

Université MUSTAPHA Stambouli  
Mascara



جامعة مصطفى أسطمبولي  
معسكر

Faculté des Sciences et Technologies

Département de Génie des Procédés

Laboratoire de Génie des Procédés et Chimie des Solutions LGPCS

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

Spécialité : Chimie

Option : Environnement et Développement Durable

Intitulée

Préparation et caractérisation des matériaux hybrides à base de  
l'aniline et de 2-Aminophenyl disulfide renforcé par des  
supports fonctionnalisés

Présentée par : BENYAKHOU Sarah

Le 01/07/2018

Devant le jury :

Président	Meddah Boumadiène	Pr	Université M. S. de Mascara
Examineur	FERRAHI Issam Mohamed	Pr	Université d'Oran Es-Senia
Examineur	BOUSALEM Smain	Pr	Centre Universitaire Ain Temouchent
Co-Encadreur	BELMOKHTAR Abdelkader	M.C.A	Université M. S. de Mascara
Encadreur	BENYOUCEF Abdelghani	Pr	Université M. S. de Mascara

Année Universitaire : 2017-2018.

# *Remerciements*

En premier lieu, nous remercions Dieu tout puissant qui nous donne la force de mener à terme ce travail.

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Génie des Procédés et Chimie des Solutions, Université de Mustapha Stambouli Mascara.

Je suis très reconnaissante à monsieur **BENYOUCEF Abd el ghani**, professeur à l'Université de Mustapha Stambouli de Mascara, pour avoir encadré cette thèse. Je le remercie également pour ses précieux conseils de tous ordres, sa disponibilité, la pertinence de ses remarques et pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée .

J'exprime ma profonde gratitude envers Monsieur **BELMOKHTAR Abd el kader** Co-encadreur, pour la confiance qu'il m'a accordée et les précieux conseils qu'elle m'a prodigués tout au long de mes travaux de thèse.

Tous mes remerciements vont également à Monsieur **Meddah Boumadiène** pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de soutenance.

J'aimerais exprimer mes vifs remerciements à Monsieur **Ferrahi Mohammed** et Monsieur **Bousalem Smain** pour l'honneur qu'ils m'ont accordé en acceptant d'examiner ce mémoire.

# Dédicace

A mon père et ma mère

A mon beau père et ma belle mère

A mon marie et ma fille

A mon frère et mes sœurs

A ma belle sœur et mes beaux frères

A tout ce qui me sont cher

### المخلص

في هذا العمل، تم تركيب مجموعة من المركبات نانوكومبوزيت بتركيبية أساسية من المبلمرات (أنيلين و 2 أمينوفينيل ديسلفيد) عن طريق البلمرة الكيماوية التي تستخدم كبريتات الأمونيوم مثل مؤكسد مع جزء المولي مونومر: المؤكسد يساوي 1. أولاً أعدت باستعمال  $\text{SiO}_2$  مع كميات مختلفة، ثم تم تصنيعه مع  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  و . استعملنا بعد ذلك تحليل المواد بواسطة (XRD)، (FTIR)، (TGA) والتحليل الطيفي فوق البنفسجية (UV) النتائج تؤكد التشكيل الناجح للمركبات. تميزت مورفولوجية السطح من العينات بواسطة الميكروسكوب الإلكتروني النافذ (TEM) الصور التي تم الحصول عليها تدريب تظهر بولي (APhS و / أو PANI على تعزيزات السطح. العينات الناتجة دائماً لديها الموصلية العالية. وتتميز الخصائص الكهروكيميائية للمركب من قبل الفولتميتر الدوري. المقارنة بين مختلف عينات تظهر أن النشاط الكهروكيميائية يعتمد إلى حد كبير على مقدار تعزيزات إضافية.

### الكلمات الرئيسية:

مواد مركبة، مبلمرات ناقلة، بولي أنيلين، نانوكومبوزيت.

# ABSTRACT

---

## ABSTRACT

In this work, matrix nanocomposites (aniline and 2Aminophenyldisulphide) were synthesized by chemical polymerization, using ammonium persulfate as oxidant and with a molar fraction of monomer: oxidant equal to 1. Firstly, nanocomposites were prepared by SiO<sub>2</sub> reinforcement with different amounts of SiO<sub>2</sub>: 0.5g, 1.5g and 2g). Second, nanocomposites were synthesized with silicon carbide (SiC) and in the third, nanocomposites were synthesized with chromium oxide (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). The organic-inorganic hybrid was characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (ATG) and ultraviolet (UV) spectroscopy. The results confirm the successful formation of composites. The surface morphology of the samples was characterized by transmission electron microscopy (TEM). The images obtained show the formation of poly (2APhS) and / or PANI on the surface of reinforcements. The resulting samples always have high conductivities. The electrochemical properties of the composite were characterized by cyclic voltammetry. The comparison between the different samples shows that the electrochemical activity depends significantly on the amount of reinforcement added.

### ***Keywords***

*Polyaniline, conductive polymers, nanocomposites, silicon carbide, silica dioxide, chromium oxide, electrochemical properties.*

# RESUME

---

## RESUME

Dans ce travail, des nanocomposites à matrice (aniline et 2Aminophenyldisulfide) 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 à renfort  $\text{SiO}_2$  avec différentes quantités de  $\text{SiO}_2$ : 0,5g, 1,5g et 2g).En second on a synthétisé des nanocomposites avec le carbure de silicium( $\text{SiC}$ ) et en troisième on a synthétisé des nanocomposites avec l'oxyde de chrome( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). L'hybride organique-inorganique a été caractérisé par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), analyse thermogravimétrique (ATG) et la spectroscopie ultraviolette (UV). Les résultats confirment la formation réussie des composites. La morphologie de surface des échantillons a été caractérisée par microscopie électronique à transmission (TEM). Les images obtenues montrent la formation de poly (2APhS) et/ou PANI sur la surface Des renforts. les échantillons résultants gardent toujours des conductivités élevées. Les propriétés électrochimiques du composite ont été caractérisées par la voltammétrie cyclique. La comparaison entre les différents échantillons montre que l'activité électrochimique dépend significativement de la quantité des renforts ajoutée.

### *Mots clés*

*Polyaniline, Polymères conducteurs, nanocomposites,carbure de silicium,dioxyde de silice, l'oxyde de chrome , propriétés électrochimique.*

# **LISTE DES ABREVIATIONS**

---

## **LISTE DES ABREVIATIONS.**

**APS:** persulfate d'ammonium

**ATG :** Analyse Thermogravimétrique

**2APhS :** 2Amino phenyl disulfide

**2APhS/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:** composite à matrice 2Amino phenyl disulfide et renfort Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**2APhS/ SiC :** composite à matrice 2Amino phenyl disulfide et renfort SiC .

**2APhS/ SiO<sub>2</sub> :** composite à matrice 2Amino phenyl disulfide et renfort SiO<sub>2</sub> .

**BC :** Bande de Conduction

**BV :** Bande de Valence

**Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :** L'oxyde de chrome

**CV:** voltammogramme cyclique

**DRX :** Diffraction des Rayons X

**Eg :** Energie de gap ou bande interdite

**HOMO :** Highest Occupied Molecular Orbital

**IRTF :** Infrarouge à Transformé de Fourier

**LUMO :** Lowest Unoccupied Molecular Orbital

**NMP :** N-méthyle 2-pyrrolydone.

**PANI :** polyaniline.

**PANI/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :** composite à matrice aniline et renfort Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## **LISTE DES ABREVIATIONS**

---

**Poly(2APhS-co-ANI)**:copolymère à base d'aniline et de 2Amino phenyl disulfide

**PANI/ SiC** : composite à matrice aniline et renfort SiC

**PANI/ SiO<sub>2</sub>**: composite à matrice aniline et renfort SiO<sub>2</sub>

**SiC** : Le carbure de silicium

**SiO<sub>2</sub>** : La silice ou oxyde de silicium

**UV** : Ultra-Violet

**XPS** :Spectroscopie de photoélectrons X

**$\sigma$**  : Conductivité électrique [S/cm]

**$\rho$**  : Densité [g/cm<sup>3</sup>]

# SOMMAIRE GENERALE

INTRODUCTION GENERALE.....	01
	04
Références bibliographiques.....	

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

	05
I.1.LES POLYMERES CONDUCTEUR.....	
I .1 .1-Généralité.....	05
I. 1. 2- Synthèse des polymères conjugués.....	07
I. 1. 2. 1- Voie chimique.....	07
I. 1. 2. 2- Voie électrochimique.....	07
I.1.3-Méthodes de dopage.....	08
I.1.3.1- Dopage chimique.....	10
I.1.3.2-Dopage électrochimique.....	10
I.1.3.3- Dopage photochimique.....	10
I.1.3.4- Dopage par injection de charges à l'interface Métal/Semiconducteur.....	11
I.1.4-Conductivité électronique.....	11
I.1.5- Applications des polymères conducteurs.....	12
I.1.6-La polyaniline.....	16
I.1.6.1-Historique.....	16
I.1.6.2- Structure de la polyaniline.....	17
I.1.6.3- Différentes voies de synthèse de la polyaniline.....	19
I.1.6.3.1-Les voies de synthèses chimiques.....	19
I.1.6.3.2- Les voies de synthèses électrochimiques.....	19
I. 1. 6. 4- Mécanisme de la polymérisation oxydative de l' l'aniline	20
I.1.6.5-Dopage de la polyaniline.....	22
I.1.6.6-Applications de la PANI .....	24
I.2.LES NANOPARTICULES.....	25
I.2. 1- Propriétés des nanoparticules.....	26
a) Les propriétés structurales.....	26
b) Les propriétés électroniques.....	27
c) Les propriétés de surface.....	28

## SOMMAIRE GENERALE

d) Les propriétés optiques.....	28
e) Propriétés mécaniques.....	29
I.2.2- La silice ou oxyde de silicium (SiO <sub>2</sub> ).....	29
1.2.2.1- Structure chimique de la silice.....	30
1.2.2.2- Propriétés.....	30
1.2.2.3- Utilisations.....	31
I.2.3- Le carbure de silicium SiC.....	31
I.2.3.1-Généralité.....	31
I.2.3.2- Propriétés structurales du carbure de silicium .....	32
I.2.3.3- Propriétés mécaniques.....	34
I.2.3.4- Propriétés thermique.....	34
I.2.3.5- Propriétés électrique.....	35
I.2.3.6- Applications du carbure de silicium.....	35
I.2.4- L'oxyde de chrome Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	35
I.2.4.1- Rappel sur la structure atomique de l'oxyde Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	36
I.2.4.2- Utilisations.....	38
I. 3. Matériaux nanocomposites.....	38
I. 3.1-Définition.....	38
I. 3.2-Classification des nanocomposites.....	38
I.3.2.1- Classification des composites en fonction de la nature de la matrice.....	38
a. Les composites à matrice organique.....	39
b.Les composites à matrice métallique.....	40
c.Les composites à matrice céramique.....	40
I.3.2.2- Classification des composites en fonction de la nature de la charge.....	41
1) Nanocharges à 1 dimension nanométrique (plaques/lamelles/feuillet).....	41

## SOMMAIRE GENERALE

2) Nanocharges à 2 dimensions nanométriques (nanotubes et nanofibres).....	41
3) Nanocharges à 3 dimensions nanométriques.....	41
I.3.3.Elaboration des composites hybrides polymère/nanoparticules	42
I.3.3.1-Le mélangeage direct.....	43
I. 3.3.2- Le procédé sol-gel.....	43
I.3.3.3- Le greffage in situ et polymérisation.....	44
I.3.4.Nanocomposites et interphase.....	44
I.3.4.1. Interphase.....	44
I.3.4.2. Amélioration de l'interphase et de la dispersion.....	47
I.3.5.Application des nanocomposites.....	47
Références bibliographiques.....	50

## CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

II.1. Produits utilisés .....	55
II.2. synthèses effectuées.....	56
II.2.1. synthèses des nanocomposites (homopolymère/ nanoparticules)	56
II.2.2. synthèses des nanocomposites (copolymères/ nanoparticules)...	56
II .3.techniques d'analyses et de caractérisation utilisé.....	57
II. 3. 1- Spectrométrie UV-vis.....	57
II. 3. 1. 1- Principe de l'UV-vis.....	57
II. 3. 1. 2- Instrumentation dans l'UV-vis.....	57
II. 3. 2- Spectrométrie infrarouge.....	60
II. 3. 2. 1- Généralités.....	60
II. 3. 2. 2- Principe de la spectroscopie infrarouge.....	60
II. 3. 2. 3- Appareillage.....	61
II. 3. 2. 4- Spectromètres à transformée de Fourier (FTIR).....	62
II.3.3- La diffraction des rayons X (DRX).....	62
II.3.4- Analyse ThermoGravimétrique (ATG).....	64
II.3.4 .1-Principe.....	64
II.3.4 .2-Analyse des thermogrammes d'ATG.....	65

## SOMMAIRE GENERALE

II.3.5-Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	65
II.3.6- la Voltampérométriecyclique.....	66
II.3.6.1-Principe.....	66
II.3. 7-Microscopie électronique en transmission.....	67
II.3. 7.1- Appareillage.....	67
II.3. 7.2-Préparation des échantillons.....	68
a. Cas des poudres.....	68
b. Cas des échantillons massifs et couches minces.....	68
II.3. 8-Mesures de la conductivité.....	69
Références bibliographiques .....	71

## **Chapitre III Nanocomposites polymères conducteurs/SiO<sub>2</sub>**

Introduction.....	72
III.1.Caractérisation des nanocomposites polymère/ SiO <sub>2</sub> .....	74
III.1.1.Caractérisation des nanocomposites à base de poly (2-aminophényle disulfide).....	74
III.1.1.1. Rendement massique.....	74
III.1.1.2. Caractérisations par Spectroscopie IR.....	74
III.1.1.3.Diffraction des rayons X (DRX).....	77
III.1.1.4 Caractérisation de la conductivité électrique.....	79
III.1.1.5.Analyse par spectroscopie UV-Vis.....	80
III.1.5.Analyse thermogravimétrique (ATG).....	82
III.1.6.Propriétés électrochimiques.....	84
III.1.7.Microscopie électroniques à transmission (TEM).....	86
III.1.8.Mécanisme proposé de formation des nanocomposites (polymère/SiO <sub>2</sub> ).....	87
III.1.2. Caractérisation des nanocomposites à base de polyaniline.....	88
III.1.2.1. Rendement massique.....	88

## SOMMAIRE GENERALE

III.1.2.3. Caractérisation par diffraction des rayons X .....	90
III.1.2.4. Analyse thermo-gravimétrique (ATG).....	92
III.1.2.5. Propriétés électrochimiques.....	93
III.1.3. Caractérisation des nanocomposites à base d'aniline et 2-aminophényle disulfide	
III.1. 3.1. Rendement massique.....	95
III.1.3.2. Caractérisations par Spectroscopie IR.....	96
III.1.3.3. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	98
III.1.3.4. Propriétés électrochimiques.....	100
Conclusions.....	101
Références bibliographiques.....	102
<b>Chapitre IV Nanocomposites polymères conducteurs /SiC</b>	
Introduction.....	107
IV.1. Caractérisation des nanocomposites (POLYMERE/SiC).....	108
IV.1.1. Caractérisation des nanocomposites à base de poly (2-aminophényle disulfide) .....	108
IV.1.1.1. Détermination du rendement massique .....	108
IV.1.1.2. Caractérisations par Spectroscopie IR.....	109
IV.1.1.3. Caractérisation par diffraction des rayons X .....	112
IV.1.1.4. Analyse par spectroscopie UV-Vis.....	114
IV.1.2. Caractérisation des nanocomposites à base de polyaniline....	117
IV.1.2.1. Détermination du rendement massique.....	117
IV.1.2.2. Caractérisations par Spectroscopie IR.....	117
IV.1.2.3. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	120
IV.1.2.4. Analyse par spectroscopie UV-visible.....	122

## SOMMAIRE GENERALE

IV.1.2.5. Propriétés électrochimiques.....	123
IV.1.2.6. Analyse thermique (ATG).....	125
IV.1.3. Caractérisation des nanocomposites à base de polyaniline et poly (2-aminophényle disulfide).....	126
IV.1.3.1. Rendement massique.....	126
IV.1.3.2. Caractérisations par Spectroscopie IR.....	127
IV.1.3.3. Caractérisation par diffraction des rayons X .....	128
IV.1.3.4. Analyse par spectroscopie UV-visible.....	129
III.1.3.5. Propriétés électrochimiques.....	130
Conclusion.....	133
Références bibliographiques.....	134
<b>Chapitre V Nanocomposites polymère conducteurs /Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	
Introduction.....	136
V.1. Caractérisation des nanocomposites( polymère/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	137
V.1.1. Caractérisation des nanocomposites à base de polyaniline et poly (2-aminophényle disulfide).....	137
V.1.1.1. Rendement massique.....	137
V.1.1.2. Caractérisations par Spectroscopie IR.....	138
V.1.1.3. Caractérisation par diffraction des rayons X .....	140
V.1.1.4. Analyse par spectroscopie UV-visible.....	141
V.1.1.5. Propriétés électrochimiques.....	143
V.1.1.6. Analyse thermique (ATG).....	145
V.1.1.7. Microscopie électroniques à transmission (TEM).....	147
Conclusion.....	148

# SOMMAIRE GENERALE

Références bibliographiques.....	149
Conclusion générale.....	151

## Liste des tableaux

---

<b>Tableau I .1</b> : Domaines d'application des polymères conjugués .....	13
<b>Tableau II.1</b> : principales caractéristiques du MET JEOL 2010.....	68
<b>Tableau III.1.</b> Conditions des réactions pour les synthèses des nanocomposites polymère/ SiO <sub>2</sub> .....	73
<b>Tableau III.2.</b> Rendement des réactions pour la synthèse des nanocomposites à base 2-Aminophényle disulfide avec le SiO <sub>2</sub> .....	74
<b>Tableau III.3.</b> Pics IR des nanocomposés SiO <sub>2</sub> , poly (2APhS) et poly (2APhS) / SiO <sub>2</sub> pour différentes quantités de SiO <sub>2</sub> (0,5g, 1,5g et 2g).....	76
<b>Tableau III.4.</b> Valeurs de conductivité électrique de poly (2APhS), nanoparticule SiO <sub>2</sub> et des nanocomposites poly (2APhS) / SiO <sub>2</sub> en quantités de SiO <sub>2</sub> : 0,5 g, 1,5 g et 2 g.....	80
<b>Tableau III.4.</b> Rendement des réactions pour la synthèse des nanocomposites à base d'aniline avec différentes quantité de SiO <sub>2</sub> .....	88
<b>Tableau III.5.</b> Réponses électrochimiques des nanocomposites PANI / SiO <sub>2</sub> (avec une différente quantité de SiO <sub>2</sub> : 0,5g,1g, 1,5g et 2g).....	94
<b>Tableau IV.1.</b> Conditions des réactions pour les synthèses des nanocomposites polymère/ SiC.....	108
<b>Tableau IV.2.</b> Rendement des réactions pour la synthèse des nanocomposites à base poly(2-Aminophényle disulfide) avec le SiC.....	108
<b>TableauIV.3.</b> Les pics caractéristiques IR des : poly (2APhS) / SiC (avec différente quantités de SiC: 0,5g,1g, 1,5g et 2g) et leur nanoparticule SiC.....	112
<b>Tableau IV.4.</b> Rendement des réactions pour la synthèse des nanocomposites à base de polyaniline avec le SiC.....	117

## Liste des tableaux

---

<b>Tableau IV.5.</b> Les pics caractéristiques IR des nanoparticules SiC, de PANI pur et des nanocomposites PANI/SiC(avec différentes quantités de SiC: 0,5 g, 1,5 g et 2 g).....	119
<b>Tableau V.1.</b> Conditions des réactions pour les synthèses des nanocomposites polymère/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	137
<b>Tableau V.2.</b> Rendement des réactions pour la synthèse des nanocomposites à base d'anilineet/ou2AminophenyldisulfideavecleCr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	137
<b>Tableau V.3. :</b> Les bandes caractéristiques de Pani, poly(2APhS)et les nanocomposites poly(2APhS)/ Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pani/ Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et Poly(Ani-co-2APhS) / Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	143
<b>Tableau V.4.</b> Attribution du principal potentiel Ox/Red de la voltamétrie cyclique de Pani, Poly(2APhS )et les nanocomposites poly(2APhS)/ Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pani/ Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et Poly(Ani-co-2APhS) / Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	143

