TiO₂ La bande qui caractérise les anneaux benzènes a l'intensité plus élevée que celle des anneaux quinoïdes. Toutefois pour l'échantillon PANI/TiO₂, les bandes sont à peu près égales et pour le poly(3ClAni)/TiO₂ l'intensité de la bande quinoïde est légèrement plus élevée que celle de la bande du benzène. Par suite pour le composite hybrides poly (3ClAni)/TiO₂, le polymère couvrant les nanoparticules de TiO₂ est composé des anneaux quinoïdes suite à leur liaison avec les groupes O–H sur les particules de TiO₂ [18].

Sachant que les porteurs libres du dopant sont attachés aux anneaux quinoïdes, la conductivité électrique sera affectée par les liaisons créées. En revanche, les intensités des pics de poly (3ClAni) à 1575, 1493 et 1300 cm⁻¹ sont plus fortes que celles des composites hybrides poly (3ClAni)/TiO₂. La différence en intensités des pics est due à l'adsorption des chaînes de poly (3ClAni) par les particules de TiO₂.

Tout d'abord, et avec des groupes OH libres sur les particules de TiO₂, l'acide chlorhydrique HCl sera adsorbé par le dioxyde de titane pour former une structure « core/shell ». Plus tard, quand le Persulfate d'ammonium est ajouté, la polymérisation commence et se termine par la formation des chaînes de polymère chimiquement liées aux particules de TiO₂. Cette adsorption affaiblit les modes d'étirement de C-N dans les chaînes de poly (3ClAni) conduisant à une diminution de l'intensité des pics infrarouge [18, 19]. En outre, le pic à 1157-1163 cm⁻¹ qui est attribué au degré de dopage de polymère n'est pas observé dans le cas de poly (3ClAni)/TiO₂ en raison de la faible quantité de dopant provenant du monomère.

Avec toutes les analyses détaillées ci-dessus, nous avons montré que la polymérisation de l'aniline et de 3 chloroaniline en une solution aqueuse de TiO₂ conduit à une bonne distribution et une bonne interaction entre le polymère formée et les particules de TiO₂.

Tableau V.5. : Nombres d'onde des modes vibrationnels infrarouge et leurs attributions de poly(3ClAni), TiO₂ et des nanocomposites.

Attribution	Nombred'onde				
	TiO ₂	poly(3ClAni)	poly(3ClAni)/TiO ₂	poly(3ClAni-co-ANI)/TiO ₂	PANI/TiO ₂
Vibration d'allongement de liaison N-H	//	3042	3247	3254	3267
Vibration d'élongation des cycles quinoïde	//	1575	1589	1589	1589
Vibration d'élongation des cycles benzoides	//	1493	1500	1499	1499
Mode d'étirement du C-N	//	1300	1371	1306	1307
Etirement du C-N dans les cycles benzoides	//	1220	1223	1222	1222
Vibration de déformation du C-H dans le plan	//	1101	//	1163	1163
Vibration de déformation du C-H (hors du plan)	//	803	//	//	826
C-Cl	//	746	//	//	//
Vibration du Ti-O-Ti	490	//	405	425	422
Conversion des cycles quinoïde en cycles benzoïde	//	//	1750	1738	1742

V.1.2.3. Caractérisation par diffraction des rayons X

La figure V.7 montre les diffractogrammes de diffraction des rayons X de TiO₂, Poly(3ClAni) pur et les nanocomposites PANI/TiO₂, poly(3ClAni)/TiO₂ et poly(3ClAni)/TiO₂.

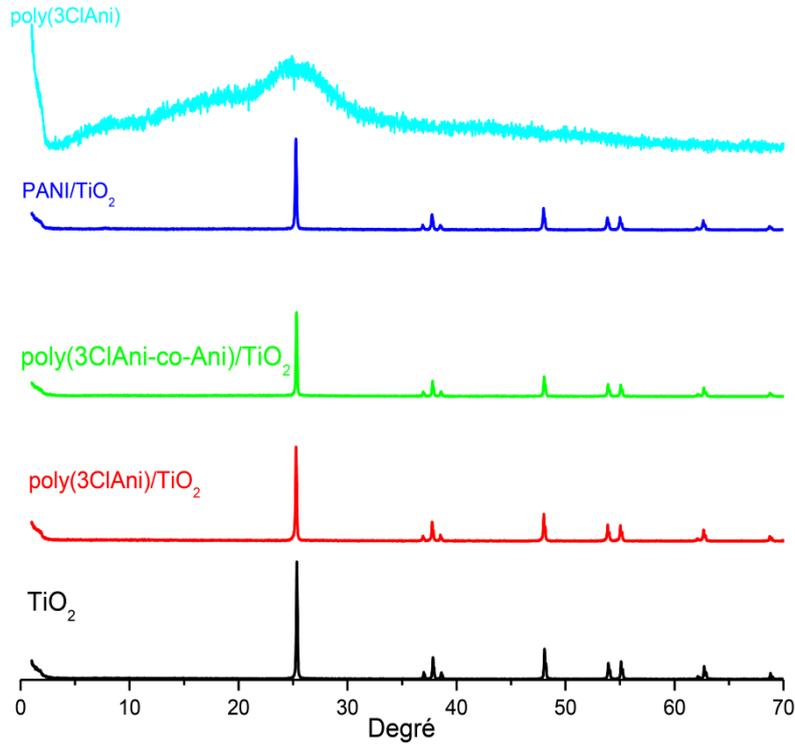


Figure V.7 : Spectres DRX de TiO₂, poly(3ClAni) et des nanocomposites.

Les nanocomposites possèdent tous les pics de diffraction de TiO₂ de type anatase qui correspond à la phase cristalline [20]. Par conséquent, les polymères ne modifient pas la structure de TiO₂.

Pour le nanocomposite PANI-TiO₂, il y a un pic supplémentaire très faible autre que ceux du TiO₂ est détecté autour de 7,88° qui est associé au polymère [21] et qui confirme la formation d'un composite.

Il est apparent que le Poly (3ClAni)/TiO₂ ainsi que tous les nanocomposites, présentent les mêmes plans de diffraction et présentent une meilleure cristallinité.

On remarque que le recouvrement des nanoparticules de TiO₂ avec le polymère provoque une diminution dans l'intensité des pics de diffractions des plans ce qui montre les interactions entre les nanoparticules de TiO₂ et les chaînes moléculaires de polymères.

V.1.2.4. Analyse par spectroscopie UV-visible

Les spectres d'absorption UV-vis des nanocomposites poly(3ClAni)/TiO₂, poly(3ClAni-co-Ani)/TiO₂, PANI/TiO₂ et des polymères pur poly(3ClAni) et poly(3ClAni-co-Ani) sont présentés sur la figure V.8.

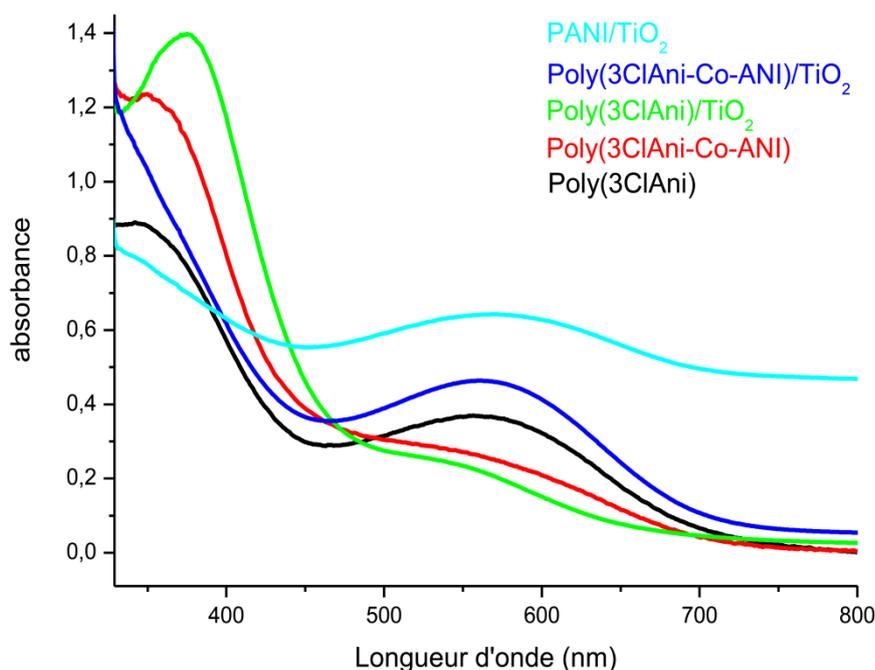


Figure V.8. Spectres UV-vis des nanocomposites et des polymères purs poly(3ClAni) avec poly(3ClAni-co-Ani).

Dans tous les matériaux composites, les spectres UV-vis montrent la présence des deux pics à des longueurs d'ondes approximativement à 340 et 560 nm. Cependant les différences sont observées dans l'intensité ainsi que dans la position des pics.

Le premier pic est assigné à la transition $\pi-\pi^*$ qui correspond à la bande de gap et la deuxième bande d'absorption large correspond au polaron $n-\pi^*$. La bande excitée ou dite la bande de transfert des charges due à l'excitation des cycles benzoïde aux cycles quinoïde [22, 23]. Ces pics sont reliés à la transition électronique de la bande de valence à la bande anti-liante (le cas polaron) et de la bande de valence à la bande bipolaron respectivement). Par

conséquent, ces nanocomposites (Polymère/TiO₂) peuvent être excités pour produire plus de paires électron-trou sous un éclairage en lumière visible, ce qui devrait augmenter la photocatalytique.

V.1.2.5. Propriétés électrochimiques

Les voltammogrammes cycliques de Poly (3ClAni) et des nanocomposites Poly(3ClAni/TiO₂), Poly(3ClAni-co-ANI)/TiO₂ et PANI/TiO₂ sont illustrés dans la figure V.9.

Le voltammogramme de poly (3ClAni) présente deux pics d'oxydation qui sont développés progressivement à 0,50 V et 0,80 V. Le premier pic d'oxydation correspond à l'élimination d'un électron à partir d'atome d'azote pour donner un cation radical. Le cation radical formé en interaction avec une autre molécule de monomère pour former un cation radical dimère, qui a été suivie par une réaction supplémentaire avec une molécule de monomère pour former un cation radical trimère et ainsi de suite. Enfin, le cation radical semiquinone (état de polaron) a été formé. La présence d'un atome de chlore en position méta facilite le premier procédé d'oxydation, et la formation d'un cation radicalaire a eu lieu immédiatement à faible potentiel (0,50V). Ceci indique que la chaîne aromatique a été rapidement chargée par un isolé, polaron délocalisée. Cependant, le deuxième processus d'oxydation est apparu à potentiel élevé 0,80 V au cours de l'électropolymérisation.

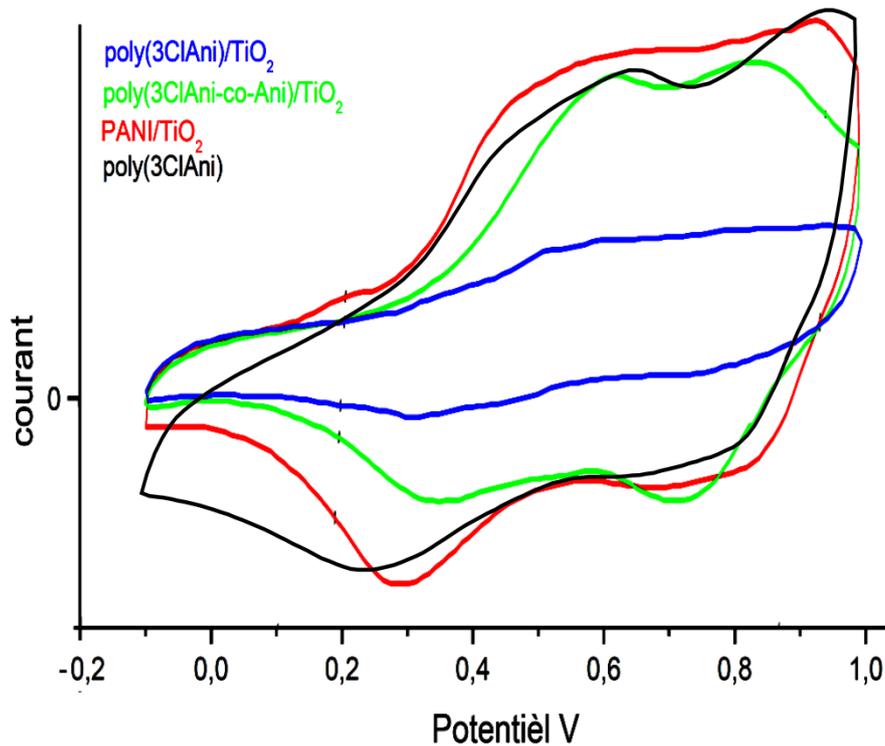


Figure V.9 : Réponse électrochimique de poly(3ClAni) et des nanocomposites

Le second pic d'oxydation a été attribué à l'oxydation du radical (état de polaron) semiquinone à l'imine de quinone (en bipolaron). En d'autre terme, le second processus d'oxydation a été attribué à la conversion des cations radicaux à la forme entièrement oxydé (structure quinoïde). La chaîne de polymère est composée principalement de l'accouplement para de la semiquinone, quinone, et les noyaux benzéniques dans des rapports en fonction du potentiel appliqué, comme indiqué. [24]

Le deuxième état d'oxydation était à potentiel élevé en raison de la présence de l'atome de chlore substitué en position méta du groupement aniline, ce qui retarde le processus de polymérisation. La différence de potentiel entre le premier et le deuxième pic d'oxydation était de 0,3 V, et aucun pic n'a été observé du milieu, ce qui confirme la non-existence de produits de dégradation, de haute homogénéité, régularité et l'adhérence du film déposé à la surface d'électrode.

La même réponse électrochimique a été observée pour tous les nanocomposites ; les réponses sont illustrées dans le tableau suivant

Tableau V.6. : Attribution du principal potentiel Ox/Red de la voltamétrie cyclique de poly(3ClAni) et des nanocomposites.

Produit	E_{ox1}	E_{red1}	ΔEp_1	E_{ox2}	E_{red2}	ΔEp_2
poly(3ClAni)	0,50	0,34	0,16	0,80	0,64	0,16
poly(3ClAni/TiO ₂)	0,58	0,30	0,28	0,93	0,72	0,21
poly(3ClAni-co-ANI)/TiO ₂	0,61	0,34	0,27	0,83	0,71	0,12
PANI/TiO ₂	0,52	0,29	0,23	0,92	0,80	0,12

On constate que les différences de potentiels (ΔEp_1 , ΔEp_2) sont très importantes dans le nanocomposite Poly (3ClAni/TiO₂) par rapport aux autres nanocomposites.

Il faut noter aussi que n'est seulement la nature de chaque monomère à une influence sur les propriétés électrochimiques mais aussi leur arrangement dans la chaîne polymère. [25]

V.1.3. Caractérisations des nanocomposites à base d'aniline et/ou 2-chloroaniline

V.1.3.1. Rendement massique

Tableau V.7. : Rendements des nanocomposites synthétisés à base d'aniline et/ou 2-Chloroaniline

Produits	Rendement (%)
PANI/TiO ₂	65,18
poly(2ClAni)/TiO ₂	92,30
poly(2ClAni-co-Ani)/TiO ₂	95,79

on constate une augmentation remarquable de rendement lorsqu'on a remplacé le 4-Chloroaniline et le 3-Chloroaniline par le 2-Chloroaniline.

Les résultats présentent des rendements entre 65,18 et 95,79 %. Il est apparu nettement l'augmentation de rendement dans la synthèse des nanocomposites qui contient la Poly(2ClAni) que se soit un homopolymère (92,30 %) ou copolymère (95,79 %).

Avec la présence de TiO₂ comme renfort la synthèse des nanocomposites a tendance à la formation des nanocomposites à matrices copolymères que des nanocomposites à matrices homopolymères.

V.1.3.2. Analyse par spectroscopie FT-IR

Les spectres des modes de vibration infrarouge de TiO₂, poly(2ClAni) et des nanocomposites poly(2ClAni)/TiO₂, PANI/TiO₂ et poly(2ClAni-co-Ani)/TiO₂ sont présentés sur la figure V.10.