## Chapitre I

<b>Figure I. 1</b> Quelques exemples de polymères conjugués.....	07
<b>Figure I.2 :</b> Conductivités électriques de polymères conducteurs intrinsèques comparées à celles de polymères isolants et de quelques conducteurs non polymères.....	09
<b>Figure I.3:</b> Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaires avec l'accroissement de la taille de polyènes conjugués.....	12
<b>Figure I .4:</b> Schéma d'un transistor à effet de champ (gauche). Photographie d'un wafer souple sur lequel sont intégrés 326 transistors et 300 interconnexions verticales.....	15
<b>Figure I.5:</b> Schéma d'une cellule photovoltaïque à base de polymères conjugués (gauche). Photographie d'une cellule solaire à base de PPV (Université de Linz, Sariciftci) (droite).....	16
<b>Figure I.6:</b> schéma d'une cellule électrochimique pour l'électrosynthèse de polyaniline	20
<b>Figure I.7 :</b> Mécanisme de polymérisation d'aniline.....	21
<b>Figure I-8:</b> Dopage de type acide de la PANI-EB.....	23
<b>Figure 1-9.</b> Schéma simplifié de la structure électronique des bandes de différents matériaux: métaux, semiconducteurs et isolants.....	27
<b>Figure I.10 :</b> Diagramme de phase binaire des éléments silicium et carbone.....	32
<b>Figure I.11:</b> Configuration tétraédrique du carbure de silicium.....	33
<b>Figure I.12 :</b> Exemple de structure cristallographique des polytypes 3C, 4H et 6H.....	34
<b>Figure I-13 :</b> a) Représentation de la face (0001) de l'oxyde de chrome $\alpha$ -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (vue du dessus) et b) Représentation d'une succession de plans d'oxygène et de chrome dans la direction [0001].....	37
<b>Figure I.14:</b> Classification des nanocomposites selon la géométrie du renfort.....	42
<b>Figure I.15:</b> Représente (a) Le pourcentage du volume de la particule (A) occupé par l'interphase AB (d'épaisseur 0,5, 1 et 10nm) en fonction du diamètre de la particule (b) Effet de la diminution de la taille des particules de renfort sur le volume de l'interface....	45

## Chapitre II

<b>Figure II. 1 :</b> Représentation schématique d'un spectrophotomètre de type monofaisceau à monochromateur.....	58
<b>Figure II. 2</b> Schéma du principe du spectromètre Infra-Rouge.....	62

## Listes des figures

---

<b>Figure II.3 :</b> Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plan réticulaire.....	63
<b>Figure II.4 :</b> Schéma de principe d'ATG .....	65
<b>Figure II.5 :</b> Montage de mesure de résistivité avec une sonde quatre pointes.....	70

### Chapitre III

<b>Figure III.1.</b> Spectres d'absorption FT-IR de poly (2APhS) / SiO <sub>2</sub> (avec différentes quantités de SiO <sub>2</sub> : 0,5g, 1,5g et 2g) et leur nanoparticule SiO <sub>2</sub> .....	75
<b>Figure III. 2.</b> Les spectres de diffraction DRX des nanoparticules de SiO <sub>2</sub> , poly (2APhS) et des nanocomposites poly (2APhS) / SiO <sub>2</sub> avec différentes quantités de SiO <sub>2</sub> : (0,5g, 1.5g et 2g).....	79
<b>Figure III. 3.</b> Spectres UV-vis de poly (2APhS) et nanocomposites avec différentes quantités de SiO <sub>2</sub> : (0.5g, 1.5g et 2g).....	82
<b>Figure III.4.</b> ATG des nanoparticules SiO <sub>2</sub> , poly (2APhS) et les poly (2APhS) / SiO <sub>2</sub> (différente quantité de SiO <sub>2</sub> : 0,5g, 1,5g et 2g) obtenus dans une atmosphère d'azote à une vitesse de chauffage de 10 ° C / min.....	83
<b>FigureIII. 5.</b> Voltammogrammes cycliques enregistrés pour une électrode de carbone en graphite recouverte de: poly (2APhS) pur et les trois poly (2APhS) / SiO <sub>2</sub> (avec une différente quantité de SiO <sub>2</sub> : 0,5g, 1,5g et 2g) dans une solution HClO <sub>4</sub> 1M. Taux de balayage 50 mV.s <sup>-1</sup> .....	85
<b>Figure III.6.</b> Images TEM des nanocomposites poly (2APhS) / SiO <sub>2</sub> : (a) SiO <sub>2</sub> : 0.5g, (b) SiO <sub>2</sub> : 1.5g et (c) SiO <sub>2</sub> : 2g.....	86
<b>Figure III.7.</b> schéma représente la préparation de composites poly (2APhS) / SiO <sub>2</sub> .....	87
<b>Figure III.8 :</b> Spectres FT-IR de PANI/ SiO <sub>2</sub> (avec différentes quantités de SiO <sub>2</sub> : 0,5g,1g 1,5g et 2g) et leur nanoparticule SiO <sub>2</sub> .....	89
<b>Figure III.9.:</b> Spectres DRX de SiO <sub>2</sub> et des nanocomposites PANI/SiO <sub>2</sub> avec différentes masses de SiO <sub>2</sub> (0,5g,1g,1,5get 2g).....	91
<b>Figure III.10.</b> ATG des nanoparticules SiO <sub>2</sub> , les composites PANI / SiO <sub>2</sub> (différente quantité de SiO <sub>2</sub> : 0,5g, 1g ,1,5g et 2g) obtenus dans une atmosphère d'azote à une vitesse de chauffage de 10 ° C / min.....	92

## Chapitre IV

<b>Figure IV.1.</b> Spectres d'absorption FT-IR de poly (2APhS) / SiC (avec différentes quantités de SiC: 0,5g, 1,5g et 2g) et leur nanoparticule SiC.....	110
<b>Figure IV. 2.</b> Les spectres de diffraction DRX des nanoparticules de SiC et des nanocomposites poly (2APhS) / SiC avec différentes quantités de SiC: (0,5g, 1.5g et 2g)	113
<b>Figure IV. 3.</b> Spectres UV-vis des nanocomposites poly (2APhS) avec différentes quantités de SiC: (0.5g,1g , 1.5g et 2g).....	115
<b>Figure IV.4 :</b> Réponses électrochimiques des nanocomposites poly (2APhS) / SiC avec différentes quantités de SiC: (0,5g, 1.5g et 2g), Dans une solution de HClO <sub>4</sub> (1M) à une vitesse de balayage de 50 mV/s.....	116
<b>Figure IV.5:</b> Spectres FT-IR de SiC, de PANI pur et des nanocomposites PANI/SiC(avec différentes quantités de SiC: 0,5 g, 1,5 g et 2 g).....	118
<b>Figure IV. 6.</b> Les spectres de diffraction DRX des nanoparticules de SiC, PANI et des nanocomposites PANI / SiC avec différentes quantités de SiC: (0,5g,1g , 1.5g et 2g)	121
<b>Figure IV.7.</b> Spectres UV-Visible des nanoparticules de SiC, PANI et des nanocomposites PANI / SiC avec différentes quantités de SiC: (0,5g,1g , 1.5g et 2g)....	122
<b>Figure IV.8. :</b> Réponses électrochimiques des nanocomposites PANI/SiC avec différentes quantités de SiC (0,5g,1g, 1.5g et 2g) ,les nanoparticules de SiC et le polymère pur PANI, Dans une solution de HCl (1M) à une vitesse de balayage de 50 mV/s.....	124
<b>Figure IV.9. :</b> Analyse thermique (ATG) des nanoparticules de SiC, PANI purs et des nanocomposites polyPANI/SiC Avec différentes quantités de SiC (0,5g ,1g,1.5g et 2g )	125
<b>Figure IV.10 :</b> Spectres FT-IR de Poly(ANI-co-2APhS/ SiO <sub>2</sub> (avec différentes quantités de SiO <sub>2</sub> : 0,5g,1g, 1,5g et 2g)) et leur nanoparticule SiC.....	127
<b>Figure IV.11 :</b> Spectres DRX de SiC, des nanocomposites de Poly(ANI-co-2APhS/ SiC (avec différentes quantités de SiC: 0,5g,1g,1,5g et 2g)).....	129

## Listes des figures

---

**Figure IV.12.** Spectres UV-Visible des nanocomposites de Poly(ANI-co-2APhS/ SiC (avec différentes quantités de SiC: 0,5g, 1g, 1,5g et 2g)) ..... 130

**Figure IV .13 :** Réponses électrochimiques des nanocomposites Poly(ANI-co-2APhS/ SiC (avec différentes quantités de SiC: 0,5g, 1g, 1,5g et 2g))..... 131

### Chapitre V

138

**Figure V.1 :** spectres Spectres d'absorption FT-IR de Pani, Poly(2APhS )et les nanocomposites poly(2APhS)/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pani/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Poly(Ani-co-2APhS) / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

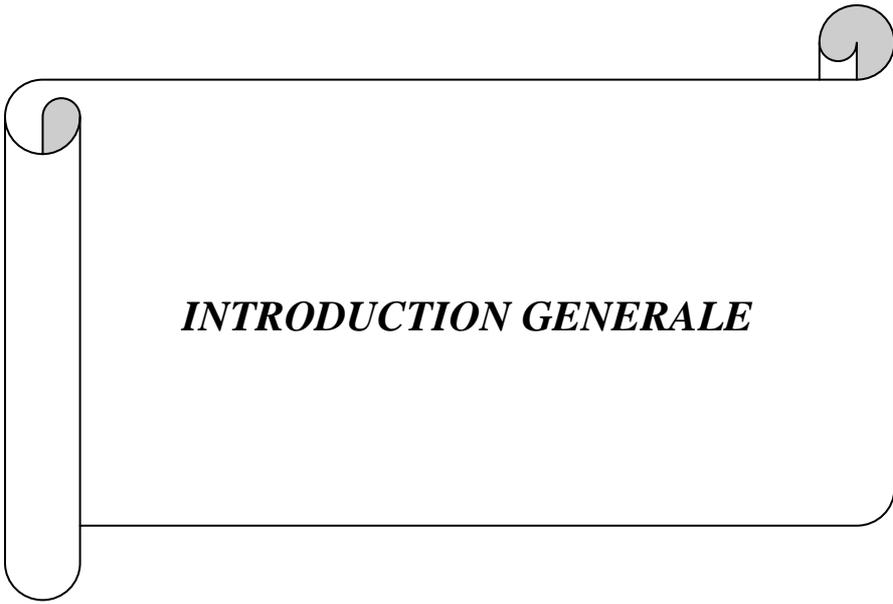
**Figure V. 2.** Les spectres de diffraction DRX de Pani, Poly(2APhS )et les nanocomposites poly(2APhS)/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pani/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Poly(Ani-co-2APhS) / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 140

**Figure V.3 :** spectres UV-visible de Pani, Poly(2APhS )et les nanocomposites poly(2APhS)/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pani/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Poly(Ani-co-2APhS) / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>..... 142

**Figure V.4 :** Réponses électrochimiques de Pani, Poly(2APhS )et les nanocomposites poly(2APhS)/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pani/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Poly(Ani-co-2APhS) / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>..... 144

**Figure V.5:** Analyse thermique (ATG)des nanoparticules de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et les nanocomposites poly(2APhS)/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pani/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Poly(Ani-co-2APhS) / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>..... 146

**Figure V.6** images TEM des nanoparticules de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et les nanocomposites poly(2APhS)/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pani/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Poly(Ani-co-2APhS) / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>..... 0147



***INTRODUCTION GENERALE***

## Introduction générale

Les nanotechnologies sont reconnues comme une direction de recherche multidisciplinaire très prometteuse et en pleine émergence. Dans le domaine des matériaux, l'élaboration des nanocomposites polymère est une activité qui suscite un intérêt sans cesse grandissant et dont les résultats pourraient élargir le champ d'application des polymères. En effet, l'introduction de particules de taille nanométrique dans une matrice polymère permet d'obtenir des matériaux aux propriétés améliorées (mécaniques, électriques, optiques) ou nouvelles (retardateur de feu ou effet barrière) [1].

D'autre part, les polymères conducteurs intrinsèques (PCI), apparus eux aussi dans les années 70, (Polyaniline (Pani), Polypyrrole (PPy), Polythiophène (Pth)...) sont devenus des candidats possibles pour des applications en microélectronique. Parmi ces matériaux, la polyaniline (Pani) est le premier polymère conducteur commercialisé grâce à sa bonne stabilité à l'air et à la chaleur et son faible coût. Les applications potentielles de la Pani sont diverses : blindage électromagnétique, condensateurs, capteurs, emballage anti-statique, revêtement anticorrosion...

La polyaniline est obtenu aujourd'hui sous sa forme conductrice en dispersion dans des solvants ce qui permet une mise en œuvre facile. Les niveaux de conductivité atteints (jusqu'à 100 000 S/m) deviennent suffisants pour qu'on puisse envisager son utilisation dans des structures micro ruban de petites dimensions [2].

Les nanocomposites sont des matériaux dont les quelles des charges de tailles nanométriques telles que, les nanoparticules telle que la silice ou sont dispersés au sein d'une matrice thermoplastique, thermodurcissable ou élastomère peuvent modifier les propriétés du matériau en se basant sur les propriétés intrinsèques de ces nanocharges [3].

Néanmoins, l'utilisation de nanoparticules et le développement de nouveaux nanocomposites peuvent être restreints par leurs disponibilités et par la tendance des nanoparticules à s'agglomérer, ceci va empêcher leur bonne dispersion au sein de la matrice polymère. C'est dans le but d'optimiser cette dispersion que de nombreuses recherches sur les nanocomposites sont réalisées [4].

La présente étude a pour objectif d'élaborer des matériaux composites formés de nanoparticules par la polymérisation in-situ

Ce manuscrit comprend cinq chapitres principaux. Le premier est une revue bibliographique dans laquelle seront traitées les polymères conducteurs, décrivant leurs propriétés chimiques et électrochimiques, leurs synthèse, leurs dopage, ainsi que leurs principales applications...et sur les monomères utilisés dans la polymérisation en discutant bien sûr sur leurs polymérisation ensuite une description des nanocomposites enfin Généralités sur les nanoparticules, leurs Propriétés et leurs applications ,en particulier la silice  $\text{SiO}_2$  ,le carbure de silicium  $\text{SiC}$  et l'oxyde de croum  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  .

Dans le second chapitre, nous exposerons les techniques expérimentales mises en œuvre pour caractériser les produits préparés pour atteindre notre objectif.

Le troisième chapitre de cette thèse est consacré pour la discussion sur les résultats de caractérisation des composites polymère/ $\text{SiO}_2$  commençant par caractérisation physicochimique Spectroscopie FT-IR, (Diffraction des rayons X (DRX), et Spectroscopie UV-vis, L'analyse électrochimique (voltamétrie cyclique) suivie par thermogravimétrie (TGA), la microscopie électronique à transmission.

Le chapitre quatre est dédié à la caractérisation des composites en utilisant le carbure de silicium.

## Introduction Générale

---

Le cinquième chapitre de ce travail contient la discussion sur les résultats de caractérisation des composites polymère/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Enfin, dans la conclusion sont rassemblés les principaux résultats et les perspectives.

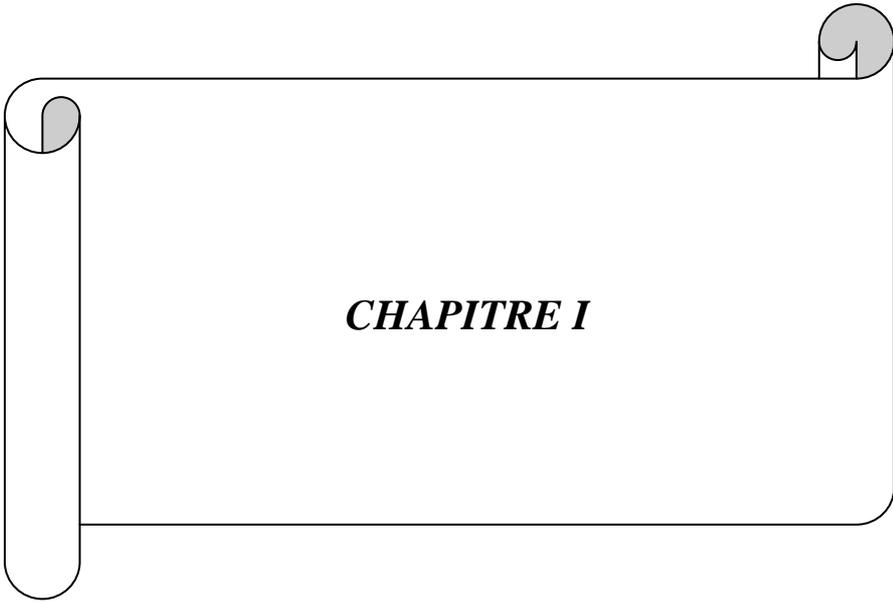
### Références bibliographiques

[1] Amadou Lamine thèse de doctorat, université Pierre et Marie Curie .Paris VI ,2010

[2]Hatem Remili thèse de doctorat, université de Bordeaux I 2004.

[3] N. Gharehbash, A.Shakeri. "Modification of the surface of silica nanoparticles; studying its structure and thermal properties in order to strengthen it in preparing nanocomposites". J.Amer. Sci, Vol.9, n°4, 2013, pp 602-606.

[4] N. Srisawat, M. Nithitanakul, K. Srikulkit. "Spinning of fibers from polypropylene /silica composite resins". J. Compos. Mater, Vol. 46, n°1, 2011, pp 99-110.



***CHAPITRE I***

## I.1.LES POLYMERES CONDUCTEUR

### I.1.1-Généralité

Depuis les travaux de A.J.Heeger,A.G.Mac Diarmid et H.Shirakawa en 1977[1,2],lauréats du prix Nobel de Chimie de l'année 2000 les polymères organiques conjugués font l'objet de recherche intensives.ils ont montré qu'il est possible après certaines modifications qu'un polymère puisse devenir conducteur de l'électricité. Pour ce faire, le polymère doit être conjugué, c'est-à-dire que la chaîne principale du polymère doit comporter alternativement des liaisons simples et multiples ; de plus il doit être dopé, ce qui consiste à faire une réaction d'oxydoréduction, le processus de dopage sera rappelé plus loin. Après leurs travaux sur le poly acétylène, les chercheurs se sont basculés sur le développement de nouvelles familles de polymère conducteur stables dans l'air. De nombreux polymères conducteurs ont été étudiés [3].Le polythiophène, le poly pyrrole et la PANI sont les polymères les plus étudiés et aussi les plus utilisés dans des applications en raison de leur stabilité dans l'air. Dans l'objectif de l'accroissement de la conductivité de ces polymères conducteur, les chercheurs se sont intéressés à la synthèse de ces polymères de façon à en contrôler les propriétés électriques, optiques et la mise en œuvre. Ils ont aussi cherché à comprendre les mécanismes de transport dans les polymères conjugués.

Parmi les polymères conducteurs, il existe deux grandes familles:

- Les polymères conducteurs extrinsèques;
- Les polymères conducteurs intrinsèques.

Pour la famille des polymères conducteurs extrinsèques, la conduction électrique se fait via l'addition de particules conductrices dans un polymère isolant. Parmi ces particules, on trouve le noir de carbone, le platine, l'argent ou l'aluminium sous différentes formes. Les polymères isolants peuvent être des thermoplastiques comme le polyéthylène et le polypropylène ou des thermodurcissables comme la résine époxy ou le polyuréthane.