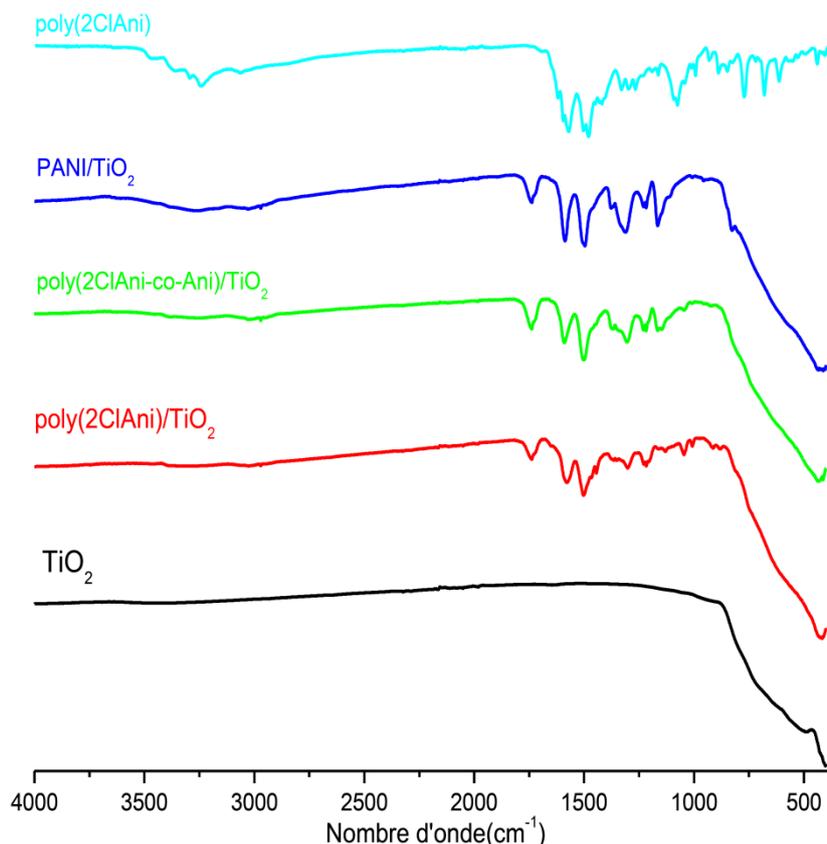


Figure V.10 : Spectres FT-IR de TiO₂, poly(2ClAni) pur et des nanocomposites.

Pour le poly(2ClAni)/TiO₂ une bande apparaît à 3273 cm⁻¹ est attribuée à l'étirement antisymétrique du NH₂. Les deux modes d'absorption IR à 1588 et 1512 cm⁻¹ sont associés à l'étirement des anneaux aromatiques. Ils sont attribués à l'étirement du N=Q=N ou Q représente l'anneau de quinoïde et à l'étirement des anneaux de benzène respectivement. On note que l'intensité de pic caractérisant les anneaux de benzène est toujours plus grande que celui des anneaux de quinoïde ce qui prouve que les benzènes sont prédominants et que c'est le sel émeraude qui est synthétisé [8]. Sachant que le nombre d'anneaux de quinoïde ou de benzène est relié à l'intensité des pics, l'intensité de vibration d'élongation du cycle quinoïde par rapport à l'intensité de vibration d'élongation du cycle benzoïde est considérée comme une mesure du degré d'oxydation du polymère [26].

Les bandes localisées à 1300 et 1215 cm⁻¹ correspondent aux modes de vibration d'élongation des liaisons C-N des cycles quinoïdes et benzéniques de poly (2ClAni) respectivement [27].

L'intensité de pic à 1300 cm⁻¹ qui correspond à la liaison C-N augmente Lorsque la quantité du monomère (2 chloroaniline), et par suite du dopant, diminue. Avec une quantité décroissante du dopant (provenant de la quantité du monomère), des molécules ne contenant pas des ions H⁺ et Cl⁻ peuvent se former. Normalement ces ions s'accrochent sur les groupes C-N des anneaux quinoïdes. Par suite l'étirement des groupes C-N, en l'absence des ions du dopant, devient plus important ce qui entraîne l'augmentation de l'intensité du pic à 1300 cm⁻¹. L'apparition du pic à 1131 cm⁻¹ est associée à la vibration de déformation du C-H dans N=Q=N qui est attribué aussi au degré de dopage ou de délocalisation des électrons ce qui en résulte une conductivité électrique élevée.

Ces résultats expriment aussi les liaisons qui correspondent à la phase cristalline anatase de TiO₂. Les spectres FTIR indiquent la présence d'un signal dominant centré à 423 cm⁻¹ qui est caractéristique à la liaison Ti-O.

Le spectre de la poly (2ClAni -co-ANI) / TiO₂ montre que le polymère contient tous les principales bandes caractéristiques de PANI et de poly (2ClAni) qui ont été observées dans les positions suivantes 1595, 1517, 1305, 1221, 1151 et 1743 cm⁻¹. Les bandes localisées à 1517 et 1221 cm⁻¹ correspondent respectivement aux modes de vibration d'élongation des liaisons C=C et C-N des cycles benzéniques, tandis que les pics à 1595 et 1305 cm⁻¹ ont été attribuée aux modes d'étirement du C=N et C-N pour les anneaux quinoïdes, à 1743 cm⁻¹ on observe une bande qui correspond à la conversion des cycles quinoïde en cycle benzoïde [28], La bande à 432 cm⁻¹ montre la présence de TiO₂.

Si on compare la position des pics de polymère pur (2 Chloroaniline) par rapport aux nanocomposites (poly (2ClAni) / TiO₂ et poly (2ClAni -co-ANI) / TiO₂), il est évident que la position des pics qui est associée au polymère/TiO₂ a été influencée par l'ajout des nanoparticules de TiO₂. En particulier, les pics correspondant aux cycles benzéniques et quinoïdes sont décalés vers des nombres d'ondes plus élevés. Le décalage de ces pics indique que la liaison chimique a été établie entre le polymère et le TiO₂, ce qui pourrait éventuellement améliorer la stabilité chimique de composé hybride. Au cours de la polymérisation chimique, certains atomes d'azote dans le polymère ont formé des composés de coordination avec les atomes de titane sur la surface de TiO₂. La liaison ionique solide (ou covalente) entre l'azote et l'oxyde de titane limite les modes de vibration des chaînes polymère. En outre, le caractère attracteur d'électrons de TiO₂ peut délocaliser une partie des électrons autour de l'atome d'azote dans le polymère [29]. Ces phénomènes provoquent probablement le décalage des pics des cycles benzéniques et quinoïdes vers des nombres d'ondes plus élevés dans les spectres FTIR.

Les mesures FTIR sont en bonne corrélation avec les mesures DRX.

Comme résumé, les modes de vibration des nanocomposites (polymère / TiO₂) sont présentés dans le tableau V.8.

Tableau V.8. :Nombres d'onde des modes vibrationnels infrarouge et leurs attributions de poly(2ClAni), TiO₂et des nanocomposites.

Attribution	Nombre d'onde				
	TiO ₂	poly(2ClAni)	poly(2ClAni)/TiO ₂	poly(2ClAni-co-ANI)/TiO ₂	PANI/TiO ₂
Vibration d'allongement de liaison N-H	//	3249	3273	3260	3267
Vibration d'élongation des cycles quinoïde	//	1563	1588	1595	1589
Vibration d'élongation des cycles benzoides	//	1495	1512	1517	1499
Mode d'étirement du C-N	//	1330	1300	1305	1307
Etirement du C-N dans les cycles benzoides	//	1297	1215	1221	1222
Vibration de déformation du C-H dans le plan	//	1174	1131	1151	1163
Vibration de déformation du C-H (hors du plan)	//	815	881	//	826
C-Cl	//	615	//	//	//
Vibration du Ti-O-Ti	490	//	423	432	422
Conversion des cycles quinoïde en cycles benzoïde	//	//	1737	1743	1742

V.1.3.3. Caractérisation par diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés pour les échantillons formés sont regroupés dans la figure V.11.

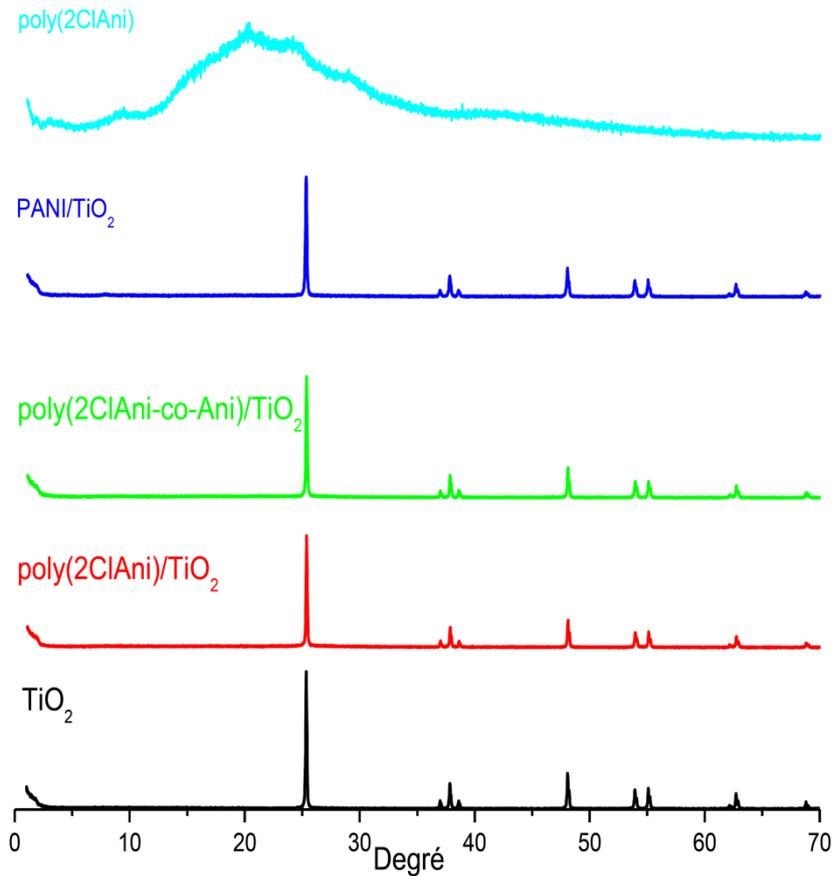


Figure V.11 : Spectres DRX de TiO₂, poly(2ClAni) et des nanocomposites.