D'autre part, il y a la famille des polymères intrinsèques, qui sont des polymères conducteurs. Parmi lesquels, on distingue:

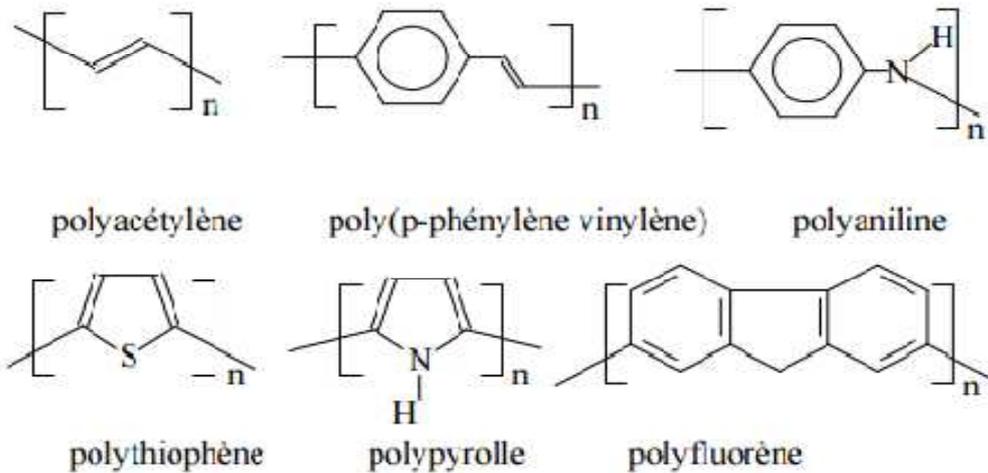
- Les polymères conducteurs électroniques (PCE);- Les polymères conducteurs ioniques (PCI, ils ne sont pas nécessairement conjugués);
- Les polymères à conductivité mixte (PCM).

Les PCI sont étudiés dans un milieu diélectrique qui solvate et dissocie les paires d'ions dans ces polymères organiques. Le plus souvent ce milieu est un solvant polaire comme l'eau. Ces polymères sont également appelés polymères électrolytiques du fait de leur utilisation dans les batteries.

En ce qui concerne les PCE, leur conduction électrique se fait grâce à une structure électronique délocalisée le long du squelette carboné conjugué. Leur structure conjuguée, grâce à l'alternance de simples et de doubles liaisons ou de simples liaisons et des doublets non-liants permet l'établissement d'un système  $\pi$  délocalisé. Pour autant, la conductivité reste inférieure à 1 S/cm du fait d'une conductivité de type polaronique pour laquelle la mobilité des porteurs majoritaires, électrons ou trous, est généralement faible [4].

Ces PCE peuvent être répertoriés en plusieurs familles:

- Systèmes polyéniques, comme le poly acétylène;
- Systèmes aromatiques, comme le poly (p-phénylène);
- Systèmes mixtes aromatiques-vinyléniques, comme le poly (p-phénylène-vinylène)
- Systèmes hétérocycliques aromatiques, comme le polythiophène, le polypyrrole, le polyfurane ;
- Systèmes avec hétéroatomes dans la chaîne principale, comme la polyaniline.



*Figure I. 1 Quelques exemples de polymères conjugués*

## I. 1. 2- Synthèse des polymères conjugués

### I. 1. 2. 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 [5].

### I. 1. 2. 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 contre-ions sont alors apportés par un électrolyte. La technique la plus couramment utilisée pour oxyder et/ou réduire les polymères conjugués est la cyclovoltamétrie. Classiquement le polymère conjugué est déposé sous forme de film sur une électrode de travail (par ex. platine). Le potentiel appliqué varie linéairement 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 [6, 7].

### I.1.3-Méthodes de dopage

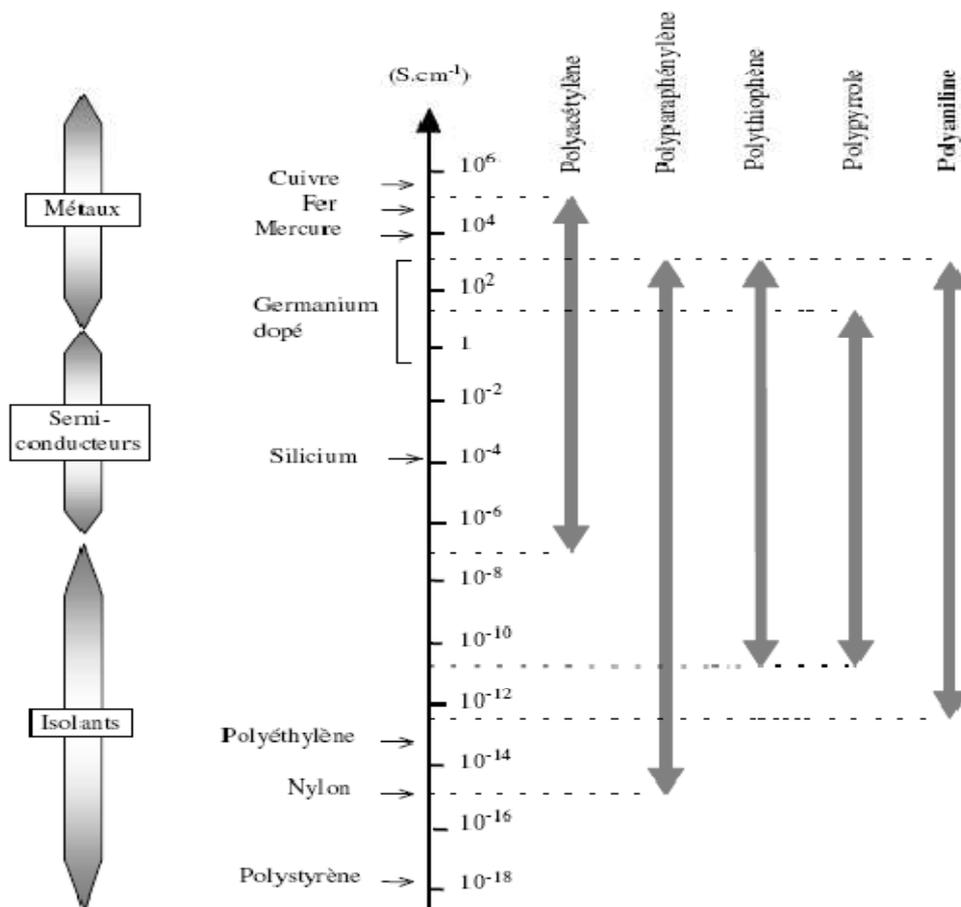
Le principe du dopage des semi-conducteurs classiques (inorganiques) consiste à introduire des impuretés donneuses (dopage de type n), ou accepteuses (dopage de type p) dans le matériau. Du fait de la rigidité du réseau cristallin, le diagramme des bandes du matériau n'est pas modifié et le dopage n (ou p) revient à introduire dans le bas de la bande de conduction(ou le haut de la bande de valence) des électrons (ou des trous) délocalisés. Ainsi, dans un semi-conducteur extrinsèque inorganique, la conductivité électrique  $\sigma$  est essentiellement liée à la densité de porteurs de charges (au dopage). Le terme « dopage » a été étendu aux polymères conducteurs puisqu'ils passent de l'état semi-conducteur à l'état conducteur à la suite de l'introduction d'« impuretés ». Cependant, comparé au dopage des semi-conducteurs inorganiques, le dopage des polymères est de nature différente car relevant de processus chimiques et physiques différents et réalisés à des taux de l'ordre de 10% à 50% contre des parties par millions pour les semi-conducteurs inorganiques [8].

Le dopage des polymères conjugués est une véritable réaction d'oxydoréduction du polymère.

Il consiste à introduire, par voie électrochimique ou chimique, des espèces accepteuses (dopage de type p réalisé par des oxydants) ou donneuses d'électrons (dopage de type n réalisé par des réducteurs) au voisinage des chaînes macromoléculaires

conjuguées. On fait ainsi apparaître des charges électriques sur les chaînes, et la conductivité augmente fortement pour atteindre des valeurs proches de celle des métaux. La conductivité pour un même polymère entre son état isolant et son état conducteur peut être multipliée par  $10^8$  (8 ordre de grandeur).

La figure I-2 présente la conductivité électrique de quelques polymères conducteurs. Les espèces introduites lors du dopage, souvent appelés dopants ou contre ions, demeurent dans le matériau à proximité des chaînes polymères et assurent l'électroneutralité de l'ensemble.



**Figure I.2 :** Conductivités électriques de polymères conducteurs intrinsèques comparées à celles de polymères isolants et de quelques conducteurs non polymères [9]

Le dopage peut être effectué selon plusieurs méthodes : dopage chimique, électrochimique, photochimique ou par injection de charges à l'interface Métal/Semi-conducteur.

### **I.1.3.1- Dopage chimique**

Il s'agit d'un dopage redox par transfert de charges entre le dopant et les chaînes du polymère conjugué [12]. Au cours du dopage, il y a transfert d'électrons, ce qui modifie le nombre total d'électrons  $\pi$  de ses derniers. Comme toute réaction d'oxydoréduction, ce dopage est réversible.

### **I.1.3.2-Dopage électrochimique**

Le dopage électrochimique a été utilisé pour parvenir à doper partiellement et de manière homogène un polymère conducteur (difficilement contrôlable par le procédé de dopage chimique). Dans ce type de dopage, l'électrode injecte la charge redox dans le polymère conducteur, alors que les ions diffusent à travers la structure polymère de l'électrolyte pour compenser la charge électronique. A l'équilibre électrochimique, le taux de dopage est défini par la tension entre le polymère et la contre-électrode [10,11].

### **I.1.3.3- Dopage photochimique**

Le polymère semi-conducteur est localement oxydé et réduit par photo-absorption et séparation de charges (exposition à un rayonnement d'énergie ( $h\nu$ ) supérieur à son gap). Il y a ainsi création de paires électron-trou et séparation en porteurs de charge libres. A l'issue de cette photo-excitation, une recombinaison peut avoir lieu. Elle peut être radiative donnant ainsi naissance à une photoluminescence (poly (p-phenylene vinylene), poly p-phenyl phenol) ou pas (Polyacétyle, polythiophène) [8,11].

### I.1.3.4- Dopage par injection de charges à l'interface Métal/Semi-conducteur

Les électrons et les trous peuvent être injectés à partir de contacts métalliques respectivement dans les bandes  $\pi^*$  et  $\pi$  du polymère conjugué. Le polymère est alors oxydé (les électrons sont ajoutés à la bande  $\pi^*$ ) ou réduit (les électrons sont éliminés de la bande  $\pi$ ). Contrairement au cas du dopage chimique ou électrochimique, il n'y a pas d'introduction de contre-ions en utilisant cette méthode [11].

### I.1.4-Conductivité électronique

La présence d'électrons délocalisés sur l'ensemble du squelette de la macromolécule, confère aux systèmes conjugués des propriétés originales par rapport aux systèmes saturés :

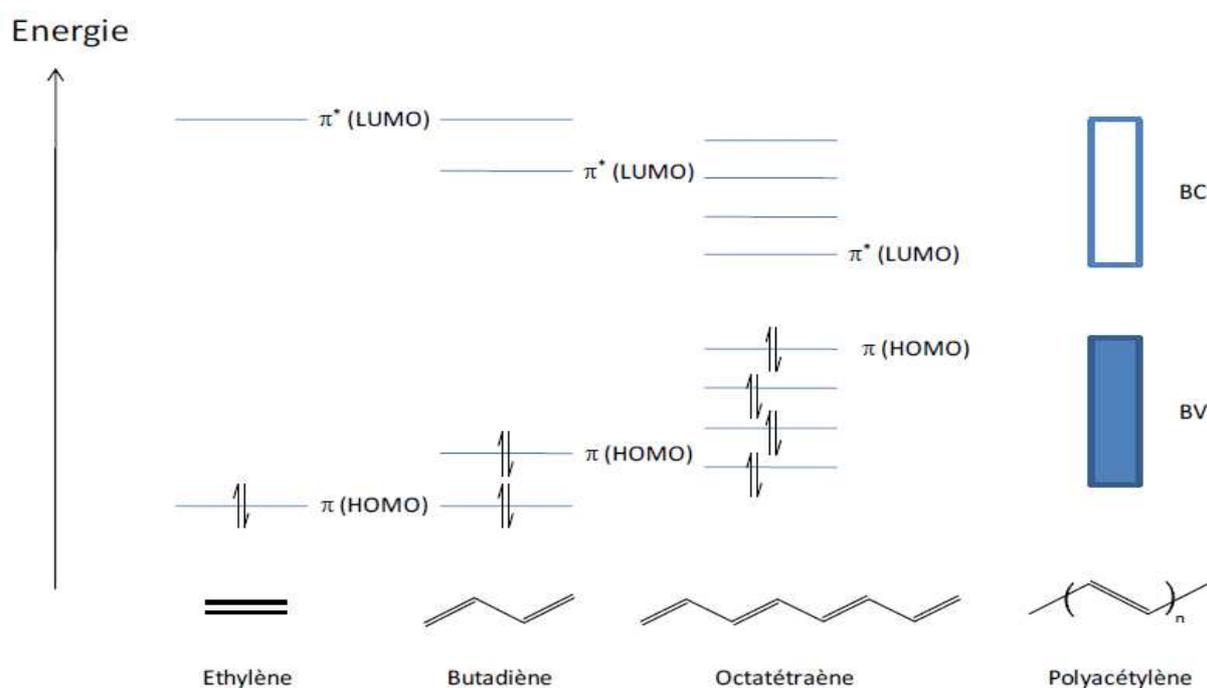
- la délocalisation des électrons  $\pi$  induit une rigidité de la molécule ou d'une partie de la molécule, et inversement une distorsion de la planéité des systèmes induit une diminution de la conjugaison; une forte réactivité chimique liée à une forte affinité électronique (AI) et au faible potentiel d'ionisation (PI);
- l'existence de transitions optiques dans le visible;
- une forte réaction aux champs magnétiques due à l'existence d'électrons mobiles sur la chaîne : forte susceptibilité diamagnétique et déplacement important des signaux de RMN pour les molécules aromatiques ;
- les influences électriques se propagent facilement d'une partie de la molécule à l'autre; d'où une grande polarisabilité et une conductivité plus aisée.

D'autre part, certaines propriétés moléculaires des matériaux polymères conducteurs dépendent de la longueur effective de conjugaison, qui est différente de la longueur réelle de la macromolécule. En particulier, pour le polyacétylène, le diagramme des orbitales moléculaires (niveau  $\pi$ ) évolue avec l'accroissement de la taille de polyènes conjugués (figure I.3).

Au fur et à mesure que la taille de la molécule augmente :

- l'écart entre chacun des niveaux  $\pi - \pi^*$  diminue ;
- la différence d'énergie entre les niveaux High Occupied Molecular Orbitals (HOMO)-Lowest Unoccupied Molecular Orbitals (LUMO) diminue.

A la limite de la chaîne infinie, les orbitales moléculaires deviennent indiscernables et constituent une bande d'énergie. Si bien que, les propriétés électriques des polymères conducteurs peuvent être décrits dans le cadre de la théorie des bandes (bande de valence et bande de conduction séparées par une bande interdite) dans la mesure où le milieu est organisé et périodique [13].



**Figure I.3:** Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaires avec l'accroissement de la taille des polyènes conjugués [14]

### I.1.5- Applications des polymères conducteurs

Initialement utilisés pour des applications exploitant leurs propriétés conductrices, les polymères conjugués sont de plus en plus utilisés dans des dispositifs mettant à profit leurs propriétés semi-conductrices. Outre leurs propriétés électriques autorisant des applications où ils peuvent remplacer leurs analogues inorganiques, ils offrent l'avantage

d'un coût relativement bas, d'une mise en œuvre aisée et possèdent généralement une bonne flexibilité. Quelques applications des polymères conjugués sont données dans le Tableau I .1

<b>Applications utilisant les polymères conjugués à l'état neutre</b>	<b>Applications utilisant le dopage et le dédopage des polymères conjugués</b>	<b>Applications utilisant les polymères conjugués à l'état conducteur (dopé)</b>
Electronique plastique (transistors, cellules photovoltaïques) Dispositifs d'affichage (DEL) Laser polymère	Dispositifs électrochromes Capteurs chimiques, biochimiques, thermiques Batteries rechargeables	Electronique plastique (Electrodes et circuits) Blindage électromagnétique Revêtement antistatique Peinture conductrice Revêtement anticorrosion

**Tableau I .1** : Domaines d'application des polymères conjugués [15].

Nous allons décrire les applications les plus prometteuses

### **Les batteries**

Bridge stone/Seiko ont utilisé, pour une des premières applications industrielles des polymères conducteurs, la polyaniline dopée comme constituant de batteries [16]. La polyaniline partiellement dopée était utilisée pour la réalisation de l'anode, la cathode est généralement réalisée en lithium ou un alliage lithium/aluminium. Au cours de l'utilisation (décharge), l'anode en polymère se dédope et relâche des anions dans l'électrolyte. A l'inverse des atomes de lithium sont oxydés sous forme de cations à la cathode, libérés dans l'électrolyte. Dans le même temps, ces processus entraînent le passage dans la charge (circuit externe) d'électrons de la cathode vers l'anode, créant ainsi

un courant électrique. Cette commercialisation fut stoppée en raison de la capacité de stockage trop faible par rapport aux systèmes inorganiques.

### ***Le blindage électromagnétique***

Les caractéristiques de certains polymères conducteurs, alliant une bonne conductivité (supérieure à 500 S/cm) et une constante diélectrique « faible » (inférieure à celle des métaux) permettent de les utiliser pour absorber les radiations électromagnétiques [17]. Une étude de *Joo et al* [18], a mis en évidence l'efficacité de la PANI dopée dans une utilisation comme blindage électromagnétique.

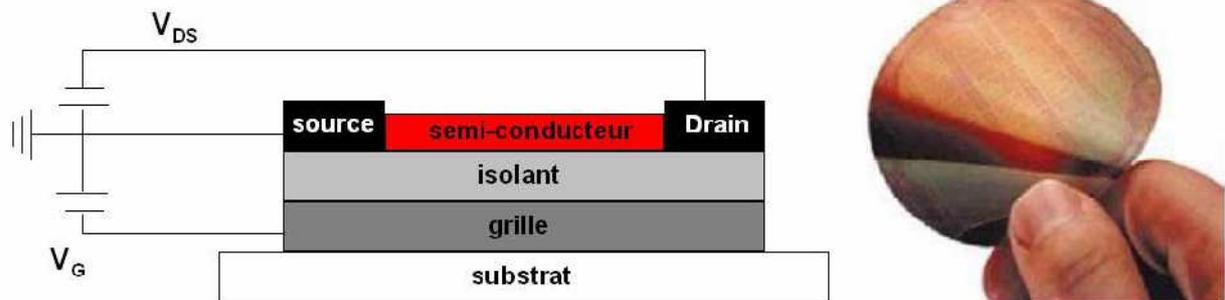
### ***Les condensateurs***

Une autre application où les polymères conducteurs sont de plus en plus utilisés concerne les condensateurs métal-oxyde [19,20] (Tantale, aluminium). L'oxyde du métal constitue le diélectrique, le métal est une électrode et l'autre électrode étant traditionnellement réalisée en dioxyde de Manganèse ( $MnO_2$ ).

Dorénavant, le polymère conducteur remplace le dioxyde de manganèse car il possède une meilleure conductivité, assure de meilleurs contacts avec le diélectrique, ce qui permet d'obtenir une capacité quasi constante dans des gammes de fréquences plus élevées. De plus, la mise en oeuvre par dépôt est facilement réalisable.

### ***Transistors à effet de champ (Fiel Effect Transistor FET)***

Un transistor est un composant électronique à trois électrodes : la grille, la source et le drain. Le passage du courant est contrôlé par le potentiel appliqué à la grille qui détermine l'intensité du courant qui passe entre la source et le drain. En modulant ce potentiel, il est possible de fixer l'état passant (ON) ou bloquant (OFF) du transistor, par la modification de la conduction du matériau semi-conducteur (ici le polymère conjugué) au cœur du dispositif. Dans une configuration classique, la grille est déposée sur un substrat est séparée de la couche active (semi-conducteur) de la source et du drain par une fine couche d'isolant (Figure I.4).