D'après la figure V.11, le spectre de poly(2ClAni) est constitué de raies plus diffuses et élargies dues à l'existence de zones amorphes. Après l'introduction de TiO₂, les spectres sont constitués de raies fines qui proviennent des zones ordonnées du matériau et qui présentent une structure cristalline très visible due à l'apparition des raies caractéristiques de la phase anatase de l'oxyde de titane avec différentes intensités des pics. Cela implique que le polymère a couvert une partie des nanoparticules.

Nous notons que tous les spectres de DRX des nanocomposites synthétisés sont approximativement identiques.

Les résultats de diffraction des rayons X montrent une bonne distribution des nanoparticules dans les matrices polymères.

V.1.3.4. Analyse par spectroscopie UV-visible

Les résultats des analyses d'absorptions UV des cinq nanocomposites sont illustrés sur la figure V.12. Chaque spectre montre la présence de deux pics à des longueurs d'ondes différentes. Le tableau V.9. Présente les valeurs de ces deux pics pour chaque nanocomposite.

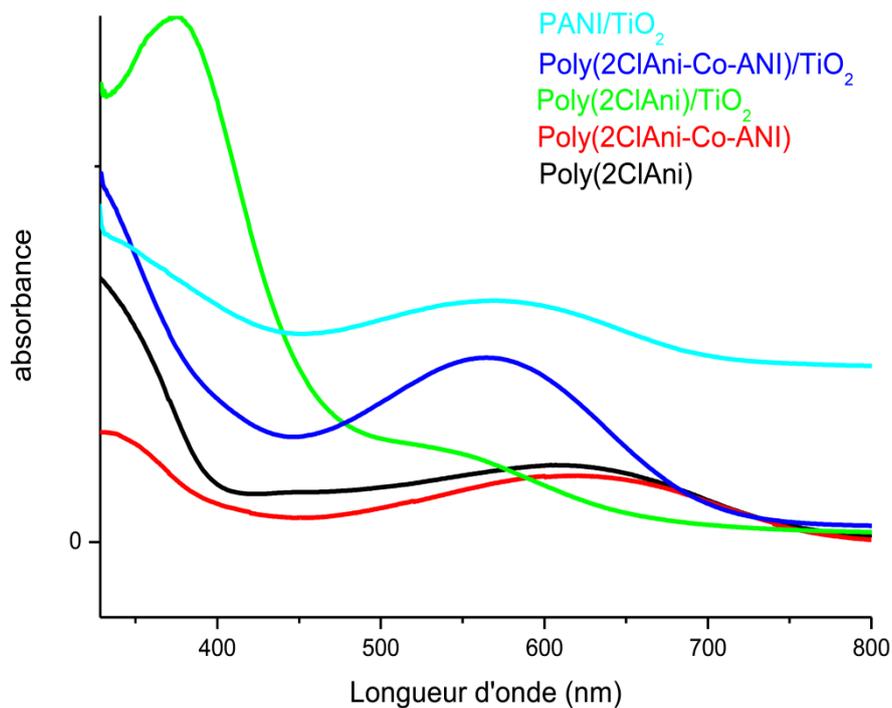


Figure V.12. Spectres UV-vis des nanocomposites et les polymères purs poly(2ClAni) et poly(2ClAni-co-Ani).

Le décalage des positions des pics qui est observé dans les nanocomposites à matrice polymère est attribué à la présence de TiO₂ dans la chaîne polymère.

Tableau V.9. Les bandes caractéristiques de poly(2ClAni), poly(2ClAni-co-Ani) et des nanocomposites.

Matériau nanocomposite	La position des pics	
	La transition $\pi-\pi^*$	La transition $n-\pi^*$
poly(2ClAni)	335	615
poly(2ClAni)/TiO ₂	373	548
poly(2ClAni-co-Ani)	329	615
poly(2ClAni-co-Ani)/TiO ₂	330	570
PANI/TiO ₂	342	577

V.1.3.5. Propriétés électrochimiques

Afin de mener à bien cette étude, on a étudié la réponse électrochimique de Poly(2ClAni) et des hybrides Poly(2ClAni)/TiO₂, poly(2ClAni-co-Ani)/TiO₂, PANI/TiO₂, les voltammogrammes cycliques obtenus sont présentés sur la figure suivante.

Les profils voltamétriques de Poly(2ClAni) représentent deux paires redox, ce qui indique une réaction inter-conversion dans le polymère [29].

Deux pics anodiques intenses sont observés à 0.52 V et à 0.82 V. cependant la branche cathodique du voltammogramme montre deux pics intenses centrés à 0.34 V et 0,68 V et seulement un troisième petit pic appelé le pic intermédiaire apparaît à 0.44 V.

Ce système réversible correspond au dopage p de polymère (oxydé) représenté par la vague d'oxydation et au dédopage de polymère (réduit) représenté par la vague de réduction

le nanocomposite copolymère/TiO₂ (Poly(2ClAni-co-Ani)/TiO₂) montre des formes de voltammogrammes différents. On remarque un pic anodique à 0.76V, cependant le second pic

anodique est disparu totalement, ainsi les deux pics cathodiques apparaissent à des potentiels (0.38 V et 0.67 V).

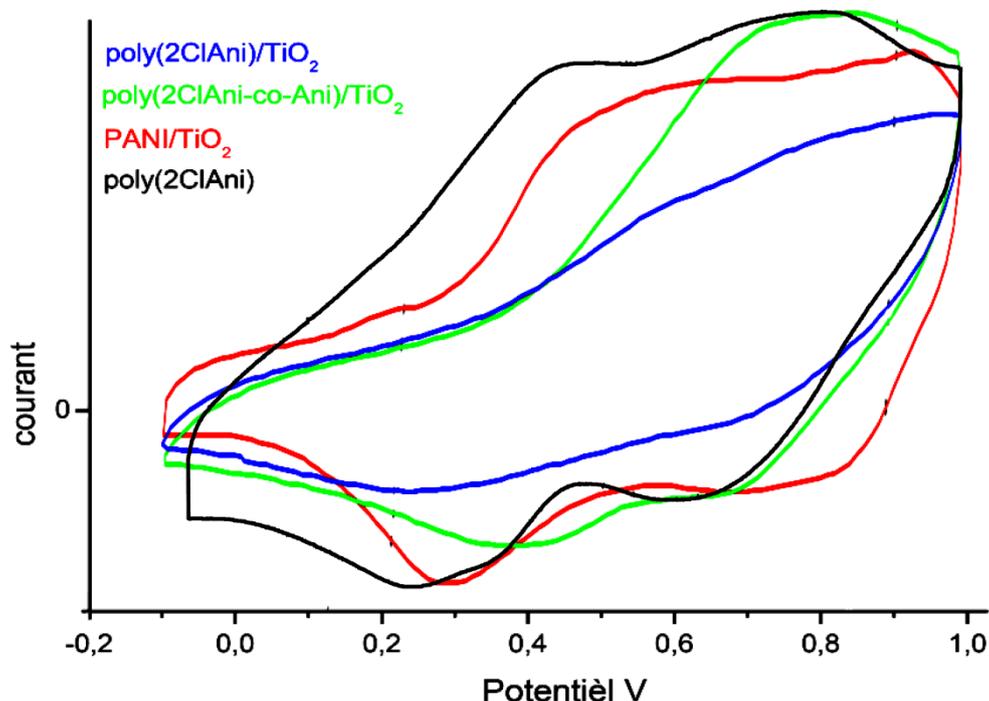


Figure V.13 : Réponse électrochimique de poly(2ClAni) et des nanocomposites.

On note que le nanocomposite Poly (2ClAni)/TiO₂ a des formes de voltammogrammes et des potentiels des pics similaire à celle de Poly (2ClAni-co-Ani)/TiO₂ mais dans ce cas les processus sont plus chevauchés et moins intenses.

Pour le PANI/TiO₂ on trouve ses deux processus dans la partie précédente.

La différence entre les quatre propriétés électrochimiques indique que la structure des quatre échantillons est différente. Cette remarque confirme la formation des nanocomposites ainsi l'existence des deux monomères (aniline et 2-chloroaniline) dans la structure des nanocomposites copolymère/TiO₂.

La forme hautement oxydée de polymère (pernigraniline) est comparable faible contre l'attaque chimique de la solution d'électrolyte et se dégrade facilement [29]. Par conséquent, une grande partie de pernigraniline (ou forme oxydée) se traduirait par une dégradation plus rapide au cours des cycles d'oxydo-réduction électrochimique. Dans ces conditions, le Polymère / TiO₂ à longues chaînes de polymères devient plus stable en raison de la survie d'une partie non-oxydée de la chaîne polymère. Cela peut donner un degré plus élevé de durabilité électrochimique.

V.1.3.6. Mécanisme proposé de formation des nanocomposites (polymère/TiO₂)

La procédure de polymérisation du nanocomposite Polymère/TiO₂ est présentée sur le schéma IV.1

La charge de surface de l'oxyde métallique soit positive dans des conditions acides, une quantité de Cl⁻ est adsorbé sur la surface du nanopoudre pour compenser les charges positives et qui évite ainsi l'agglomération par la répulsion électrostatique. Dans les mêmes conditions acides le monomère s'est converti en ion cationique d'aniline, ce qui conduit à des interactions électrostatiques produites entre les anions adsorbés et les ions cationiques d'aniline et l'addition de **persulfate d'ammonium** ((NH₄)₂S₂O₈) conduit à la polymérisation et à la formation du « core/shell » [30]. Le dopage de monomère avec de l'acide chloridrique en présence des particules de TiO₂ pour la formation des composites aboutit à des microsphères de PANI/TiO₂ et de Poly (ClAni)/TiO₂. Les microsphères creuses de la PANI et de la Poly (ClAni) sont remplies par des nanoparticules de TiO₂ [31]

A titre de comparaison, tous les nanocomposites ont été synthétisés dans les mêmes conditions.

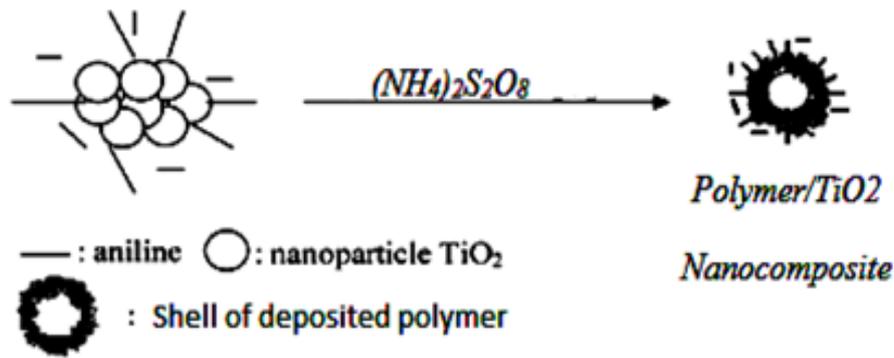


Schéma V.1. Schéma de préparation des nanocomposites polymère/TiO₂.

Conclusion

La polymérisation in-situ des monomères d'aniline et des trois isomères de chloroaniline dopés avec de l'HCl dans une solution contenant des nanoparticules de TiO₂ conduit à la formation des nanocomposites de structure cristalline ceci est confirmé par les analyses DRX, Nous confirmons aussi sur la base de ces résultats l'insertion du polymère aux tours des nanoparticules de TiO₂.

La forte interaction entre les particules de polymère et du TiO₂ a amélioré l'absorption de l'oxyde de titane dans le domaine visible. En plus, la variation des intensités des pics des spectres IRTF entraîne la formation des liaisons chimiques entre les chaînes polymère et le TiO₂ ce qui confirme la présence des nanoparticules dans la matrice organique. Il est démontré que tous les nanocomposites subissent des réactions d'oxydation/réduction indiquent que la polymérisation sur les nanoparticules de TiO₂ produit des polymères électroactifs. Ces nanocomposites sont donc considérés comme des électrolytes solides. Cette propriété aboutit à un comportement assimilable à celui d'une diode. Donc, et suite à leur comportement électrique particulier, ces composites seront utilisés dans la fabrication des cellules solaires nouvelle génération.

Un bon rendement a été observé dans les nanocomposites poly (2ClAni/TiO₂) par rapport aux autres nanocomposites qui sont synthétisés à base des deux isomères de chloroaniline « poly(3ClAni) et poly(4ClAni) ».

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. Xu, W. Liu et H. Li, Titaniumdioxidedopedpolyaniline, *Materials Science and Engineering C* **25**,444 (2005).
- [2] J. Li, L. Zhu, Y. Wu, Y. Harima, A. Zhang et H. Tang, Hybrid composites of conductivepolyaniline and nanocrystallinetitaniumoxideprepared via self-assembling and graftpolymerization, *Polymer***47**, 7361 (2006).
- [3] E.T. Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan, Polyaniline: apolymerwithmanyinterestingintrinsic redox states, *Prog. Polym. Sci.* 23 (1998) 277–324.
- [4] X. Li, G. Wang, X. Li, D. Lu. *Applied Surface Science.* 229 (2004) 395-401.
- [5] F. Xu, R. Jamal, A. Ubul, W. Shao, T. Abdiryim. *Fibers and Polymers.* 14 (2013) 8-15.
- [6] N.T. Mc Devitt and al.,*Spectrochimica, Act.*, 20 (1964) 799.
- [7] B. Lee et J. Kim, Enhancedefficiency of dye-sensitizedsolarcells by UV-O₃ treatment of TiO₂ layer, *CurrentAppliedPhysics***9**, 404 (2009).
- [8] E. Kang, K. Neoh and K. Tan, Polyaniline: apolymerwithmanyinterestingintrinsic redox states,*Progress in Polymer Science* **23**, 277 (1998).
- [9] J. Jiang, L. Li, F. Xu. *Materials Science and Engineering: A.* 456 (2007) 300- 304.
- [10] T. TIANZHONG et al; *Materials Letters* 62; (2008)
- [11] K. RadimBeraneket Horst; Universität Erlangen-Nürnberg Germany; (2008)
- [12] T. Abdiryim, R. Jamal, I. Nurulla. *Journal of Applied Polymer Science.*105 (2007) 576-584.

- [13] D. Wise, G. Wnek, D. Trantolo, T. Cooper et J. Gresser, *Electrical and optical polymers systems*, Marcel Dekker Inc, 1998.
- [14] P. Mokreva, D. Tsocheva, G. Ivanova, L. Terlemezyan, *J. Appl. Polym. Sci.* 98(2005) 1822–1828.
- [15] M. Reza Nabid, M. Golbabaee¹, A. Bayandori Moghaddam, R. Dinarvand², R. Sedghi, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3 (2008) 1117 – 1126
- [16] D.C. Schnitzle, A.J.G. Zarbin, Organic/inorganic hybrid materials formed from TiO₂ nanoparticles and polyaniline, *J. Braz. Chem. Soc.* 15 (2004) 378–384.
- [17] X.F. Yang, G.C. Wang, R.Y. Wang, X.W. Li. *Electrochimica Acta.* 55 (2010) 5414-5419.
- [18] Y. Yu, B. Che, Z. Si, W. Chen et G. Xue, Carbon nanotube/polyaniline core-shell nanowires prepared by in situ inverse microemulsion, *Synthetic Metals* **150**, 271 (2005).
- [19] T. Skotheim et J. Reynolds, *Conjugated polymers processing and applications*, CRC Press, Third edition, 2007.
- [20] M. Radoičića, Z. Šaponjića, I.A. Jankovića, G. Ćirić-Marjanovićb, S.P. Ahrenkielc, M.I. Čomor. *Applied Catalysis B: Environmental.* 136 (2013) 133-139
- [21] H.K. Chaudhari, D.S. Kelkar. *Polymer International.* **42**, 380 (1997).
- [22] S. Quillard, G. Louarn, S. Lefrant, and A. G. MacDiarmid, *Physical Review.* B50 (1994) 12496-12508.
- [23] M. V. Kulkarni, A. Kasi, V. U. P. Mulik. *Journal of Materials Science :Materials in Electronics.* 15 (2004) 781-785.