**Figure I.4:** Schéma d'un transistor à effet de champ (gauche). Photographie d'un wafer souple sur lequel sont intégrés 326 transistors et 300 interconnexions verticales [21]

### **Diodes électroluminescentes (PLED Polymer Light Emitting Diode)**

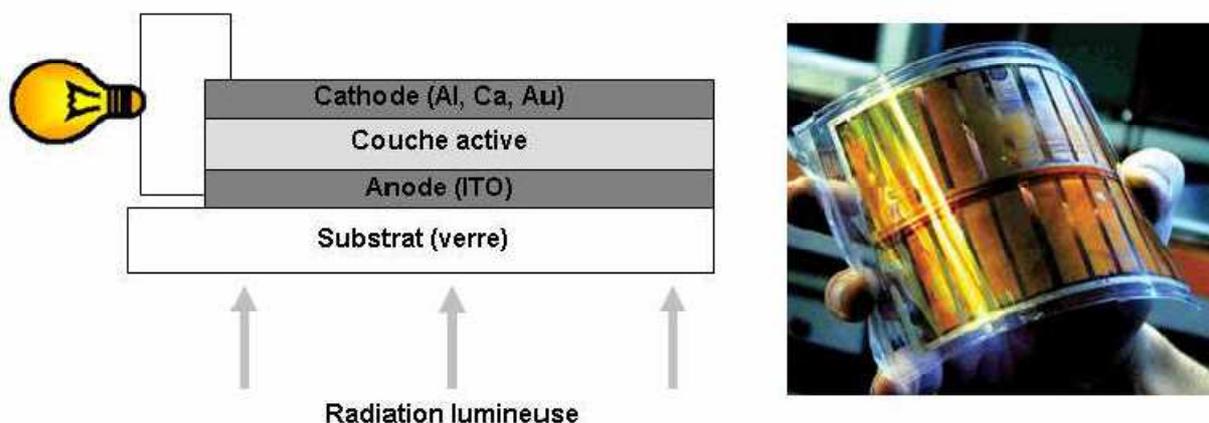
Une diode électroluminescente est un dispositif donnant lieu à une émission de lumière. Lorsqu'on lui applique une tension générant un courant dans le matériau. Plusieurs polymères possèdent la capacité d'émettre de la lumière suite à une excitation électrique, pour en citer quelques uns, le poly (thiophène) [22], le PPV, le poly (p-phényle) La plus simple diode à base de polymères conjugués est constituée d'une anode semi-transparente, souvent de l'oxyde d'indium et d'étain (ITO : Indium Tin Oxide) recouverte d'une couche de poly (éthylène-dioxythiophène) mélange à du polystyrène sulfonate (PEDOT : PSS) sur laquelle est déposée le polymère électroluminescent et enfin la cathode (métallique et réfléchive) souvent en aluminium ou calcium.

### **Cellules photovoltaïques**

Les cellules photovoltaïques fonctionnent selon le principe inverse de la diode

électroluminescente, c'est-à-dire qu'elles absorbent de la lumière pour produire de l'électricité. La structure des cellules solaires à base de polymères conjugués est identique à celle des diodes (Figure I.5), la couche active est placée entre deux électrodes.

L'anode (ITO) est l'électrode transparente au rayonnement incident, son rôle va être de collecter les trous, tandis que la cathode, de type métallique, est l'électrode collectrice d'électrons, elle est généralement en Al, Ca, Au.



**Figure I.5:** Schéma d'une cellule photovoltaïque à base de polymères conjugués (gauche). Photographie d'une cellule solaire à base de PPV (Université de Linz, Sariciftci) (droite).

## I.1.6-La polyaniline

### I.1.6.1-Historique

La polyaniline est sans doute le plus ancien polymère conjugué, En effet son existence remonte à 171 ans depuis l'année 1834 ou elle a été accidentellement obtenue par Runge sous forme d'un dépôt noir indésirable [23]. En 1856, W.H. Perkin découvre la mauvéine par oxydation de l'aniline en présence de toluidine qui devient ainsi le premier colorant industriel breveté fait de la PANI [23]. Quelques années plus tard, en 1862, H.Letheby réussit à synthétiser pour la première fois la polyaniline par oxydation électrochimique de l'aniline [24] sous la forme d'un précipité vert foncé, dans des conditions aqueuses acides baptisé sous le non de noir d'aniline.

Pendant les années qui ont suivi, de nombreux chercheurs comme Lightfoot en 1863, Coquillon en 1875 et Nietski en 1878 ont commencé à s'intéresser à ces nouveaux produits. Au début du 20<sup>ème</sup> siècle, les chimistes ont entrepris l'étude de ce noir d'aniline. Ainsi, en 1907 Willstatter et *al.* [25], ont considéré le noir d'aniline comme un composé formé d'une chaîne à huit noyaux ayant une structure indamine.

La constitution de ce polymère est restée longtemps mal définie ; ce n'est qu'en 1910 que Green et Woodhead. [26] s'imposent comme les pionniers dans la recherche concernant la polyaniline. Ils proposent une description de sa structure chimique. Le groupe de Surville montra en 1968 les propriétés redox de la polyaniline [27].

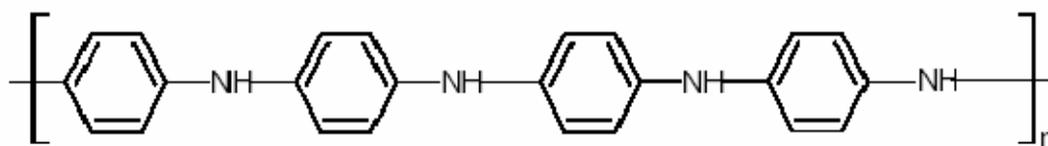
En outre, pendant toute cette période, rien n'a été connu au sujet de ses propriétés électriques. Néanmoins, l'intérêt vis à vis de ce polymère ne s'est vraiment développé qu'après la découverte par shirakawa et *al.* Des propriétés de conduction du polyacétylène [28].c'est ainsi qu'en 1989, Bridgestone-Seiko commercialisa pour la première fois une pile rechargeable ultra mince fabriquée avec une cathode de PANI [28] et en 1992, Cao et mil trouvèrent que le contre-ion de l'acide utilisé pour doper la polyaniline permet d'obtenir un polymère électro-conducteur [29] .Ceci a constitué le début d'une grande explosion, le nombre de publications concernant la polyaniline est depuis en pleine croissance.

La polyaniline est apparue comme un matériau prometteur grâce à ses propriétés spécifiques. En effet, en comparaison avec les autres polymères conducteurs, la PANI a une très bonne stabilité environnementale [30], une facilité d'élaboration avec un coût relativement bas de son monomère [31] et une conductivité électrique contrôlable par dopage acido-basique [32].

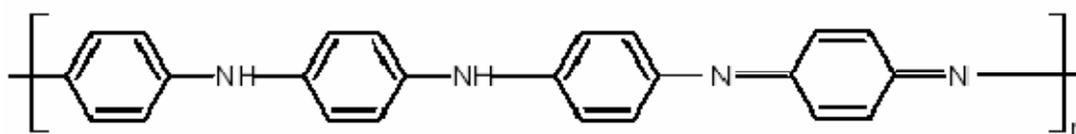
### **I.1.6.2- Structure de la polyaniline**

La polyaniline est constituée d'une succession de cycles aromatiques de type benzénique ponté par un hétéroatome d'azote. Elle est formée d'unités quinone diimines et d'unités benzène diamines alternées. On lui distingue trois formes fondamentales qui dépendent de l'état d'oxydation :

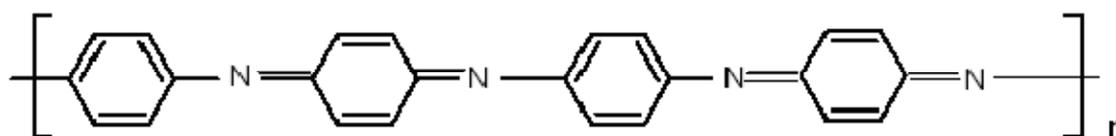
- La leucoéméraldine : représente la forme réduite de la polyaniline, constituée uniquement d'unités benzène diamines. elle est isolante de couleur jaune à transparente.



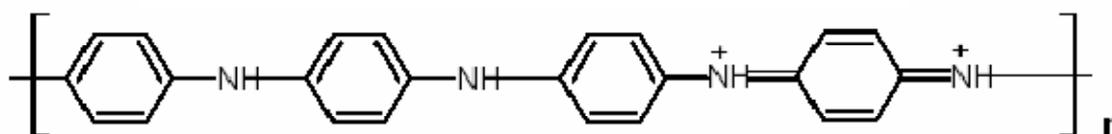
- L'éméraldine base : c'est la forme à moitié oxydée de la polyaniline. Cette forme est isolante de couleur bleue.



- La pérniganeline : Constituée uniquement d'unités quinone diimines, cette forme représente une polyaniline complètement oxydée.



La seule forme conductrice est l'éméraldine de couleur vert foncé sous sa forme dopée ou protonnée, elle est également appelée éméraldine sel.



### I.1.6.3- Différentes voies de synthèse de la polyaniline

#### I.1.6.3.1-*Les voies de synthèses chimiques*

La polyaniline est généralement obtenue par oxydation chimique directe de l'aniline.

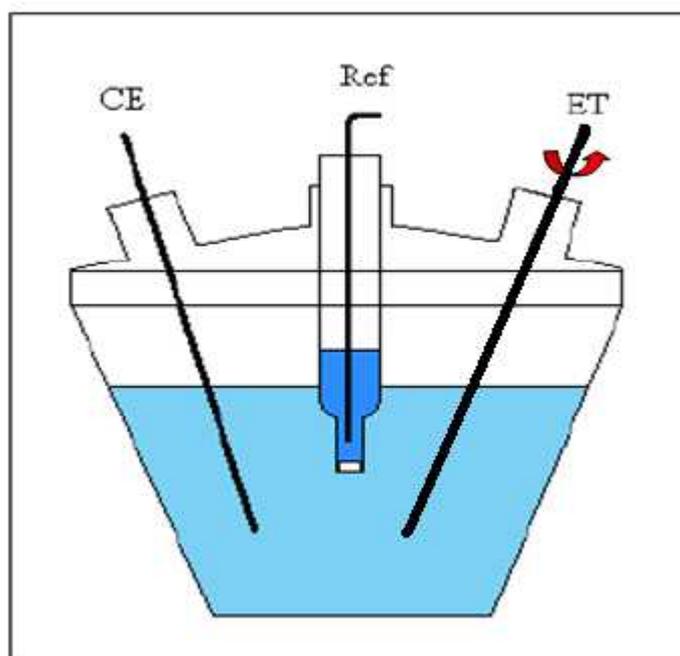
La synthèse par voie chimique oxydante développée par MacDiarmid et *al.* en 1984 s'est imposée comme la procédure standard pour l'obtention de la PANI [33]. Le protocole réactionnel met en présence un oxydant : le peroxydisulfate d'ammonium ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) [34], le bichromate de potassium (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) [35] et le trichlorure ferrique (FeCl<sub>3</sub>) [36].

Cependant, la synthèse la plus usuelle est réalisée avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (HCl, 1 mol/l) (pH entre 0 et 2) et d'oxydant persulfate d'ammonium avec un rapport molaire oxydant/aniline inférieur ou égal à 1,15 [37]. Afin de limiter les réactions secondaires, la température de synthèse est comprise entre 0 et 2 °C [38]. La durée de réaction varie généralement entre 1 et 2 heures.

#### I.1.6.3.2- *Les voies de synthèses électrochimiques*

Pour ce type de synthèse, il est nécessaire de plonger deux électrodes (anode et cathode) reliées à un générateur de courant continu dans une solution contenant le monomère à polymériser. Dans le cas de la polyaniline, l'électro-synthèse se fait par oxydation anodique de l'aniline. L'avantage de cette méthode est l'obtention directe de films d'architecture et d'épaisseur contrôlée (composite ou non).

Malheureusement, elle nécessite l'utilisation de matériel spécifique et la surface des dépôts est limitée par la taille des électrodes. Cette caractéristique restreint la mise en œuvre notamment dans le cas d'une application industrielle [39].



**Figure. I.6:** schéma d'une cellule électrochimique pour l'électrosynthèse de polyaniline [40]

#### I. 1. 6. 4- Mécanisme de la polymérisation oxydative de l'aniline

Le mécanisme de la polymérisation oxydative de l'aniline a été étudié par plusieurs auteurs [41 ,42] .La première étape de la polymérisation est l'oxydation du monomère afin d'obtenir un cation radical: Le radical cation aniline possède plusieurs formes de résonance (Figure I.7).

Dans la suite, deux mécanismes sont proposés :

**a)** Le couplage du cation radical formé avec une molécule neutre de l'aniline

**b)** Où bien le couplage de deux cations radicalux . Ce deuxième mécanisme est plus largement accepté dans la littérature. Dans l'étape de propagation de la chaîne polymère, le dimère est oxydé en un cation radical, puis il est de nouveau couplé avec un cation radical, ou peut être couplé avec un autre dimère de type cation radical.

La chaîne polymère obtenue est sous la forme réduite (L.E). Lors de l'étape de

propagation, cette forme est alors oxydée et se transforme en pernigraniline (P.N.G.B).

Dans l'étape suivante, le polymère totalement oxydé est réduit à l'état semi-oxydé par l'intermédiaire de réactions d'oxydo-réduction du monomère.

En réalité, la polymérisation se fait dans un milieu acide, ce qui permet simultanément la protonation des sites imines, une forme base de la PANI. A ce stade, la polyaniline est sous sa forme émeraude sel.

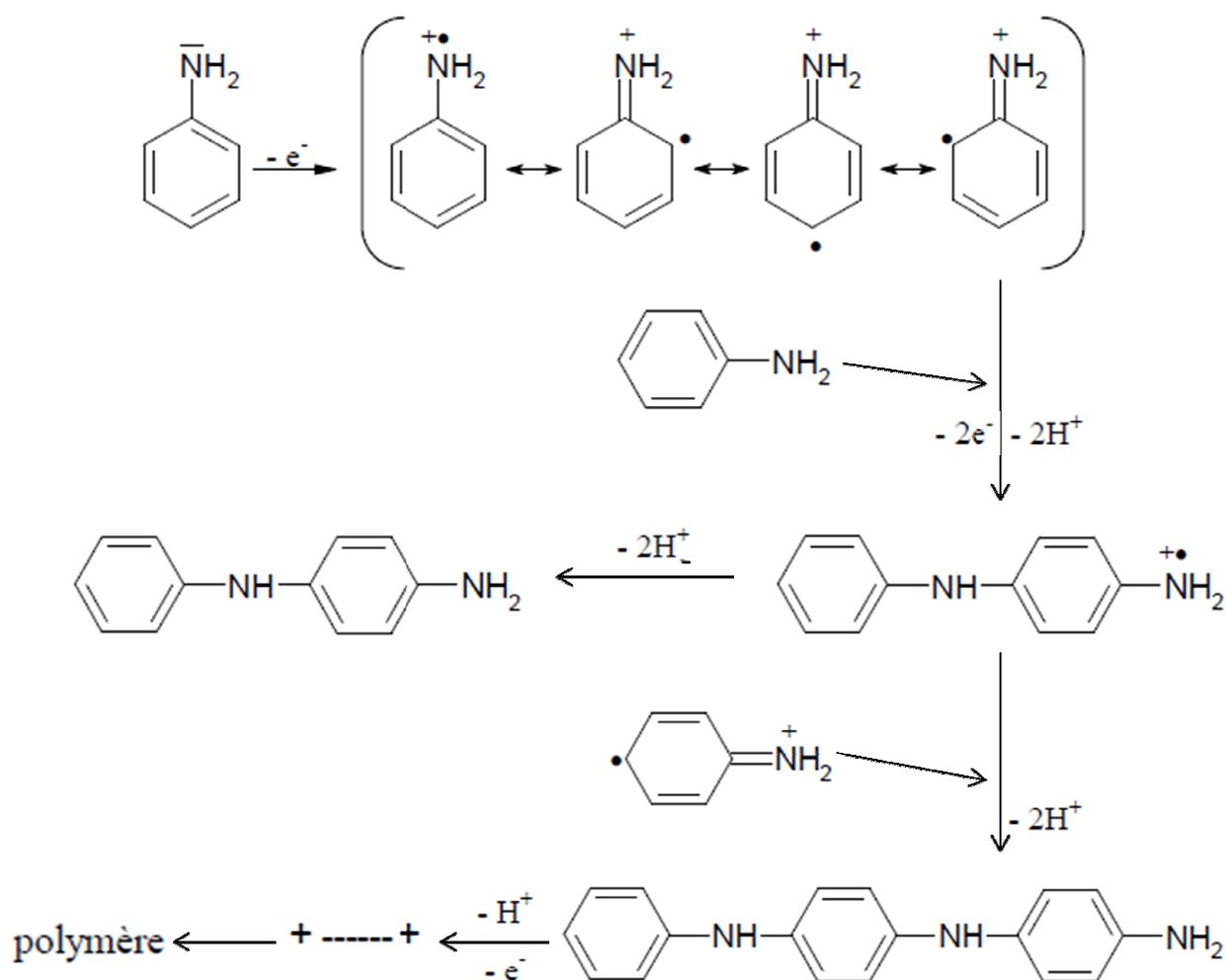


Figure I.7 : Mécanisme de polymérisation d'aniline [43].

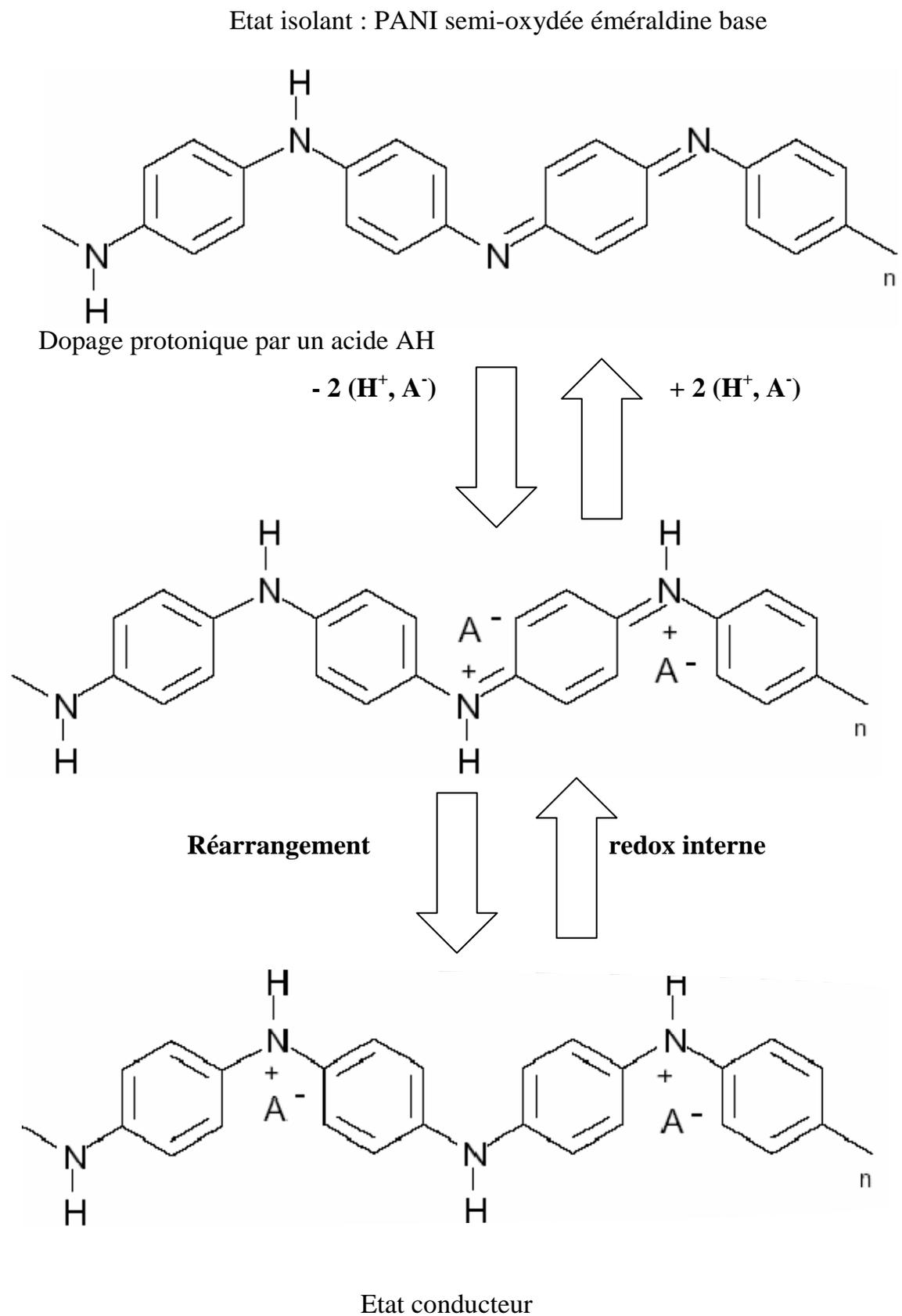
### I.1.6.5-Dopage de la polyaniline

La polyaniline peut être dopée par oxydation chimique ou électrochimique de la leucoéméraldine ou bien par protonation de l'émeraldine base (PANI-EB) avec les réactions acide-base [10].

Lors du dopage par protonation, il y a transfert de protons ( $H^+$ ) entre le dopant (un acide AH) et la base (la PANI-EB) et formation de charges partielles. Étant donné que la forme benzénique est plus stable que la forme quinone, la macromolécule protonée effectue un réarrangement redox interne pour ne laisser place qu'à des cycles énergétiquement équivalents de types benzéniques. Ce réarrangement entraîne la formation des polarons positifs, délocalisés sur plusieurs unités monomères de la chaîne polymère. La présence de polarons positifs, suite au réarrangement des électrons, permet la complexation ionique entre le polymère chargé positivement et le contre-ion  $A^-$  de l'acide chargé négativement, assurant ainsi l'électro neutralité du système. Une fois dopée, la polyaniline est appelée émeraldine sel (PANI-ES) (figure I-8).

La protonation de la PANI-EB s'effectue sans modification du nombre d'électrons  $\pi$  du système [10], seul le nombre d'électrons des orbitales p impliquées dans la conjugaison diminue. Il s'agit donc d'une réaction d'oxydoréduction interne permettant le passage de l'état semi-conducteur à l'état conducteur ou métallique [45].

Cette réaction de protonation est rendue possible suite aux propriétés acido-basiques de la polyaniline :  $pK_a$  égaux à 2.5 et 5.5 attribués respectivement aux fonctions benzène amines et quinone imines [9, 45] de la PANI-EB. D'ailleurs, à cet effet, plusieurs études montrent que la protonation s'effectue prioritairement sur les sites imines ( $-N=$ ) de la structure [46]. Le taux de dopage de la polyaniline se définit comme étant le rapport du nombre de protons  $H^+$  ajoutés au nombre total d'atomes d'azote. Il est compris entre 0 et 50 % molaire par unité mère d'aniline (notons qu'un taux de 50 % équivaut à la protonation de tous les sites imines de la PANI-EB : dopage maximal et total).



**Figure I-8:** Dopage de type acide de la PANI-EB.

Plusieurs travaux portant sur l'effet du type de dopant de la polyaniline ont été rapportés dans la littérature. La procédure standard utilise l'acide hydrochlorique comme dopant [46, 47].

D'autres composés tels que énumérés ci-après ont aussi été utilisés:

- Les acides minéraux: l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) [48], l'acide hydrofluorique (HF)[49], l'acide perchlorique ( $HClO_4$ ) [50], etc.
- Les acides organiques à faibles poids moléculaires (acide formique, acide acétique, acide acrylique, etc.) [51].
- Les acides sulfoniques à longues chaînes et ayant une grande masse moléculaire: acide camphre sulfonique (CSA) [52-53], acide méthane sulfonique (MeSA) [54], acide p-Toluène sulfonique (PTSA), [55], acide dodecylbenzenesulfonique (DBSA) [56], etc.
- Les acides phtaliques [57].
- Les esters des acides phosphoriques [58, 59]

Il a été démontré que la nature de l'ion dopant affecte les propriétés finales de la polyaniline telles que sa conductivité, sa cristallinité, sa solubilité, et par conséquent sa mise en œuvre [60]. Les acides sulfoniques, par exemple, donnent à la polyaniline d'intéressantes propriétés en termes de solubilité et de stabilité thermique. En effet, lorsque ces acides sulfoniques ont un groupe alkyle à longue chaîne, ils peuvent plastifier la polyaniline en augmentant la séparation inter-chaîne et facilitent ainsi la pénétration des molécules du solvant dans le réseau des chaînes de polyaniline. En plus, ces chaînes alkyls peuvent agir comme un groupe compatible avec le solvant pour améliorer la solubilité du polymère [61].

#### **I.1.6.6-Applications de la PANI**

Les propriétés remarquables de la PANI permettent d'envisager un large champ d'applications possibles; parmi lesquelles on peut citer:

- les batteries organiques rechargeables [62],

- les transistors, spécialement les transistors à effet de champs, très utilisés dans les puces électroniques,
- l'électroluminescence, les diodes émettrices de lumière, capacité d'émettre de la lumière suite à une excitation électrique
- les capteurs biologiques, chimiques et environnementaux,
- les membranes de séparation de phase de gaz, les blends avec les polymères isolants [63].
- la polyaniline est employée comme dissipateur de charge dans les câbles haute tension.
- l'utilisation de la polyaniline est plus répandue dans la résistance métallique à la corrosion.

## I.2. Les nanoparticules

L'étude des nanoparticules n'est pas tout à fait récente comme certains pourraient le croire.

Dès 1850, Michael Faraday réalisa l'une des premières investigations dans le domaine [65]. Il avait préparé une dispersion de nanoparticules d'or en milieu aqueux d'une remarquable stabilité en raison de l'adsorption des ions citrates sur leur surface. Il avait lui-même attribué la couleur rouge-vin de la «pseudo-solution» d'or à la taille infime des nanoparticules. Pour décrire une telle suspension, ce n'est que plus tard en 1861 que le scientifique britannique Thomas Graham inventa le mot «colloïde» [66]. L'étude des phénomènes colloïdaux se sont poursuivis dès lors et ont beaucoup contribué au développement de la chimie-physique durant le 19<sup>ème</sup> et le début du 20<sup>ème</sup> siècle.

Aujourd'hui, l'engouement sans précédent à l'égard des nanomatériaux a eu un très fort impact sur le progrès dans plusieurs domaines de la science. L'apparition de nouveaux outils d'analyse et de caractérisation tels que le microscope à effet tunnel (STM), le microscope à force atomique (AFM) et le microscope électronique à transmission à haute résolution, ainsi que les progrès réalisés dans la compréhension des phénomènes physiques intervenant à l'échelle nanoscopique ont grandement contribué à l'essor du domaine des nanosciences.

Pour fabriquer des structures de taille nanométrique il existe classiquement deux grandes approches. La première consiste en la diminution de la taille des objets déjà existants, c'est la démarche descendante ou «top-down» bien connue dans les domaines de la microélectronique et des microsystèmes. Cette approche a besoin de technologie de précision, comme par exemple, la nano lithographie, qui en utilisant la lumière visible permet de graver des motifs de 100 nm. En remplaçant cette lumière par des rayonnements de longueur d'onde plus courte comme les ultraviolets ou les rayons X, on parvient à graver des motifs plus petits de l'ordre de 10 à 20 nm. La seconde approche consiste en un assemblage de précurseurs atomiques ou moléculaires pour construire des système de plus en plus complexes, c'est la démarche montante «bottom-up». La synthèse chimique figure parmi les méthodes les plus efficaces qui permettent d'obtenir différents types de nano structurations.

### **I.2. 1- Propriétés des nanoparticules**

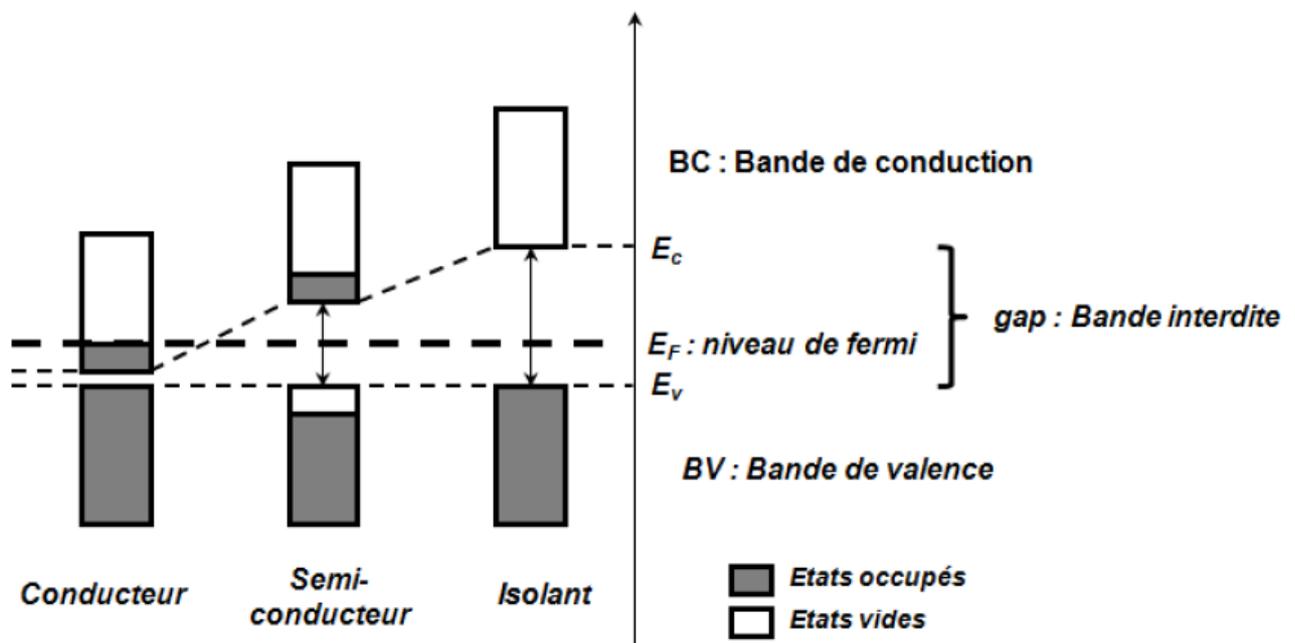
Les nanoparticules sont généralement définies comme étant des particules dont la taille varie de 1 à 100 nm. Elles manifestent de nouvelles propriétés tout à fait différentes de celles des matériaux massifs. La réduction de la taille à l'échelle nanométrique modifie les propriétés structurales, électroniques et de surface.

#### **a) Les propriétés structurales**

Les matériaux massifs cristallins sont des systèmes stables ayant des structures cristallines bien définies. Suite à la diminution de la taille, leur stabilité thermodynamique se trouve altérée et des changements des paramètres de maille ou des transformations de la structure cristalline peuvent survenir pour compenser cette instabilité [67]. De cette manière, des matériaux massifs de faible stabilité peuvent devenir très stables sous forme de nanoparticules chose [64] pour lequel les calculs thermodynamiques montrent que la phase anatase dans sa forme massive est moins stable que la phase rutile. Cependant, lors de la synthèse par la voie sol-gel, l' anatase se forme de façon prédominante, ceci s'explique par la formation de nanocristaux d'une dizaine de nanomètre. À cette dimension, l'énergie de surface se manifeste pour inverser la situation et rendre la phase anatase plus stable que la phase rutile.

### b) Les propriétés électroniques

Dans le cadre de la théorie des bandes, les niveaux d'énergie discrets d'un atome isolé forment, dans un système périodique contenant un très grand nombre d'atomes, des bandes d'énergie séparées par des bandes interdites ou se chevauchant entre elles pour former une seule bande plus large (Figure I -9). L'écart entre deux niveaux d'énergie successifs est appelé «Gap de Kubo» et est égale à  $4E_F/3n$ ,  $E_F$  étant l'énergie de Fermi (énergie du niveau occupé le plus haut pour un matériau massif) et  $n$  le nombre d'atomes. Quand le nombre d'atomes devient limité, les niveaux d'énergie deviennent discrets et les écarts entre les bandes modifiés, ce qui entraîne des changements significatifs dans les propriétés électroniques des nanomatériaux telles que la conductivité électrique et la susceptibilité magnétique.



**Figure 1-9.** Schéma simplifié de la structure électronique des bandes de différents matériaux: métaux, semiconducteurs et isolants.

L'effet de la taille peut aussi conduire à des transitions métal -non-métal comme c'est le cas de l'Hg. Les petites nanoparticules de mercure ( $Hg_3$ ) en phase gazeuse constituées d'atomes de configuration électronique  $6s^26p^0$  sont de nature non métallique,

mais au fur et à mesure que la taille des nanoparticules augmente ( $\text{Hg}_{250}$ ), les niveaux 6s et 6p s'élargissent pour former deux bandes de plus en plus rapprochées jusqu'à chevauchement marquant ainsi la transition vers l'état métallique [68].

### c) Les propriétés de surface

Les propriétés de surface sont intimement liées aux configurations électroniques et structurales. En quelque sorte, elles découlent de ces deux propriétés. L'une des conséquences de la réduction de la taille est la grande dispersion (pourcentage d'atomes à la surface par rapport au nombre total d'atomes de la nanoparticule) dont disposent les nanoparticules. À titre d'exemple, pour une nanoparticule sphérique la dispersion passe de moins de 15% pour un diamètre de 10 nm à plus de 95% pour un diamètre 1 nm.

Les atomes superficiels ont une faible coordinance et forment moins de liaisons et sont par conséquent moins stables que les atomes des couches inférieures. Dans la réalité la surface n'est pas plane, elle contient des défauts qui accentuent l'insaturation des atomes de surface [69].

### d) Les propriétés optiques

Les propriétés optiques des nanoparticules sont connues depuis le 9<sup>ème</sup> siècle en Mésopotamie.

Les artisans utilisaient en effet des nanoparticules pour donner un aspect brillant à leur poterie. Cette technique, conservée au Moyen Age puis à la Renaissance, était basée sur l'utilisation de sels métalliques (notamment de cuivre et d'argent) qui, mélangés à de l'argile puis placés dans une atmosphère réductrice, migraient à la surface de la poterie pour finalement être réduites dans leur état fondamental métallique et former des nanoparticules de cuivre et d'argent à l'origine de l'effet brillant (lustre), (Padovani *et al*, 2003, Pradell *et al*, 2008). Par la suite, les premières suspensions de nanoparticules étudiées scientifiquement sont attribuées à Faraday (1847). Il établit le lien entre les couleurs (doré, bleu, noir ou encore rouge vif) de solutions de particules d'or (appelées «sols » d'or) et leur taille. Cette propriété était depuis longtemps exploitée pour donner leurs couleurs vives aux vitraux. Certaines nanoparticules d'oxydes métalliques ont également la particularité d'absorber dans les UV.

Les nanoparticules de ZnO et TiO<sub>2</sub> sont notamment utilisées dans les produits cosmétiques (crèmes solaires) car ils représentent une bonne protection contre les UV tout en ayant l'avantage d'être transparents (car les nanoparticules ont des dimensions inférieures aux longueurs d'onde de la lumière visible 400-700 nm). L'exposition aux nanoparticules est donc déjà bien réelle.

### e) Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des solides, en général, traduisent leur réaction à l'intervention de certains facteurs extérieurs. Dans le cas le plus simple de tels facteurs sont les actions mécaniques : compression, traction, flexion, choc, torsion. Outre les interventions mécaniques, elles peuvent être thermiques, électriques, magnétiques, ...etc.

A l'échelle atomique, les propriétés mécaniques sont déterminées, en premier lieu, par les forces de liaison qui interviennent entre les molécules ou les atomes constitutifs d'un solide.

Expérimentalement, la limite élastique des matériaux cristallins dépend de la taille des grains, cette dépendance est gouvernée par la loi empirique de Hall-Petch [70] Par exemple les matériaux nanophases présentent une dureté et une limite élastique inversement proportionnelle à la taille des grains (la dureté du cuivre nanophase dont les grains de 70 nm de taille est 5 fois supérieure à celle des échantillons à 50 µm de taille, et la limite élastique du palladium nanophase de même taille des grains ( $\approx 70$  nm) est aussi 5 fois plus grande que celle du même massif ( $\approx 100$  nm), et la même chose peut être dite pour la ductilité. Les nanotubes de carbone (monoparoi) présentent une résistance à la traction très importante. Un nanotube de carbone de 1 nm de diamètre est 6 fois plus rigide (1200 GPa), dans le sens longitudinal de la nanoparticule, que l'acier (200 GPa).

### I.2.2- La silice ou oxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>)

La silice est très certainement l'oxyde le plus courant à la surface de la terre. C'est un matériau de base de l'industrie céramique, en particulier dans l'industrie verrière. Le

verre de silice pure est un excellent isolant thermique, acoustique et électrique. Il présente un coefficient de dilatation thermique très faible, c'est un très bon diélectrique et il est transparent aux rayonnements ultraviolets. Sa propriété la plus remarquable est sans doute sa résistance très élevée aux attaques chimiques. Sa température de fusion est élevée (1710°C) et à l'état liquide sa viscosité est très élevée, ce qui rend son travail et sa fabrication par des techniques classiques de fusion difficiles.

La silice est obtenue facilement par voie sol-gel et c'est historiquement le premier matériau qui a été synthétisé par cette méthode. La première synthèse sol-gel d'un verre de silice a été décrite par un chimiste français, J.J. Ebelmen, lors de la séance de l'académie des Sciences du 25 août 1845. Selon ses observations, « sous l'action d'une atmosphère humide, un éther silicique se transforme en une masse solide transparente qui n'est autre que de la silice comparable au cristal de roche le plus limpide ». Il a cependant fallu attendre près de cent ans pour que cette idée soit reprise industriellement, le premier brevet « sol-gel » ayant été déposé seulement en 1939 en Allemagne par Schott Glaswerke pour la réalisation de rétroviseurs dont la commercialisation est intervenue en 1959 seulement. Les procédés sol-gel sont de nos jours très largement utilisés industriellement, en particulier pour réaliser des films minces de silice sur de très nombreux supports [71].

### **1.2.2.1- Structure chimique de la silice**

En raison de son affinité avec les silicones du fait de la présence de la liaison Si-O, la silice est la charge la plus couramment utilisée pour renforcer les silicones. Les atomes de silicium en surface maintiennent leur coordination tétraédrique et les atomes d'oxygènes complètent leur valence libre en se liant à un atome d'hydrogène pour former un silanol.

### **1.2.2.2- Propriétés**

Les propriétés physico-chimiques du dioxyde de silicium varient fortement en fonction de ses différentes modifications polymorphiques.

Certaines propriétés sont communes aux différentes formes :

Les formes minérales sont très dures (6 à 8 sur l'échelle de Mohs).

C'est un composé fortement diélectrique, Constante diélectrique aux basses fréquences:  $\epsilon_r = 3.9$

Indice de réfraction aux longueurs d'ondes optiques:  $n \approx 1,5$

Champ de répartition:  $> 10^7$  V / cm (1 V sur 1 nm)

L'interface avec le silicium se traduit toujours par des niveaux de piégeage électroniques et une charge d'interface négative. Densité typique des défauts d'interface  $\approx 10^{11}$  cm<sup>-2</sup>. Ce n'est pas une grande densité de défauts dans une interface. Ça peut être rendue encore plus faible par recuit dans l'hydrogène [72].

La combinaison des propriétés électriques relativement bonnes du silicium, les excellentes propriétés isolantes de SiO<sub>2</sub> et l'interface à faible défauts entre eux est l'ingrédient clé du circuit intégré moderne électronique.