- [24] S. M. Sayyah, S. S. Abd El-Rehim, M. M. El-Deeb. *Journal of WileyInterScience*.(2004)
DOI 10.1002/app.20940.
- [25]C. Sanchis, H. J. Salavagione, J. Arias-Pardilla, E. Morallon. *ElectrochimicaActa*. 52
(2007) 4962-4968.
- [26]N.S. Sariciftci, H. Kuzmany, H. Neugebauer and A. Neckel, *J. Chem. Phys.* 92
(1990)4530.
- [27]PorselviLinganathan, JencySundararajan, and JhancyMary Samuel. *Journal of
Composites*. 10.1155/2014/838975
- [28] Wallace, G. G., et al., *ConductiveElectroactivePolymers-Intelligent MaterialsSystems*, C.
Press Editor, Third Edition, 13–24 (2009).
- [29]AkashKatoch, Markus Burkhart, TaejinHwang, Sang Sub Kim, Article in *Journal of
Nanomaterials* · December 2013. Impact Factor: 1.64 · DOI: 10.1155/2013/157810.
- [30] B. Kim, K. Lee, P. Huh, D. Lee, N. Jo et J. Lee, *In situ* templatepolymerization of aniline
on the surface of negatively charged TiO₂ nanoparticles, *SyntheticMetals***159**, 1369 (2009).
- [31] L. Zhang, M. Wan et Y. Wei, Polyaniline/TiO₂ microspheres prepared by a template-free
method, *SyntheticMetals***151**, 1 (2005).

Conclusion générale



CONCLUSION GENERALE

L'innovation a permis aux polymères d'étendre leur présence dans de nombreux secteurs, on assiste, d'une part, à l'amélioration de leurs propriétés, notamment leur résistance mécanique et d'autre part, au développement de nouveaux polymères à propriétés spécifiques qui ouvrent la voie à des concepts ou produits révolutionnaires dotés de propriétés qui peuvent résulter de la structure chimique du matériau en elle-même ou être apportées par des charges incorporées dans le polymère.

Dans ce travail, nous avons examiné les propriétés thermique et électriques des polymèresconducteurs afin d'étendre leurs champs d'applications industrielles.

Dans un premier temps, nous avons synthétisé un important polymère dans l'industrie des, la PANI, nous avons synthétisé des nanocomposites à matrice PANI et à matrice poly(ClAni) afin de suivre l'évolution du comportement thermique

Nous avons utilisé la polymérisation in situ de chacun de ces monomères (Ani, 2ClAni, 3ClAni et 4ClAni) dans trois types de charges (Al_2O_3 , ZnO, et TiO_2) et nous avons varié plusieurs paramètres comme la nature de la matrice, de nanoparticule et la quantité de ce dernier.

Les caractérisations IR des nanocomposites élaborés confirment la présence des phases organique-inorganique. Les diffractogrammes, utilisés pour suivre l'état de dispersion de nanoparticule dans la matrice et pour observer les modifications de la cristallinité du matériau. La morphologie des nanocomposites obtenus est donc directement liée à la nature de la matrice utilisée et aux conditions expérimentales d'obtention.

L'interaction entre le polymère et les nanoparticules sera confirmée par la spectroscopie infrarouge et par l'UV-visible.

Nous avons étudié la stabilité thermique des échantillons. Ils sont plus stablesthermiquement que les polymères purs en raison de la présence des nanoparticules dans la matrice. La tortuosité créée par la dispersion des particules ralentie la dégradation de la matrice. Cette stabilité thermique est liée à l'état de dispersion de nanoparticule, elle est d'autant plus stable que les nanoparticules sont dispersées dans le polymère. Cette stabilité des propriétés structurelles permet d'envisager d'étendre le domaine d'application de ces matériaux.

L'étude des caractérisations électriques par la méthode des quatre points a montré que l'augmentation de la quantité de l'oxyde métallique influe négativement sur la valeur de la conductivité.

Les nanoparticules de TiO_2 réduisent la dégradation électrochimique des polymères ce qui entraîne son utilisation comme électrode.

Par suite il est nécessaire d'améliorer l'absorption de l'oxyde de titane dans le domaine visible. Ceci peut être réalisé par l'incorporation de polymère. Les composites ont ainsi une activité photo-catalytique supérieure à celle du TiO_2 . Cette activité est assurée par la séparation des paires électron-trou puisque les niveaux d'énergie de polymère et du TiO_2 sont bien adaptés.

Sachant que les polymères conducteurs sont en général des semiconducteurs de type p et l'oxyde de titane est un semiconducteur de type n, des hétérojonctions peuvent se former entre ces deux matériaux par suite leurs composites hybrides possèdent des propriétés photovoltaïques.

On conclue que la structure du nanocomposite est intimement reliée d'abord à la quantité et la nature d'oxyde métallique utilisée et le monomère.

PERSPECTIVE

Comme perspectives à ce travail, il serait intéressant de :

- Préciser la durée de vie de l'utilisation de ces nanocomposites ainsi que les contraintes appliquées au cours de leur vie.
- Suivre l'effet de l'environnement sur les matériaux synthétisés au cours de leurs utilisations.
- Suivre l'évolution du comportement thermique, la conductivité électrique, de la morphologie, des structures cristallines et chimiques des échantillons en milieux agressifs et au cours du temps.
- Tester les échantillons synthétisés comme cathodes de batteries, ajouts dans les peintures anticorrosives, transistors, capteurs biologiques, chimiques et environnementaux...
- Synthétiser ces produits par autres oxydes métalliques (CuO, TiC, ZrO₂....).

RESUME

Dans ce travail, des nanocomposites à matrice (aniline et / ou 4-chloroaniline), (aniline et / ou 2-chloroaniline) et (aniline et / ou 3-chloroaniline) ont été synthétisés par polymérisation chimique, en utilisant le persulfate d'ammonium comme oxydant et avec une fraction molaire de monomère : oxydant égale à 1. En premier on a préparé des nanocomposites avec le renfort d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3). En second on a synthétisé des nanocomposites avec l'oxyde de zinc (ZnO) et nous avons étudié l'influence de la quantité de cette charge sur les propriétés de ces nanocomposites et finalement nous avons utilisé le dioxyde de titane (TiO_2), les produits résultants ont été caractérisés par UV-visible (UV-vis) ; infrarouge à transformé de fourrier (FT-IR) ; spectrométrie des photoélectrons (XPS) ; diffraction de rayons X (DRX), Microscopie électronique à transmission (MET) et analyse thermique (ATG). La réponse électrochimique a été étudiée par la voltamétrie cyclique. Les analyses UV-vis ; MET et FT-IR montrent une forte interaction entre les renforts utilisés et les matrices polymères ce qui augmente leur stabilité, ceci est confirmé par l'analyse thermique (ATG) qui montre que la stabilité thermique des nanocomposites (polymère / Al_2O_3 , polymère / TiO_2 et polymère / ZnO) est élevée que celle des polymères purs. L'XPS a confirmé l'incorporation des nanoparticules dans la matrice polymère. Bien que l'incorporation de nanoparticules réduise la conductivité électrique du polymère, les nanocomposites résultants conservent encore de fortes conductivités. Par ailleurs, le comportement électrochimique des nanocomposites présente des processus redox indiquant que la polymérisation sur les nanoparticules (Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO) produit des polymères électroactifs. La couche de polymère adhère bien aux nanoparticules se qui permet d'utiliser ces nanocomposites dans des applications pratiques.

Mots clés

Composé organique ; Isomères de chloroaniline; Polyaniline; Conductivité électrique; Propriété électrochimique; Nanocomposite, nanoparticule: oxyde de zinc, oxyde d'aluminium, dioxyde de titane.