C'est un composé très peu réactif. Il n'est pas soluble dans les solvants organiques. Il est très faiblement attaqué par les solutions alcalines (sauf sous forme de silice fondue). Sa solubilité dans l'eau est faible dans les conditions ambiantes mais augmente sensiblement en fonction de la température et de la pression. Les silices amorphes microporeuses sont plus facilement solubles que les formes cristallines.

### 1.2.2.3- Utilisations

On l'utilise dans la fabrication de verre, de ciment. Il est également très utilisé dans l'industrie de la microélectronique où il sert comme couche de passivation, d'oxyde de grille pour transistor MOSFET ou encore comme couche antireflet. De même que les autres oxydes qui lui sont similaires comme ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> ou HfO<sub>2</sub>.

Dans l'alimentaire, le dioxyde de silicium amorphe est un additif (numéro E551) utilisé comme antiagglomérant, antimousse, ou support.

## 1.2.3- Le carbure de silicium SiC

### 1.2.3.1-Généralité

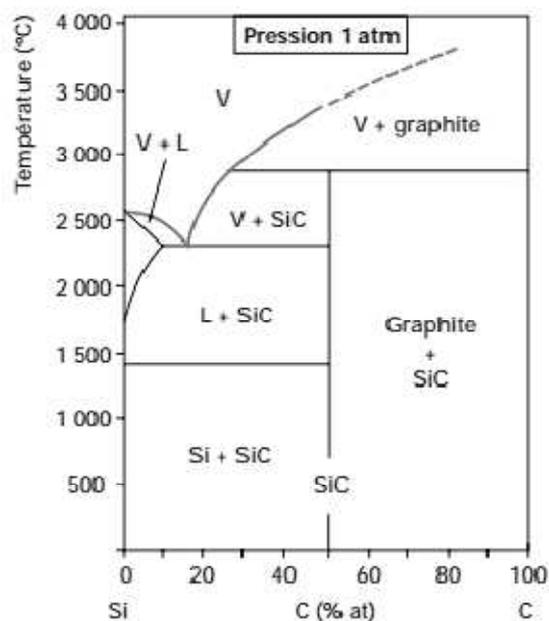
Le carbure de silicium est un matériau rarement présent à l'état naturel sur Terre. Il a été découvert accidentellement par Jöns Jacob Berzelius en 1824 lors d'une expérience pour synthétiser du diamant. Plus tard en 1905 le SiC a été découvert par Henri Moissan

lors de l'analyse d'une météorite qui contenait ce minéral en abondance. Il est nommé à cette occasion moissanite.

L'amélioration de la qualité et de la pureté du SiC (notamment le procédé de purification de Lely modifié) et le développement d'autres procédés de fabrication (CVD, pyrolyse...), associés à la maîtrise des procédés de densification des poudres (notamment grâce aux travaux de Prochazka et al sur les ajouts de frittage [73]) ont permis de mieux apprécier les multiples et remarquables propriétés de ce matériau et d'étendre son utilisation dans de nombreuses applications.

### I.2.3.2- Propriétés structurales du carbure de silicium

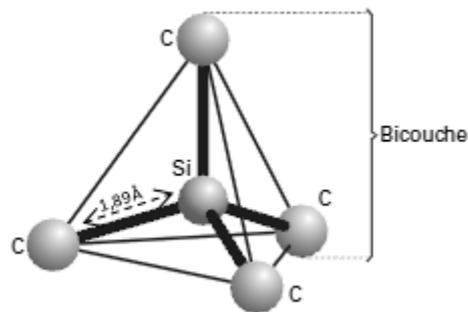
Le seul composé stable de silicium et de carbone est le carbure de silicium, comme peut l'exposer le diagramme de phase binaire de ces éléments présenté en Figure I.10.



**Figure I.10 :** Diagramme de phase binaire des éléments silicium et carbone [74].

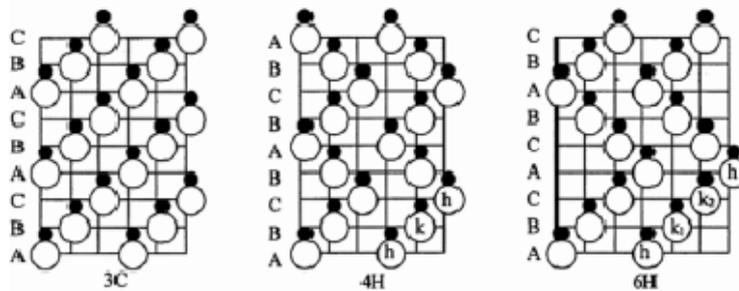
Ces deux éléments établissent une liaison covalente à 88%, le caractère ionique de la liaison étant dû à leur différence d'électronégativité. Du point de vue de la structure

cristallographique, chaque atome de silicium (ou de carbone) est lié à quatre atomes de carbone (ou de silicium) répartis spatialement selon la configuration  $sp^3$ : les atomes de carbone définissent ainsi le sommet d'un tétraèdre dont la distance silicium-carbone est de 1,89 Å (Figure I.11).



*Figure I.11: Configuration tétraédrique du carbure de silicium [75].*

Les positions relatives des bicouches les unes par rapport aux autres, au nombre de trois et notées par la suite A, B et C, conditionnent la structure finale du carbure de silicium. Cette structure est généralement décrite selon la notation de Ramsdell « nX » où x représente la maille élémentaire dans laquelle sont répartis les atomes et n le nombre de bicouches empilées nécessaires pour définir une séquence élémentaire de positions relatives. Ainsi, la notation 3C correspond à une maille élémentaire cubique associée à une séquence ABC, tandis que la notation 4H traduit une maille hexagonale associée à une séquence ABAC. Plus de 150 poly types ont pu être recensés dans la littérature. La Figure I.12 expose quelques-unes des structures cristallographiques les plus communes du SiC. La structure cubique 3C du SiC est souvent référée comme étant la phase  $\beta$  du SiC et les structures hexagonales (2H, 4H, 6H...) sont généralement regroupées sous la dénomination de phases  $\alpha$ .



*Figure I.12 : Exemple de structure cristallographique des polytypes 3C, 4H et 6H [76].*

Le carbure de silicium présente une masse volumique de  $3.21 \text{ g/cm}^3$  qui ne varie que très peu en fonction du polytype (des écarts de l'ordre du centième ont été relevés suite à des mesures ou des calculs).

La structure du carbure de silicium, en particulier la nature de sa liaison Si-C, lui confère une combinaison de propriétés intrinsèques exceptionnelles. Les caractéristiques d'un matériau ne sont cependant pas uniquement établies par sa nature physico-chimique, et son comportement est également fortement conditionné par sa microstructure. La taille et la morphologie des grains, la composition des grains et des joints de grains peuvent avoir des effets conséquents.

Par la suite seront présentées quelques propriétés générales du SiC.

### **I.2.3.3- Propriétés mécaniques**

Dureté (Mohs) 9

Module d'Young (GPa) 420

Coefficient de Poisson 0,14

Résistance à la flexion (MPa) 610

Ténacité ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) 2,5-3,5

### **I.2.3.4- Propriétés thermique**

Chaleur spécifique (J/K/kg) 750

Conductivité thermique (W/m/K) à  $20^\circ\text{C}$  63-155

Dilatation linéaire ( $\times 10^{-6}$ ) de  $20$  à  $1000^\circ\text{C}$  4-5

Point de fusion ( $^\circ\text{C}$ ) 2500

### I.2.3.5- Propriétés électrique

Résistivité électrique à 20 °C (Ohm.cm) 102-106

Résistance diélectrique 300 MV.m<sup>-1</sup>

### I.2.3.6- Applications du carbure de silicium

Les propriétés réfractaires du SiC, associées à sa légèreté et à sa résistance aux environnements agressifs (résistance aux bases et acides forts, aux oxydants et aux composés chlorés) rendent ce matériau particulièrement attrayant pour les domaines de l'automobile, de l'aéronautique, de l'aérospatial ou encore dans les secteurs de l'énergie (centrale thermique, nucléaire), domaines pour lesquels les matériaux sont soumis à des hautes températures et à des environnements agressifs. A titre d'exemple, le carbure de silicium est utilisé dans des outils de coupe et outils abrasifs, dans des systèmes d'échangeur de chaleur, dans des dispositifs de freinage automobile ou encore comme support pour les filtres à particules des pots d'échappement, Le SiC est également le principal élément dans la constitution du miroir du télescope spatial Herschel. Ces miroirs, élaborés par la société française Boostec, ont pour avantage de présenter une très grande résistance mécanique et stabilité thermique. Les miroirs et le banc optique du satellite Gaïa, lancé en 2013, a également été réalisés en carbure de silicium par la société Boostec. Bien que la principale application du SiC soit l'électronique, ses application s'étendent de plus en plus dans plusieurs domaines .de nos jours elles se diversifient comme par exemple vers les matériaux composites [77].

### I .2.4- L'oxyde de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'oxyde de chrome est un composé inorganique de la formule de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. C'est l'un des principaux oxydes de chrome et est utilisé en tant que pigment. Dans la nature, il se produit comme l'eskolaite minéral rare. L'oxyde de chrome a l'aspect d'une poudre de couleur vert dont l'intensité peut varier. Également connu sous le nom Vert de chrome, l'oxyde de chrome est insoluble dans l'eau, les acides et les alcalis. Le vert de chrome est

utilisé dans la fabrication de la porcelaine et du verre ainsi que dans l'industrie chimique comme intermédiaire de synthèse ou comme catalyseur.

#### I .2.4.1- Rappel sur la structure atomique de l'oxyde $\text{Cr}_2\text{O}_3$

L'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a une masse volumique de  $5,21 \text{ g.cm}^{-3}$  et une masse molaire de  $151,99 \text{ g.mol}^{-1}$ . Sa température de fusion est de  $2266 \pm 25^\circ\text{C}$  et sa température d'ébullition est de  $4000^\circ\text{C}$ . Dans ce composé, le chrome est sous forme  $\text{Cr}^{3+}$ .

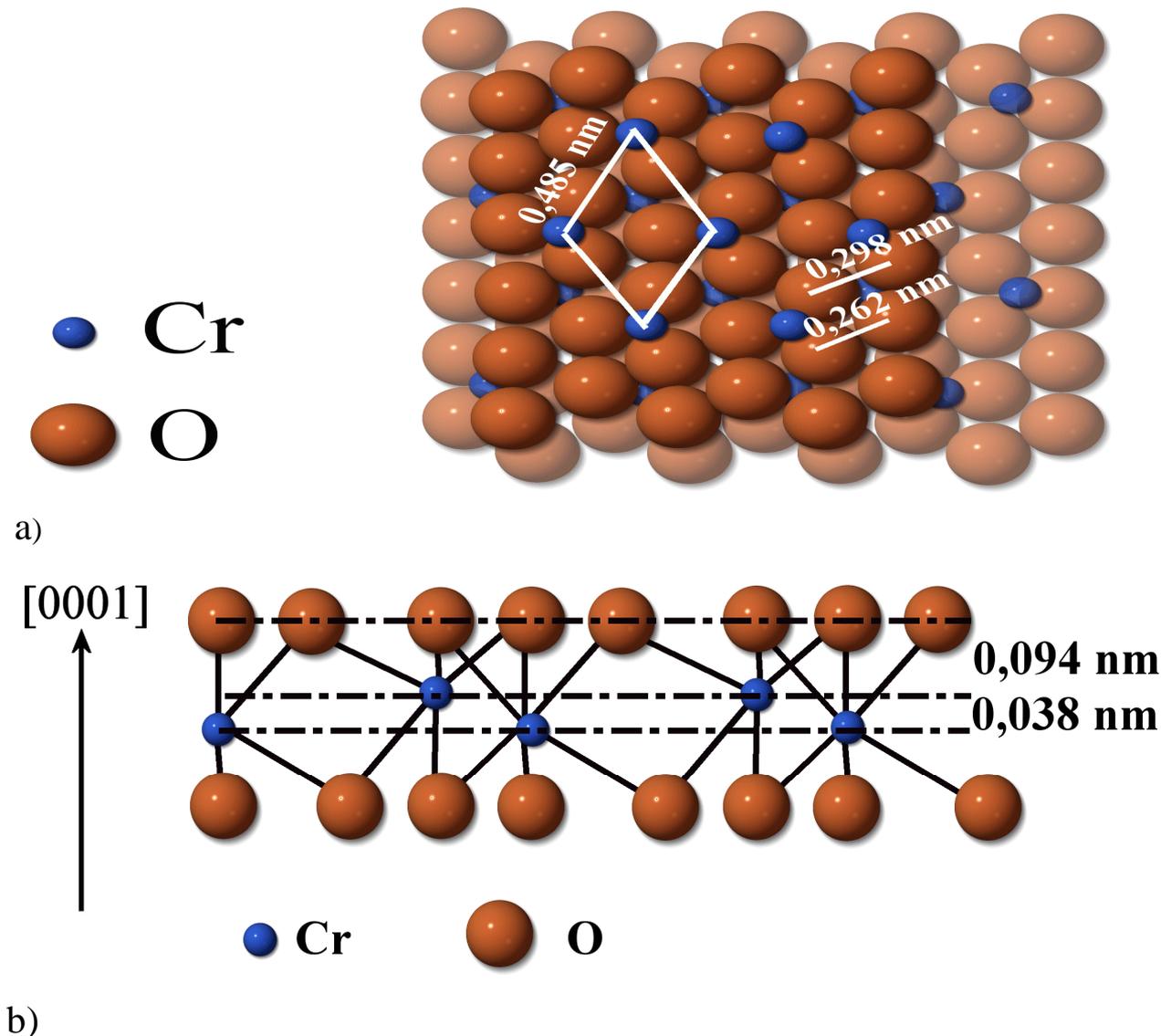
L'oxyde de chrome cristallise dans deux systèmes cristallins différents :

- dans un système rhomboédrique :  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$
- dans un système cubique à face centrée :  $\gamma\text{-Cr}_2\text{O}_3$ .

La forme  $\alpha$  est la plus fréquemment observée dans les couches d'oxyde et les couches passives [78], alors que la forme  $\gamma$  est considérée comme instable.

La maille cristallographique de  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  contient deux molécules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Les paramètres cristallins de la structure rhomboédrique sont  $a=0,538 \text{ nm}$  et  $\alpha=54^\circ30'$ . Cette structure peut être décrite par une maille multiple hexagonale contenant six molécules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , dont les paramètres sont  $a=0,495 \text{ nm}$  et  $c=1,358 \text{ nm}$ .



**Figure I-13 :** a) Représentation de la face (0001) de l'oxyde de chrome  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (vue du dessus) et b) Représentation d'une succession de plans d'oxygène et de chrome dans la direction [0001].

Dans cet arrangement fréquemment observé, selon la direction [0001], il y a alternance d'un plan d'oxygène et de deux plans de chrome (Figure I-13-b). La distance entre le plan d'oxygène et celui de chrome est de 0,094 nm. La distance entre les deux plans de chrome successifs est de 0,038 nm et celle entre deux plans d'oxygène est de 0,226 nm. Selon le plan (0001) représenté sur la Figure I-13-a, la structure du plan d'oxygène est pseudo hexagonale avec une distance entre premiers voisins de 0,298 nm

et 0,262 nm (soit 0,280 nm de moyenne). Pour le plan de chrome, la structure est hexagonale avec une distance entre premiers voisins de 0,485 nm (Figure I-13-a).

#### **I.2.4.2- Utilisations**

L'oxyde de chrome est utilisé dans la préparation de la porcelaine et du verre, et dans l'industrie chimique, en tant qu'intermédiaire de synthèse ou comme catalyseur.

### **I. 3. Matériaux nanocomposites**

#### **I. 3.1-Définition**

Un nanocomposite est un composite dont le renfort a une dimension au moins à l'échelle nanométrique, un composite étant un matériau constitué d'au moins deux phases combinant les avantages de chacun de ses constituants tout en minimisant les inconvénients. A cette définition, on peut adjoindre celle d'une classe particulière de nanocomposites donnée par Sanchez : "Nous appellerons matériaux hybrides tout système organominéral ou biominéral dans lequel l'une au moins des composantes, organique ou inorganique, se situe dans un domaine de taille compris entre le dixième de nanomètre et la dizaine de nanomètres." Ces diverses composantes peuvent être des molécules, des oligomères ou des polymères, des agrégats, voire des particules. Ces matériaux sont donc des nanocomposites, voire des composites à l'échelle moléculaire.

#### **I. 3.2-Classification des nanocomposites**

##### ***I.3.2.1- Classification des composites en fonction de la nature de la matrice***

On peut appliquer la classification classique des composites suivant la nature de la matrice, dans l'ordre croissant de la température d'utilisation. Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine de températures ne dépassant pas 200 à 300°C, alors que les autres types de composites sont utilisés au-delà :

jusqu'à 600 degrés pour une matrice métallique et jusqu'à 1000 degrés pour une matrice céramique [79].

*a. Les composites à matrice organique*

Aussi appelés composites à matrice polymère, ils sont sûrement les plus développés du fait de l'importance commerciale de ces derniers et de la maîtrise (coût et savoir-faire) de nombreux processus de fabrication.

Dans ce travail, nous traiterons des nanocomposites à matrice organique

Elles se subdivisent en deux groupes :

- Les matrices thermoplastiques
- Les matrices thermodurcissables

1. Les matrices thermoplastiques

La famille des matrices thermoplastiques (on parle de "plastique") est très vaste et peut être séparée en plastique de grande diffusion et en plastique technique.

Les plastiques de grande diffusion sont mis en œuvre soit par injection pour obtenir des objets moulés, soit par extrusion pour obtenir des films, des plaques, des tubes, des profilés, etc.

Les plastiques techniques sont généralement mis en œuvre par injection. Parmi les résines thermoplastiques, nous citerons : le polychlorure de vinyle (PVC), le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polystyrène (PS), le polyamide (PA), le polycarbonate (PC), etc. L'intérêt des thermoplastiques réside dans leur faible coût, résultant à la fois de matières premières disponibles et des procédés de fabrication. Toutefois, ce faible coût est lié à des propriétés mécaniques et thermomécaniques faibles. Cependant, ils possèdent la propriété de pouvoir être mis en forme plusieurs fois par chauffage et refroidissement successifs. Ils peuvent donc être récupérés et facilement recyclés.

## 2. Les matrices thermodurcissables

Contrairement aux matrices thermoplastiques, les matrices thermodurcissables (ou résines thermodurcissables) ne peuvent être mises en forme qu'une fois. En effet, après polymérisation par apport de chaleur en présence d'un catalyseur, ces résines conduisent à un réseau très réticulé qui ne peut être détruit que par un apport important de chaleur. Ainsi, les matrices thermodurcissables possèdent des propriétés mécaniques et thermiques plus élevées que les matrices thermoplastiques. Les principales résines thermodurcissables sont :

- Les résines polyesters insaturées
- Les résines de condensation
- Les résines époxydes

### *b. Les composites à matrice métallique*

Dont certains procédés de fabrication s'inspirent de la métallurgie des poudres. Les particules de seconde phase peuvent être des oxydes, borures, carbures, nitrures. Les composites à matrice métallique encore appelés MMCs pour *metal-matrix composites* se sont développés grâce à la facilité et à la maîtrise des procédés de fabrication ainsi qu'à leur faible coût.

### *c. Les composites à matrice céramique*

Ils sont utilisés pour des applications à plus haute température comme des oxydes, carbures ou nitrures. L'utilisation des céramiques est limitée notamment par leur ténacité à rupture, leur résistance à la fatigue et aux chocs thermiques. Pour résoudre ces problèmes, l'incorporation d'une seconde phase ductile dans la matrice céramique est une solution.

### ***1.3.2.2- Classification des composites en fonction de la nature de la charge***

#### **1) Nanocharges à 1 dimension nanométrique (plaques/lamelles/feuillet)**

Dans ce cas, une seule des dimensions est de l'ordre du nanomètre ; les charges se présentent sous forme de plans d'épaisseur de l'ordre du nanomètre, de dimensions latérales allant de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres et d'un rapport de forme (longueur/largeur) au moins égal à 25 nm.

Ces charges lamellaires peuvent être aussi bien des argiles naturelles (montmorillonite) ou synthétiques (laponite) que des phosphates de métaux de transition (phosphate de zirconium).

Les argiles sont généralement utilisées à des taux inférieurs à 10% en masse en raison d'une augmentation importante de la viscosité avec le taux de charge.

#### **2) Nanocharges à 2 dimensions nanométriques (nanotubes et nanofibres)**

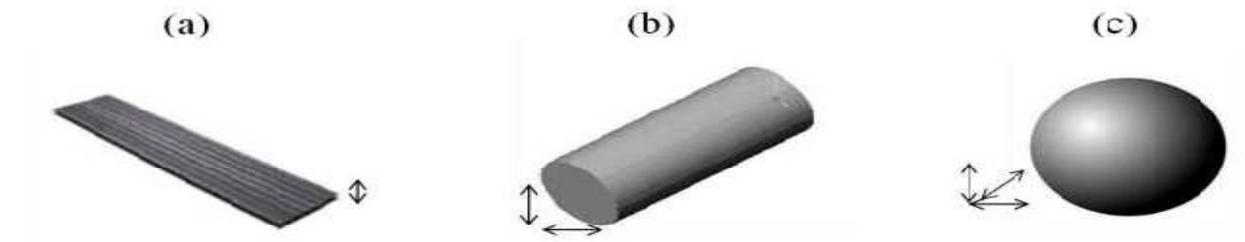
Les deux dimensions de la nanocharge sont de l'ordre du nanomètre et le troisième est très largement plus grand (> 100 nm), formant ainsi une structure fibrillaire telle que celle des nanotubes de carbone ou des whiskers de cellulose.

Le facteur de forme (longueur/diamètre) est d'au moins 100. De tels nanocharges conduisent à des matériaux ayant des propriétés exceptionnelles, en particulier en matière de rigidité.

#### **3) Nanocharges à 3 dimensions nanométriques**

Ce sont des charges dont les trois dimensions sont de l'ordre du nanomètre. Il s'agit de nanoparticules isodimensionnelles (nanoparticules sphériques telles que la silice ou possédant une structure cage comme la silsesquioxane).

Pour améliorer les propriétés mécaniques et barrière, des nanocharges fortement anisotropes sont préférées (structures lamellaires). Par contre, une structure fibrillaire favorisera plutôt la rigidité. Du fait de leur très petite taille, certaines nanocharges sphériques augmentent la rigidité du composite tout en conservant la transparence de la matrice.



**Figure I.14:** Classification des nanocomposites selon la géométrie du renfort [80].

### I.3.3. Elaboration des composites hybrides polymère/nanoparticules

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.

### ***1.3.3.1-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.

### ***1. 3.3.2- 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 PDMS- $SiO_2$  [81], PDMS- $TiO_2$  [82] ou PDMS- $ZrO_2$  [83].

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 comptabilisation 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.

### ***1.3.3- 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 les méthodes 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. Dans la littérature deux méthodes sont évoquées pour ce type de synthèse.

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).

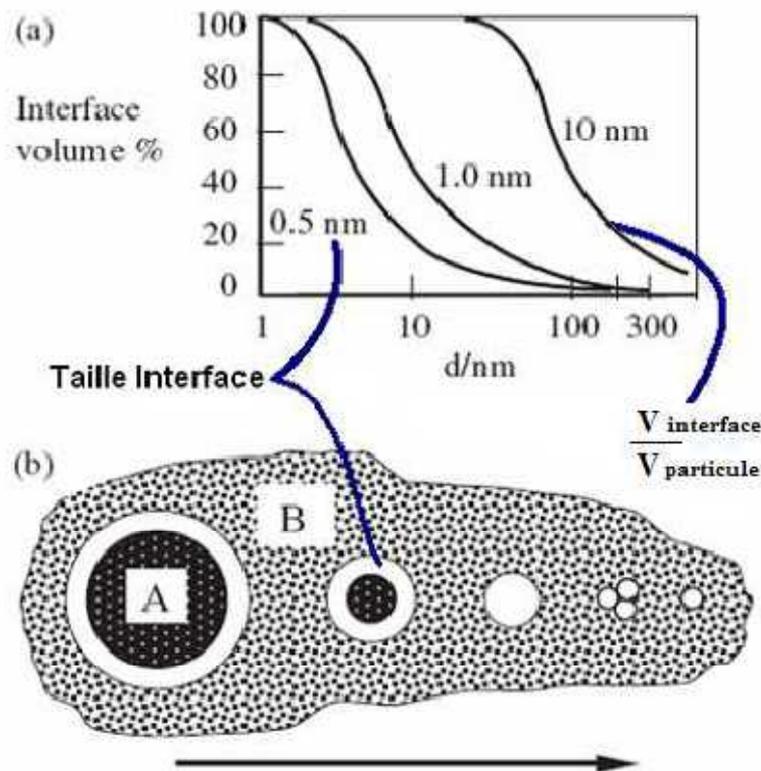
## **1.3.4. Nanocomposites et interphase**

### ***1.3.4.1. Interphase***

Dans une particule de taille nanométrique, le nombre d'atomes de coeur est comparable au nombre d'atomes de surface. L'aire spécifique de l'interface (aire de

l'interface par unité de volume) devient rapidement importante dans les nanocomposites. L'existence d'interface modifie localement les propriétés de la matière. Elle est définie comme la zone où existent des forces issues de l'équilibre entre les atomes de chacune des deux phases avec son environnement. [84]

Considérons un nanocomposite composé des particules sphériques (A) de diamètre  $d$  et d'une matrice (B) et appelons AB l'interface (ou plus rigoureusement interphase) entre les deux phases. La figure II.4, représente le volume de la particule (A) occupé par l'interface (AB) pour des épaisseurs d'interface de 10, 1 et 0,5nm. La contribution en volume de l'interphase totale devient prépondérante quand le diamètre de la particule est faible. Si les interfaces sont contrôlées par des forces de courte portée ( $\sim 0,5\text{nm}$ ), le volume d'interphase (AB) dépasse 50% du volume de la particule quand celle-ci possède un diamètre inférieur à 5nm. La surface a donc un rôle prépondérant sur les propriétés mesurées macroscopiquement. Il faudra donc définir en détail la surface matrice-renfort pour étudier le système. [84]



**Figure I.15:** Représente (a) Le pourcentage du volume de la particule (A) occupé par l'interphase AB (d'épaisseur 0,5, 1 et 10nm) en fonction du diamètre de la particule (b) Effet de la diminution de la taille des particules de renfort sur le volume de l'interface. [85]

Si l'interface matrice polymère / particule est définie comme étant les forces d'interactions entre les deux phases à courte échelle (épaisseur à peu près 0,5nm), l'effet d'interface va être dominant avec la diminution de la taille des particules. [85]

Nous pouvons clairement observer ce constat sur la figure II.4. (a), par exemple pour une particule de diamètre égal à 300 nm, le rapport entre le volume de l'interface et le volume de la particule ne représente que 0,1%. Quand la particule atteint un diamètre inférieur à 5 nm, ce rapport est supérieur à 70%. [84,85]

Le comportement des composites à matrice polymérique dépend fortement de cette interface entre la matrice et la phase dispersée. Et aussi des types des interactions qui entrent en jeu. Ces interactions peuvent se traduire dans certains cas par l'amélioration

de certaines propriétés mécaniques, thermiques, électriques ou bien l'obtention des propriétés nouvelles. [84]

#### ***1.3.4.2. Amélioration de l'interphase et de la dispersion***

L'incorporation des charges minérales dans la matrice polymérique joue un rôle important dans l'amélioration des propriétés du polymère. Mais à cause de la différence de nature entre les polymères non polaires (hydrophobes) et les charges inorganiques de caractères polaires (hydrophiles), Une faible interaction entre les deux phases est observée, cette dernière peut souvent causer une séparation de phase. Bien que, l'interaction à l'interface entre les deux phases de nanocomposite est le facteur décisif qu'influe les propriétés du produit fini.

L'état de dispersion et la nanostucturation résultent d'une balance entre les interactions interparticulaires et les interactions polymère/charge. Afin d'obtenir la plus grande surface de contact polymère/charge possible et une bonne cohésion à l'interface, les interactions polymère/charge doivent être favorisées par rapport aux interactions particule/particule. En effet, les traitements de surface contribuent en général à diminuer l'énergie de surface de la charge minérale tout en la rendant plus organophile, ce qui permet de favoriser les interactions polymère/charge. [86]

Les agents de couplage et les agents de modification utilisés pour plusieurs charges peuvent être classés comme : silane, titane, zirconate, les acides gras, les huiles, les cires oléfiniques ...etc. [88]

#### **1.3.5. Application des nanocomposites**

L'ensemble des propriétés des nanocomposites permet aujourd'hui d'envisager de multiples applications technologiques dans différents secteurs industriels:

- Dans l'industrie automobile (réservoirs d'essence, pare-chocs et panneaux intérieurs et extérieurs).
- Dans la construction (sections d'édifices et panneaux structurels).

- Dans l'aérospatiale (panneaux ignifuges et composantes haute performance).  
protection contre la corrosion.
- Dans l'électronique avec les diodes électro-luminescentes et les composants électroniques (transistors, condensateurs...) [89,90].
- Le matériau est également envisagé pour des emballages antistatiques ou des textiles techniques [91,92].
- Dans les revêtements

**Références bibliographiques**

- [1] Shirakawa H, Louis E.J, Mac Diarmid A.G, Chiang C.K., and Heeger A.J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 16 :578, 1977.
- [2] Chiang C.K, Fincher C.R., Park Y.W., Heeger A.J., Shirakawa H, Louis E.J, Guas C., and Mac Diarmid A.G. *Phys. Rev. Lett.*, 39 :1098, 1977.
- [3] Christèle Vanga Bouanga thèse de doctorat université de Maine 2010
- [4] AHLEM RAIES thèse de doctorat université Paris-Saclay 2015
- [5] T. Yamamoto. K. Saneshika. A. Yamamoto. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 56 (1983) 1497-1502.
- [6] S. Guillerez, G. Bidan. *Synthetic Metals*. 93 (1998) 123-126.
- [7] R. S. Loewe, S. M. Khersonsky, R. D. McCullough. *Advanced Materials*. 11 (1999) 250-253.
- [8] A. J. Attias, *Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques, Techniques de l'ingénieur, traité d'électronique*, E1 862-1, (2002), pp1-20.
- [9] F. Arnaud, *Mesure de bruit en 1/f sur des composites polyaniline / polyméthacrylate de méthyle*, Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I, (juillet 2003).
- [10] A. Pron, P. Rannou, *Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors*, *Progress in polymer science*, 27 (2002) pp135-190.
- [11] A. J. Heeger, *Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials*, *Synthetic Metals*, Volume 125, Issue 1 (2001) pp 4-23.
- [12] Bohli nadra thèse de doctorat univ de bordeau 1 2009
- [13] Hatem Remili thèse de doctorat ,université de Bordeaux I 2004.
- [14] F. Chouli, Thèse de doctorat. Université de Mascara, (2015).
- [15] Julia Querner, thèse de doctorat université de Joseph Fourier 2005
- [16] T. Nakajima and T. Kawagoe, *Synthetic Metals* 28, C629 (1989).
- [17] T. Taka, *Synthetic Metals* 41-43, 1177 (1991).
- [18] J. Joo and A. J. Epstein, *Applied Physics Letters* 65, 2278 (1994).

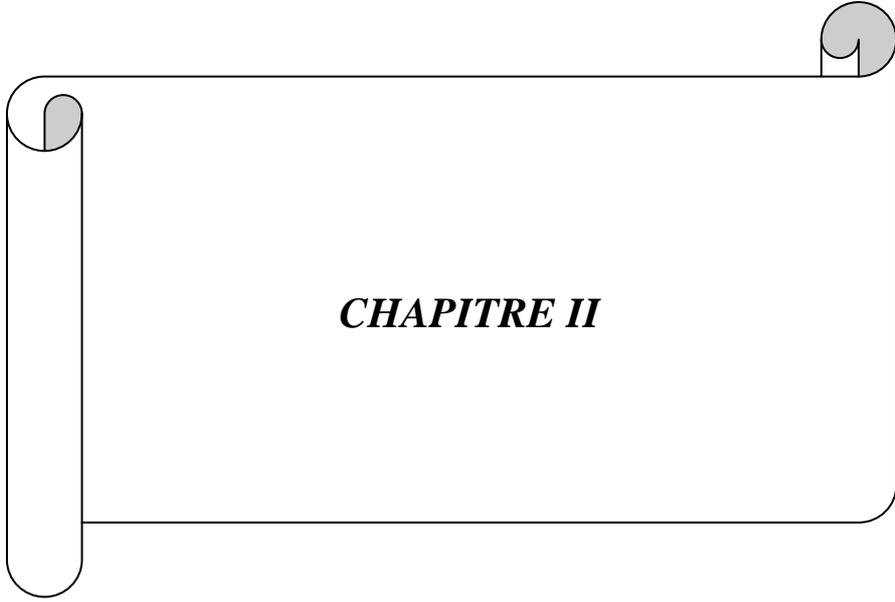
- [19] F. Larmat, J. R. Reynolds and Qiu-Yongjian, *Synthetic Metals* 79, 229 (1996).
- [20] Y. Kudoh, K. Akami and Y. Matsuya, *Synthetic Metals* 102, 973 (1999).
- [21]. Drury, C. J.; Mutsaers, C. M. J.; Hart, C. M.; Matters, M.; de Leeuw, D. M., Low-cost all-polymer integrated circuits. *Appl. Phys. Lett.* 1998, 73, (1), 108-110.
- [22]. Braun, D.; Gustafsson, G.; McBranch, D.; Heeger, A. J., Electroluminescence and electrical transport in poly(3-octylthiophene) diodes. *J. Appl. Phys.* 1992, 72, (2), 564-568.
- [23]A.G.Macdiamid, J.C, Chiang, A.F.Richter, Ed L.Alcacer,Portugal, p.105 (1984).
- [24]H.Letheby, *J. Am. Chem*, 15, p.161 (1862).
- [25]Willstatter, Moore, *Ber*, 40, p.2665 ( 1907).
- [26]A.J.Green , A. E.Woodhead. *J. Chem. Soc.Chem* , 97, p.2338 (1910).
- [27]R. Surville, M. Josefowicz, M.J. Yu, L.T.Perichon, R. Buvet, *Acta. Electrochim*, 13, p.1451 (1968).
- [28]T.Nakajima, T. Kawagoe, *Met. Synth*, 28, p.629 (1989).
- [29]Y.Cao, P.Smith,A.J. Heeger, *Met. Synth*, 91, p 48 (1992)
- [30]K.G.Neoh, E.T.Kank,S.H.Khor,K.L.Tan,*Polym.Degrad.Stad.* 27, p.107 (1991).
- [31]S.H.Khor, K.G.Neoh, E.T.Kang, *J.Appl.Polym.Sci*, 40, p.2015 (1990).
- [32            ]a)Ray,G.E.Asturias,,D.L.Kershner,A.F.Richter,A.G.MacDiarmid,A.J.E.pstein ,Polyaniline : doping structure and derivatives, *Met.Synth* ,29, p.141-150(1989).
- b)A.Ray, A.F.Richter, G.MacDiarmid, A.J.Epstein, *Synth. Mett*, 29, p.151-156(1989).
- [33]H.Treichel,    G.Ruhl,    R.Ansmann,    R.Wurl,    Ch.Mullen,    M.Dieltmeir, *Micromolectron,Eng*, 40,p.1(1998).
- [34]P.Sait, D.H.Vilca, C.Barbero, M.C.Miras, A.J.Motheo.*J.Polym .Europeans*, 40, p.1445-1450 (2004) .
- [35]A. Boyle, J.P. Penneau, E. Genies, C. Riekiel, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 30 , p.265 (1992).
- [36]I.Szdenkova,M.Tobolokovam,J.Stejeskal,*Polymer.Deg.Stad* ,11,p. 193(2004).
- [37]A.A. Syed, M.K. Dinesan, *Review Talanta*, 388, p.815 (1991).

- [38] S. Picart, F. Miomandre, V. Launay, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 95, p.581(2001).
- [39] C. Scott, J. H. Kaufman, P. J. Brock, R. DiPietro, J. Salem, J. A. Goitia.. *J. Appl. Phys.* 79, p.2745 (1996)
- [40] AGGOUNE Med Salah ,Magister,Univercité de Kasdimerbah-ouargla (2009)
- [41] M. Breitenbach, K.H. Heckner, *J. Chem. Electroana*, 43, p.267 (1973).
- [42] Y. Wei, G.W. Jang, C.C. Chan, K.F. Hsueh, R. Hariharan, S.A. Patel, C.K. Whitecar, *J. Chem. Phys*, 94, p.7(716 (1990)
- [43] E. Pringsheim, D. Zimin, O. S. Wolfbeis. *Advanced Materials*. 13 (2001) 819-822.
- [44] E. T. Kang, K. G. Neoh, K. L. Tan, Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states, *Progress in Polymer Science*, Volume 23, Issue 2, (1998), pp 277-324.
- [45] J. Planes, Composites à base de Polymères Conducteurs Electroniques: Transport, Microstructure, Propriétés Mécaniques, Habilitation universitaire, Université Joseph Fourier, Grenoble I, (octobre 2000).
- [46] J. Stejskal, I. Spurina, Polyaniline: thin films and colloidal dispersions, *Pure Appl. Chem.*, Vol. 77, No. 5, (2005), pp 815–826.
- [47] J. Stejskal, R. G. Gilbert, polyaniline : preparation of a conducting polymer, *Pure Appl. Chem.*, Vol. 74, No. 5, (2002), pp 857–867.
- [48] A. Andreatta, Y. Cao, J. C. Chiang, A. J Heeger, P. Smith, Electrically-conductive fibers of polyaniline spun from solutions in concentrated sulfuric acid, *Synthetic Metals*, Volume 26, Issue 4, (1988), pp 383-389.
- [49] M. Łapkowski, Electrochemical synthesis of linear polyaniline in aqueous solutions, *Synthetic Metals*, Volume 35, Issues 1-2, (1990), pp 169-182.
- [50] J. Yano, T. Ohnishi, A. Kitani, Kinetic study of the constant-potential electropolymerization of aniline in perchloric acid solution, *Synthetic Metals*, Volume 101, Issues 1-3, (1999), pp 752-753.
- [51] M. V. Kulkarni, A. K. Viswanath, U. P. Mulik, Studies on chemically synthesized organic acid doped poly(o-toluidine), *Materials Chemistry and Physics*, 89, (2005), pp1–5.

- [52] Y. Z. Wang, J. Joo, C-H. Hsu, A. J. Epstein, Charge transport of camphor sulfonic acid-doped polyaniline and poly(o-toluidine) fibers: role of processing, *Synthetic Metals*, Volume 68, Issue 3, (1995), pp 207-211.
- [53] Y. F. Nicolau, P.M. Beadle, E. Banka, Spectrophotometric investigation of CSA-protonated polyaniline solutions and films, *Synthetic Metals*, Volume 84, Issues 1-3, (1997), pp 585-586.
- [54] S. K. Jeong, J. S. Suh, E. J. Oh, Y. W. Park, C. Y. Kim, A. G. MacDiarmid, Preparation of polyaniline free standing film by controlled processing and its transport property, *Synthetic Metals*, Volume 69, Issues 1-3, (1995), pp 171-172.
- [55] V. I. Krinichnyi, S.V. Tokarev, H-K. Roth, M. Schrödner, B. Wessling, EPR study of charge transfer in polyaniline highly doped by p-toluenesulfonic acid, *Synthetic Metals*, Volume 156, Issues 21-24, (2006), pp 1368-1377.
- [56] Y. Cao, A. J. Heeger, Magnetic susceptibility of polyaniline in solution in non-polar organic solvents and in polyblends in poly(methyl methacrylate), *Synthetic Metals*, Volume 52, Issue 2, (1992), pp 193-200.
- [57] I. Kulszewicz-Bajer, M. Zagórska, J. Nizioł, A. Pron, W. Łuzny, Esters of 5-sulfo-iphthalic acid as new dopants improving the solution processibility of polyaniline: spectroscopic, structural and transport properties of the doped polymer, *Synthetic Metals*, Volume 114, Issue 2, (2000), pp 125-131.
- [58] A. Pron, J-E. Österholm, P. Smith, A. J. Heeger, J. Laska, M. Zagorska., Processable conducting polyaniline, *Synthetic Metals*, Volume 57, Issue 1, (1993), pp 3520-3525.
- [59] A. Proń, W. Łuzny, J. Laska, Thermally processable polyaniline protonated with diphenyl phosphate - preparation and structural aspects, *Synthetic Metals*, Volume 80, Issue 2, (1996), pp 191-193.
- [60] A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, Secondary dopidoping in polyaniline, *Synthetic Metals*, Volume 69, Issues 1-3, (1995), pp 85-92.
- [61] T. E. Olinga, J. Fraysse, J. P. Travers, A. Dufresne et A. Pron, Highly conducting and solution-processable polyaniline obtained via protonation with a new sulfonic acid containing plasticizing functional groups, *Macromolécules* 33, (2000), pp 2107-2113.