ABSTRACT

In the present work, the composites with matrix (aniline and / or 4-chloroaniline), (aniline and / or 2-chloroaniline) and (aniline and / or 3-chloroaniline) were synthesized by chemical polymerization using ammonium persulfate as oxidant with a molar fraction of monomer: oxidizing equal to 1. By using inorganic support as reinforcements. Firstly the composites were prepared with Aluminum oxide (Al_2O_3). Secondly they were synthesized with zinc oxide (ZnO) and we studied the influence of the quantity of this charge on the properties of these composites, and finally we used titanium dioxide (TiO_2). The resulting products were characterized by X-ray diffraction (XRD); fourier transform infrared (FT-IR); UV-visible (UV-vis); thermal analysis (TGA) and transmission electron microscopy (TEM) and photoelectrons Spectrometry (XPS). The electrochemical response was studied by cyclic voltammetry, The UV-vis; TEM and FT-IR analysis showed a strong interaction between the charge and the polymer which increases their stability; this is confirmed by thermal analysis (TGA) which shows the thermal stability of the composite (polymer/ Al_2O_3 , polymer/ TiO_2 and polymer/ZnO) , it is higher than that of pure polymers. and XPS which confirmed the incorporation of the nanoparticle in the matrix, Although the incorporation of nanoparticles reduces the electric conductivity of the polymer, the resulting nanocomposites still keep high conductivities. Moreover The electrochemical behavior of polymer/ Al_2O_3 , polymer/ZnO and polymer/ TiO_2 shows that these nanocomposites exhibits a redox processes indicate that the polymerization on (Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO) nanoparticles produces electroactive polymers. The polymer layer adhered well to the nanoparticles and can be used as practical applications.

Keywords

Chemical synthesis; Chloroaniline Isomers; Polyaniline; Electrical conductivity; Electrochemical properties; Nanocomposite, Nanoparticle: Zinc oxide, Aluminum oxide, titanium diox

ملخص

في هذا العمل ، تم تركيب مجموعة من المركبات نانوكومبوزيت setisopmoconan بتركيبية أساسية من المبلمرات (الأنيلين و/ أو باراكلوروانيلين) (aniline و 4-chloroaniline) و الأنيلين و/ أو أورثوكلوروانيلين (aniline و 2-chloroaniline) و الأنيلين و/ أو ميتاكلوروانيلين (aniline و 3-chloroaniline) عن طريق البلمرة الكيميائية و ذلك باستعمال كبريتات الأمونيوم كمؤكسد حيث يكون تركيز المونومار (monomère) : المؤكسد يساوي 1 . في البداية تم تركيب polymère ويتم تعزيزه بإضافة دعائم غير عضوية. حيث استعملنا (ZnO, TiO₂, Al₂O₃) و ذلك من أجل تحسين خصائص المبلمرات. بالنسبة لأكسيد الزنك ZnO درسنا تأثير كميته على خصائص هذه المركبات.

بعد ذلك تم تحليل المواد الناتجة ب: UV- vis, SPX, DRX, XPS, IR-FT, و ATG. كما تمت دراسة الإستجابة الكهروكيميائية بواسطة voltammetry دوري. تحليل الأشعة IR-FT, UV- vis, TEM, أظهرت قوى تجاذب جيدة بين المبلمرات المستخدمة و مواد التعزيزات renforts مما يزيد استقرارها ، هذا ما يؤكد التحليل الحراري (TGA) الذي أظهر أن الاستقرار الحراري للنانوكومبوزيت (serèmylop/Al₂O₃ و ZnO serèmylop/TiO₂) (polymères/ ; هو أعلى من المبلمرات النقية. كما لوحظ وجود استجابة كهروكيميائية جيدة. على الرغم من أن دمج هذه الدعائم يقلل من التوصيل الكهربائي للبوليميرات إلا أن النانوكومبوزيت الناتجة تحتفظ بناقلية عالية ، أما ال XPS أكدت إدراج الدعائم الغير عضوية في المصفوفة. طبقة البوليمر تقيدت بشكل جيد بالدعائم ، ويمكن استخدامها في التطبيقات العملية.

الكلمات الرئيسية

التركيب الكيميائي، بولي انيلين، اجزاء الكلوروانيلين، كهروكيميائية، التوصيل الكهربائي، دعائم غير عضوية : أكسيد الزنك، وأكسيد الألمنيوم، ثاني أكسيد التيتانيوم، مواد مركبة nanocomposites

Annexe



Pattern : 00-011-0661		Radiation = 1.540598		Quality : Deleted			
Al ₂ O ₃		2th	i	h	k	l	
Aluminum Oxide		25.502	75	0	1	2	
<i>Also called:</i> α-Al ₂ O ₃		35.108	100	1	0	4	
		37.719	45	1	1	0	
		41.664	2	0	0	6	
		43.298	100	1	1	3	
		46.134	2	2	0	2	
		52.520	50	0	2	4	
		57.441	90	1	1	6	
		59.684	2	2	1	1	
		61.255	11	0	1	8	
		66.468	38	2	1	4	
		68.164	50	3	0	0	
		70.365	2	1	2	5	
		74.255	2	2	0	8	
		76.838	18	1	0	10	
		80.385	1	2	1	7	
		80.670	7	2	2	0	
		84.305	5	2	2	3	
		86.282	4	3	1	2	
		86.464	2	1	2	8	
		88.939	9	0	2	10	
		90.665	2	0	0	12	
		91.150	9	1	3	4	
		95.203	16	2	2	6	
		98.345	2	0	4	2	
		101.053	13	2	1	10	
		103.260	2	4	0	4	
		110.908	4	2	3	2	
		114.034	2	2	2	9	
		116.024	12	3	2	4	
		116.532	10	0	1	14	
		117.422	2	4	1	0	
		117.800	6				
		121.959	5	4	1	3	
Lattice : Rhombohedral S.G. : R-3c (167) a = 4.75900 c = 12.99100 Z = 6		Mol. weight = 101.96 Volume [CD] = 254.80 Dx = 3.987 Dm = 3.850					
Analysis: Analysis (wt.%): "Al2 O3" 99.72, "Na2 O" 0.04, "Si O2" 0.05, "Fe2 O3" 0.04, "Ti O2" 0.002, "H2 O" 0.15. Deleted Or Rejected By: Deleted by Post Parcel of August 8, 1961. General Comments: Sample temperature 27-30 C. Particle size 2-3 micron. Data collection flag: Ambient.							
Langston, R., Private Communication							
Radiation : CuKα Lambda : 1.54180 SS/FOM : F30= 15(0.0510,40)		Filter: Beta d-sp : Diffractometer					

Pattern : 00-050-0741

Radiation = 1.540598

Quality : Indexed

Al ₂ O ₃		2 θ	i	h	k	l						
Aluminum Oxide		19.348	50	1	1	1						
<i>Also called:</i> γ -Al ₂ O ₃		31.855	75	2	2	0						
		37.539	90	3	1	1						
		39.277	30	2	2	2						
		45.668	100	4	0	0						
		56.745	50	4	2	2						
		60.546	75	5	1	1						
		66.602	100	4	4	0						
		84.468	30	4	4	4						
<i>Lattice</i> : Face-centered cubic		<i>Mol. weight</i> = 101.96										
<i>S.G.</i> : Fd-3m (227)		<i>Volume [CD]</i> = 500.38										
<i>a</i> = 7.93900		<i>Dx</i> = 3.722										
<i>Z</i> = 11												
Additional Patterns: See 00-010-0425 for additional reflections below 1.146. Data collection flag: Ambient.												
Liddell, K., Univ. of Newcastle, Dept. of Mechanical, Materials & Manufacturing Engineering, England, UK., Private Communication (1996)												
<i>Radiation</i> : CuK α 1		<i>Filter</i> : Monochromator crystal										
<i>Lambda</i> : 1.54056		<i>d-sp</i> : Guinier										
<i>SS/FOM</i> : F9= 72(0.0088,15)												

Pattern : 00-036-1451

Radiation = 1.540598

Quality : High

ZnO		2th	i	h	k	l					
Zinc Oxide		31.770	57	1	0	0					
<i>Also called:</i> zinc white, chinese white, Zincite, syn		34.422	44	0	0	2					
		36.253	100	1	0	1					
		47.539	23	1	0	2					
		56.603	32	1	1	0					
		62.864	29	1	0	3					
		66.380	4	2	0	0					
		67.963	23	1	1	2					
		69.100	11	2	0	1					
		72.562	2	0	0	4					
		76.955	4	2	0	2					
		81.370	1	1	0	4					
		89.607	7	2	0	3					
		92.784	3	2	1	0					
		95.304	6	2	1	1					
		98.613	4	1	1	4					
		102.946	2	2	1	2					
		104.134	5	1	0	5					
		107.430	1	2	0	4					
		110.392	3	3	0	0					
		116.279	8	2	1	3					
		121.572	4	3	0	2					
		125.188	1	0	0	6					
		133.932	3	2	0	5					
		136.520	1	1	0	6					
		138.513	2	2	1	4					
		142.918	3	2	2	0					
<p>Lattice : Hexagonal</p> <p>S.G. : P63mc (186)</p> <p>a = 3.24982</p> <p>c = 5.20661</p> <p>Z = 2</p>		<p>Mol. weight = 81.38</p> <p>Volume [CD] = 47.62</p> <p>Dx = 5.675</p>									
<p>Additional Patterns: To replace 00-005-0664 (5). See PDF 01-075-1526. Color: Colorless. General Comments: The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). Powder Data: References to other early patterns may be found in reference (5). Polymorphism/Phase Transition: A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4). Sample Source or Locality: The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, Pennsylvania, USA. Temperature of Data Collection: The approximate temperature of data collection was 299 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.</p>											
<p>McMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Ettlinger, L., Hubbard, C., Powder Diffraction, volume 1, page 76 (1986)</p> <p>CAS Number: 1314-13-2</p>											
<p>Radiation : CuKα1</p> <p>Lambda : 1.54060</p> <p>SS/FOM : F27=130(0.0070,29)</p>		<p>Filter : Monochromator crystal</p> <p>d-sp : Diffractometer</p>									

1. anatase (fiche JCPDS : 21-1272)

21-1272		Wavelength: 1.54060									
TiO2	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	
Titanium Oxide	25.281	100	1	0	1	118.439	4	2	1	9	
	36.947	10	1	0	3	120.104	2	2	2	8	
	37.801	20	0	0	4	121.725	<2	4	1	3	
Anatase, syn	38.576	10	1	1	2	122.336	2	4	0	4	
Rad.:	λ:	Filter:	d-sp.								
			1/leor: 3.3								
Cut off:	Int.:	Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 82 (1969)									
		55.062	20	2	1	1	137.392	4	4	1	5
		62.121	4	2	1	3	143.888	2	3	0	9
		62.690	14	2	0	4	150.039	4	4	2	4
		68.762	6	1	1	6	152.634	2	0	0	12
		70.311	6	2	2	0					
Sys: Tetragonal	S.G: I4 ₁ /amd (141)		74.031	<2	1	0	7				
a: 3.7852	b:	c: 9.5139	A:	C: 2.5134							
α:	β:	γ:	Z: 4	mp:							
Ref: Ibid.			80.727	<2	0	0	8				
			82.139	2	3	0	3				
			82.662	6	2	2	4				
			83.149	4	3	1	2				
Dx: 3.893	Dm:	SS/FOM: F ₃₀ = 74(.0116, 35)									
			93.221	2	2	1	7				
			94.182	4	3	0	5				
Color: Colorless			95.143	4	3	2	1				
Pattern taken at 25 C. Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, NJ, USA. Anatase and another polymorph, brookite (orthorhombic), are converted to rutile (tetragonal) by heating above 700 C. Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, ND, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. O2 Ti type. PSC: t112. Validated by calculated pattern. Mwt: 79.90. Volume[CD]: 136.31.			98.319	2	1	0	9				
			99.804	2	2	0	8				
			101.221	2	3	2	3				
			107.448	4	3	1	6				
			108.963	4	4	0	0				
			112.841	<2	3	0	7				
			113.861	2	3	2	5				
			114.909	2	4	1	1				

2. RUTILE (fiche JCPDS : 21-1276)

21-1276		Wavelength = 1.54056			
TiO2	2 θ	Int	h	k	l
Titanium Oxide	27.446	100	1	1	0
	36.085	50	1	0	1
	39.187	8	2	0	0
Rutile, syn	41.225	25	1	1	1
Rad: CuK α λ 1.54056 Filter: Mono d-sp.	44.050	10	2	1	0
Cut off: Int: Diffract 1/cor.: 3.40	54.322	60	2	1	1
Ref: Natl Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 83 (1969)	56.640	20	2	2	0
	62.740	10	0	0	2
	64.038	10	3	1	0
	65.478	2	2	2	1
	69.008	20	3	0	1
Sys: Tetragonal S.G.: P4 ₂ /mnm (136)	69.788	12	1	1	2
a: 4.5933 b: c: 2.9592 A C: 0.6442	72.408	2	3	1	1
α β γ 2.2 mp	74.409	1	3	2	0
Ref: Ibid.	76.508	4	2	0	2
	79.819	2	2	1	2
	82.333	6	3	2	1
	84.259	4	4	0	0
Dx: 4.250 Dm: 4.230 SS/FOM: F30 = 107(0080, 32)	87.461	2	4	1	0
	89.555	8	2	2	2
ca: 2.9467 ρ_{calc} : 2.8505 σ_F : Sign: +2V	90.705	4	3	3	0
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1, 575	95.272	6	4	1	1
	96.014	6	3	1	2
	97.173	4	4	2	0
	96.511	<1	3	3	1
Color: White	105.095	2	4	2	1
Pattern taken at 25 C. Sample obtained from National Lead Co., South Ambury, NJ, USA. No impurity over 0.001%. Two other polymorphs, anatase (tetragonal) and brookite (orthorhombic), converted to rutile on heating above 700 C. Optical data on specimen from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1, 555.	106.015	2	1	0	3
Opaque mineral optical data on specimen from Sweden.	109.402	2	1	1	3
R3R α -20.3. Disp -Std., VHN100=1132-1167. Ref: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Pattern reviewed by Syvinski, W., McCarthy, G., North Dakota State Univ. Fargo, ND, USA. ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed. Naturally occurring material may be reddish brown. 02 Ti type. Rutile group, rutile subgroup. Also called: titania-tungsten used as an internal standard.	116.222	4	4	0	2
PSC: 1P6. Validated by calculated pattern. Mwt: 79.90. Volume[CD]: 62.43	117.522	4	5	1	0
	120.054	8	2	1	3
	122.783	8	4	3	1
	123.655	8	3	3	2
	131.841	6	4	2	2
	136.542	8	3	0	3
	140.044	12	5	2	1
	143.107	2	4	4	0
	155.856	2	5	3	0

© 1997 JCPDS - International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 1.30

3. Brookite (fiche JCPDS : 29-1360)

29-1360		Wavelength: 1.54056								
TiO ₂	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Titanium Oxide	25.339	100	1	2	0	71.488	3	4	0	1
	25.689	80	1	1	1	71.929	2	2	3	3
	30.807	90	1	2	1	73.646	2	0	0	4
Brookite	32.790	4	2	0	0	76.946	10	0	2	4
	36.251	25	0	1	2	79.022	2	4	3	1
Rad.: CuKα1 λ: 1.54056 Filter: Ni Beta d-sp:	37.296	18	2	0	1	79.281	1	1	2	4
Cut off: Int.: Diffract. I/Icor:	37.933	6	1	3	1	83.640	4	3	3	3
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 3, 57 (1964)	38.370	4	2	2	0	84.285	2	0	8	0
	38.575	4	2	1	1	84.721	2	4	4	1
	39.204	5	0	4	0	86.740	4	0	4	4
	39.966	8	1	1	2	95.586	3	5	2	1
Sys. Orthorhombic S.G. Pcab (61)	40.151	18	0	2	2	95.586	3	4	2	3
a: 5.4558 b: 9.1819 c: 5.1429 A: 0.5942 C: 0.5601	42.339	16	2	2	1	95.989	2	2	8	1
α β γ Z: 8 mp:	46.071	16	0	3	2	97.606	4	3	2	4
Ref: Ibid.	48.011	30	2	3	1	102.556	2	1	2	5
	49.171	18	1	3	2	103.198	4	3	7	2
	49.692	3	2	1	2	103.198	4	2	5	4
	52.011	3	2	4	0					
Dx: 4.120 Dm: 4.140 SS/FOM: F ₃₀ = 58(0.118 , 45)	54.203	20	3	2	0					
	55.233	30	2	4	1					
	55.710	5	1	5	1					
ω: 2.5831 η _{ωβ} : 2.5843 ε _γ : 2.7004 Sign: + 2V: ~2θ	57.174	13	1	1	3					
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 588 (1944)	57.683	2	2	3	2					
	59.990	7	1	2	3					
	62.064	10	0	5	2					
Color: Black	63.063	4	1	6	0					
Pattern taken at 25 C. Specimen from Magnet Cove, AR, USA (USNM 97661). Spectrographic analysis: 0.1-1.0% Si; 0.01-0.1% each of Al, Fe, and V; 0.001-0.01% Mg. Niobian brookite from Mozambique [Chemical analysis (wt.%): Ti 02.80.7, Nb2 05.14.1, Fe0 5.53]; Carvalho et al., Rev. Cien. Geol. Ser. A, 7 61 (1974) reports an identical pattern. Intensities verified by calculated pattern. 02 Ti type. PSC. op24. To replace 16-617 and validated by calculated pattern. Mwt: 79.90 Volume[CD]: 257.63.	63.414	9	3	1	2					
	63.642	12	2	5	1					
	64.103	12	2	0	3					
	64.601	6	1	3	3					
	65.001	10	2	1	3					
	65.874	9	1	6	1					
	68.766	5	4	0	0					
	70.430	8	3	3	2					