- [62] W. C. Chen, T. C. Wen, C. C. Hu et A. Gopalan, Identification of inductive behavior for polyaniline via electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta*, vol. 47, p.1305-1315, 2002.
- [63] S. S. Hardaker et V. R. Gregory, Polyaniline, in: *Polymer Data Handbook*, University Press, Oxford, 1999 .
- [64] X. Peng, J. Wickham, A. P. Alivisatos, *J Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 5343.
- [65] M. Faraday, *Philos Trans. R. Soc. London*, 1857, 147, 145-181.
- [66] T. H. Graham" *Philos Trans. R. Soc. London*, 1861 , 151, ] 83-196.
- [67] V. M. Samsonov, N. Yu. Sdobnyakov, A. N. Bazulev, *Surf Sci.* 2003 , 526, 532-535.
- [68] R. Busani, M. Folker, O. Chesnovsky, *Phys. Rev. Lett.* 1998, 81, 3836.
- [69] E. Runer, *Chem. Soc. Rev.* 2006, 35, 583-592.
- [70] Jiméne radjaa thèse de doctorat univercité de mascara 2016
- [71] Alexandre Gaudon, univercité de LIMOGES (2005)
- [72] crystal oscillators using the piezoelectricity  
[http://en.wikipedia.org/wiki/Crystal\\_oscillator](http://en.wikipedia.org/wiki/Crystal_oscillator)
- [73] S. Prochazka and R. M. Scanlan, "Effect of boron and carbon on sintering of SiC," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 58, p. 72, 1975.
- [74] C. Raynaud, "Propriétés physiques et électroniques du carbure de silicium (SiC)," 2007.
- [75] J. Camassel and S. Contreras, "Matériaux semiconducteurs à grand gap : le carbure de silicium (SiC)," 2012.
- [76] L. S. Lance, T. Nozawa, Y. Katoh, T.-S. Byun, S. Kondo, and D. A. Petti, "Handbook Of SiC properties for fuel performance modeling," *J. Nucl. Mater.*, vol. 371, no. 1-3, pp. 329-377, 2007.
- [77] M. Quigley, T. Seguelong , SAE World Congress and exhibition , 2002-01-0436, (2002)
- [78] Alexandre Machet, thèse de doctorat, univercité de pierre et marie curie 2004
- [79] S. Bourbigot, R. Delobel, S. Duquesne, Comportement au feu des composites. *Techniques de l'Ingénieur. AM5*: p. 330 - 1-10.

- [80] B. Friederich. Thèse de doctorat. Université Paul Verlaine de Metz, 2011, France, 224 p.
- [81] D.W. McCarthy, J. E. Mark, D. W. Schaefer ; Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics 36 (1998) 1167.
- [82] S. B. Wang and J. E. Mark ; Polymer Bulletin 17 (1987) 271.
- [83] S. Murugesan, Gil S. Sur, J. E. Mark ; Journal of Organic and Organometallic Polymers 14 (2004) 239.
- [84] M. AMBID. Thèse de doctorat. Toulouse: Université de Toulouse III, 2007, 178 P
- [85] N. ANDRES PEREZ. Thèse de doctorat. Grenoble: INPG. France, 2008, 199 P.
- [86] S. BIZET. Thèse de doctorat. Lyon: INSA de Lyon, 2004, 351 P. Disponible sur:
- [87] A. Illaïk. Thèse de doctorat. Université Blaise Pascal. France, 2008,
- [88] K. Mitsuishi, H. Kawasaki. "Fillers, surface modification". [CDROM]. Polymeric materials encyclopedia, New York, CRC press, 1996.
- [89] K. Elen, M. Murariu, R. Peeters, P. Dubois, J. Mullens, A. Hardy, M. Van Bael Polymers for Advanced Technologies, 23 (10) , p. 1422–1428, (2012).
- [90] R. Augustine, E.A. Dominic, I. Reju, B. Kaimal, N. Kalarikkal, S. Thomas RSC Advances, 4 (93) , pp. 51528–51536, (2014).
- [91] M. Alexandre, and P. Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, Mater. Sci. and Eng., 28:1–63, (2000).
- [92] J. Zhang , and C.A. Wilkie , Preparation and stability properties of polyethyleneclay nanocomposites. Polym. Deg. Stab, 80: 163–169, (2003)



***CHAPITRE II***

### Introduction

Dans ce chapitre, nous citerons en premier lieu la nature des produits chimiques utilisés au cours de ce travail. Ainsi que le protocole de synthèse des échantillons que nous présenterons. Enfin, les techniques physico-chimique d'analyses utilisées pour caractériser la structure des produits synthétisés, il s'agit de l'analyse structurale et morphologique (diffraction des rayons X DRX, spectrométrie infrarouge à transformé de Fourier IR); puis l'analyse optique (UV-Visible) après l'analyse électrochimique (voltammogramme cyclique CV), ensuite la caractérisation thermique qui se fait par l'analyse thermogravimétrique ATG et en terminerons par la mesure de conductivité.

### II.1. PRODUITS UTILISES

Aniline (ANI, Merck, 99,5%) et 2Aminophynyl -disulfide (2APhS, Aldrich, 97%) sont utilisés comme monomère.

Les trois renforts utilisés sont : silica gel orange  $\text{SiO}_2$  (sigma-Aldrich, 99%), L'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (sigma-Aldrich, 99%) et Le carbure de silicium  $\text{SiC}$  (sigma-Aldrich, 99%)

Acide chlorhydrique  $\text{HCl}$  (Merck, 38%) utilisé comme dopant.

Le persulfate d'ammonium (APS, Riedel-de Haene ; 98%) est utilisé comme oxydant.

Acétone (Merck, 99%) est utilisée comme solvant.

Hydroxyde d'ammonium (Reidel-de Haene 98%) utilisés comme dédopant.

**II.2. SYNTHESSES EFFECTUEES****II.2.1. SYNTHESSES DES COMPOSITES (HOMOPOLYMER/NANOPARTICULES)**

Une quantité connue du renfort ( $\text{SiO}_2$ -  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -  $\text{SiC}$ ) est mise en 100ml de solution d' HCl (1M) sous agitation pendant 3H .Après 3H d'agitation on a filtré puis lavé l'échantillon par l'eau distillé .Finalement l'échantillon est séché à l'air libre pendant 24H.

m (0,5-1-1,5-2)g de ce échantillon à été dispersé dans 15ml d'HCl (1M) puis on ajout une quantité m' g de monomère (0,2M) et on met le mélange sous agitation pendant 30min.

Après 30min d'agitation on a versé lentement goutte à goutte la solution oxydante qui est préparée séparément en ajoutant 1,14g de persulfate d'ammonium (APS)à10ml d'une solution d'HCl(1M) en utilisant le rapport molaire 1 :1(monomère/oxydant)et en laissé le mélange sous agitation pendant 24H.le produit solide est obtenue après la filtration et le lavage par l'eau distillé et l'acétone pour éliminer les oligomères et le persulfate d'ammonium , le produit final à été lavé par  $\text{NH}_4\text{OH}$  et séché à l'air libre pendant 24H .

La masse d'aniline	0,4g
La masse de 2Aminophynyl -disulfide	1,24g

**II.2.2. SYNTHESSES DES COMPOSITES (COPOLYMER/NANOPARTICULES)**

Une quantité du renfort séché (m) g est mise en solution d'HCl (1M) dans un ballon de 250ml puis ajouté 0,2 ml d'aniline et 0,62g de 2Aminophynyl –disulfide (le rapport de copolymérisation 50 :50) et laissé sous agitation pendant 30 min.

La polymérisation a été initiée par l'addition goutte à goutte de persulfate d'ammonium (APS) (0,2 M),  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  dans 10 ml d'HCl. Après 24 h d'agitation Le composite de polymère synthétisé a été isolé par filtration et on le lave avec de l'eau distillée et l'acétone pour éliminer l'oxydant et les oligomères, ensuite par le  $\text{NH}_4\text{OH}$  et suivi d'un séchage à l'air libre.

## **II .3.TECHNIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION UTILISE**

### **II. 3. 1- Spectrométrie UV-vis**

Nous avons caractérisé la structure électronique de nos échantillons en utilisant la spectroscopie d'absorption UV-visible. Les spectres UV des polymères sont obtenus par le spectrophotomètre UV-Visible à Hitachi U-3000 piloté par le logiciel UV Winlab dans l'intervalle de 200-800 nm.

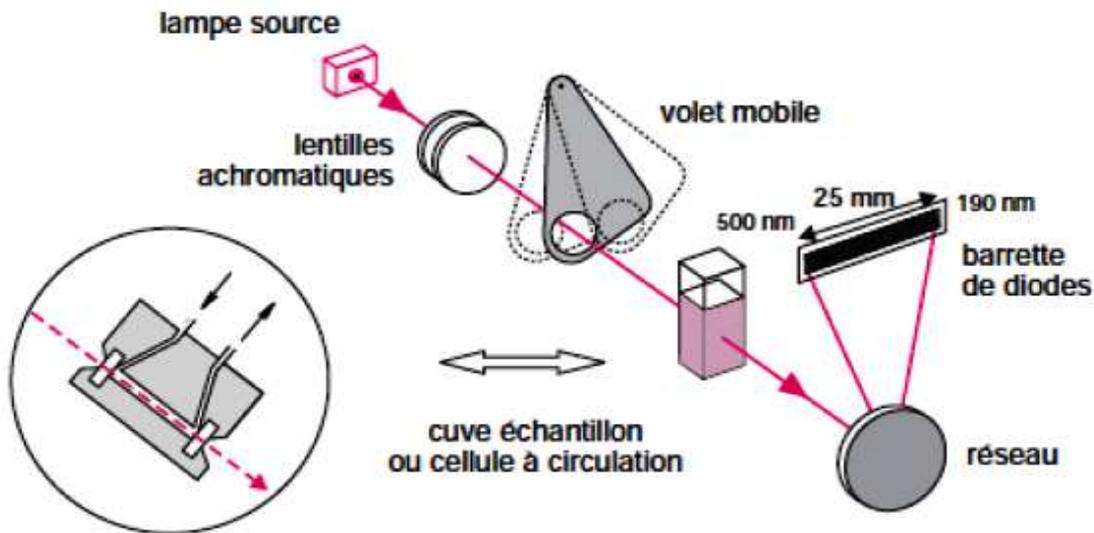
#### **II. 3. 1. 1- Principe de l'UV-vis**

Le principe de la spectroscopie UV Visible repose sur la transition d'un état fondamentale vers un état excité d'un électron d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique. Le passage d'un état électronique à un autre état électronique d'énergie plus élevée nécessite l'absorption d'énergie sous forme dans ce cas de photon. Dans l'état fondamentale, un atome ou une molécule se trouve dans son état de plus basse énergie, c'est-à-dire que tous les électrons sont réparties sur des orbitales atomiques de plus basse énergies avec pas plus de deux électrons par orbitale [1].

#### **II. 3. 1. 2- Instrumentation dans l'UV-vis**

Un spectrophotomètre est conçu autour de trois modules : ceux de la source et du système dispersif (souvent conçu comme un monochromateur), qui constituent la partie optique et celui qui est responsable de la détection. L'ensemble est réuni dans un bâti unique.

Un compartiment échantillon est inséré sur le trajet optique après ou avant le système dispersif selon la conception du montage.



**Figure II. 1 :** Représentation schématique d'un spectrophotomètre de type monofaisceau à monochromateur [2].

Les radiations émises par la source sont dispersées par un réseau plan ou concave qui fait partie d'un montage appelé monochromateur. Ce dispositif permet d'extraire de la lumière émise par la source, un domaine étroit de son spectre d'émission. La longueur d'onde, ou plus exactement la largeur de la bande spectrale varie graduellement au cours du temps par pivotement du réseau. Le détecteur convertit en un signal électrique l'intensité de la radiation lumineuse qui l'atteint. Sa sensibilité dépend de la longueur d'onde. On utilise soit un tube photomultiplicateur soit un semi-conducteur (détecteur à transfert de charge ou photodiode au silicium) [2].

L'étude des spectres permet de tirer deux types d'informations :

- **Des informations qualitatives** : l'identification d'un composé est recherchée à partir de sa signature spectrale (celle-ci dépendant des niveaux d'énergie « sondés »

par le rayonnement), par attribution des absorptions aux différentes liaisons chimiques en présence.

- **Des informations quantitatives:** l'intensité de la bande d'absorption rend compte de la concentration du groupe chimique caractéristique de cette absorption. Dans des conditions idéales, c'est-à-dire dans le cas où un seul composé est responsable de l'absorption, en utilisant une gamme de longueurs d'onde appropriée et en maîtrisant le chemin optique, elle peut être modélisée par la loi de Beer-Lambert (éq II.1) qui fournit une relation entre l'absorbance  $A(\lambda)$  d'un échantillon et sa concentration molaire  $C$  :

$$A(\lambda) = \log 1/T(\lambda) = \xi(\lambda) * C * d \quad \text{équation (II. 1)}$$

Avec  $\xi(\lambda)$  : coefficient d'extinction molaire, fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ .

$d$  : longueur du chemin optique

Cependant, cette relation se complique dès que plusieurs composés sont présents dans un mélange car les absorbances des différents composés se combinent alors. En première approximation, l'absorbance mesurée est considérée comme étant la somme des absorbances dues à chaque composé. Cette hypothèse suppose que chaque absorption du spectre de mélange n'est due qu'à un seul composé du mélange. De plus, des phénomènes physiques tels que la diffusion dans le milieu influencent également les absorptions. Ainsi, le modèle de Beer-Lambert traduit bien le lien qui existe entre la grandeur mesurée (le spectre) et la grandeur cherchée (la ou les concentrations des composés du mélange), mais le caractère approximatif de ce modèle appliqué à la spectrométrie, rend la démarche analytique complexe, car elle nécessite la connaissance des spectres d'interaction.

**II. 3. 2- Spectrométrie infrarouge****II. 3. 2. 1- Généralités**

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Herschel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 $\mu\text{m}$  à 1000  $\mu\text{m}$ . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,8 à 2,5 $\mu\text{m}$  soit 12500-4000  $\text{cm}^{-1}$ ), le moyen infrarouge (2,5 à 25 $\mu\text{m}$  soit 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) et le lointain infrarouge (25 à 1000 $\mu\text{m}$  soit 400-10  $\text{cm}^{-1}$ ).

Dès 1924, on s'est aperçu que l'énergie du rayonnement infrarouge moyen coïncidait avec celle des mouvements internes de la molécule. Ainsi, la relation entre l'absorption d'un rayonnement IR par une molécule et sa structure moléculaire est mise en évidence. Même si les régions du proche IR et du lointain IR ont suscité un certain intérêt, l'utilisation de la spectroscopie moyenne IR reste la plus adaptée pour l'élucidation de la composition moléculaire d'un composé.

Les spectromètres IR sont construits à partir d'éléments principaux, avec quelques différences au niveau des matériaux utilisés ou de leur montage selon le domaine de l'IR exploité et selon le type d'interaction entre la matière et le rayonnement [3].

**II. 3. 2. 2- Principe de la spectroscopie infrarouge**

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques. Généralement dans la majorité des spectroscopies optiques comme la spectroscopie de fluorescence, l'absorption d'énergie permet à un électron d'une liaison chimique de passer d'un état fondamental à un état excité. Dans le cas de la spectroscopie d'absorption IR, le rayonnement émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle.

La transition vibrationnelle est également observée lors de la diffusion Raman qui est une spectroscopie de diffusion inélastique utilisant une radiation monochromatique (laser) pour exciter les électrons d'une liaison chimique. Lors de cette interaction il y a émission de radiations à des longueurs d'onde différentes de celle de la radiation incidente.

### II. 3. 2. 3- Appareillage

Il existe deux sortes de spectromètre IR: le spectromètre à balayage et le spectromètre à transformée de Fourier.

\* Un spectromètre IR à balayage s'agit du modèle le plus classique, semblable aux spectrophotomètres utilisés en spectroscopie UV-visible.

\* Un spectromètre IR à transformée de Fourier (IRTF) est identique à un spectromètre à balayage le système dispersif est remplacé par un interféromètre (de Michelson) dont la position est ajustée par laser. Ils sont composés des éléments suivants :

- Source
- Échantillon
- Système dispersif
- Détecteur

Globalement, pour les deux types de spectromètres, les sources et les détecteurs peuvent être les mêmes [4]. Schématiquement, cet appareil se présente ainsi:

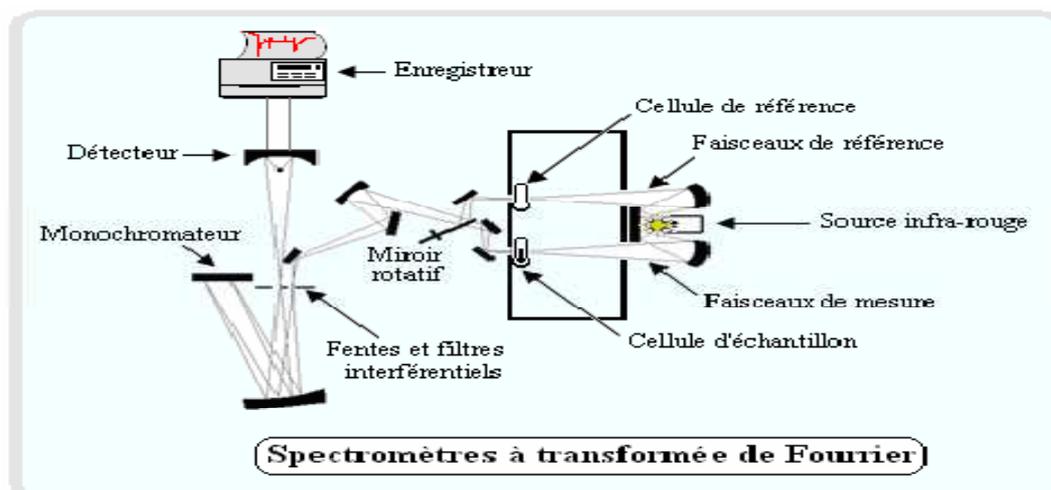


Figure II. 2 Schéma du principe du spectromètre Infra-Rouge

### II. 3. 2. 4- Spectromètres à transformée de Fourier (FTIR)

Les radiations issues de la source polychromatique viennent frapper une séparatrice, constituée d'un film semi-transparent de germanium déposé sur une lame de KBr. Ce dispositif permet de générer deux faisceaux dont l'un se dirige vers un miroir fixe et l'autre vers un miroir mobile dont on fait varier la distance à la séparatrice. Ces deux faisceaux, recombinaés ensuite sur le même trajet, traversent l'échantillon avant de venir frapper le détecteur qui reçoit l'intensité lumineuse globale. Lorsque le miroir mobile quitte sa position particulière, la lumière sortante a une composition spectrale qui dépend du déphasage entre les deux voies [2].

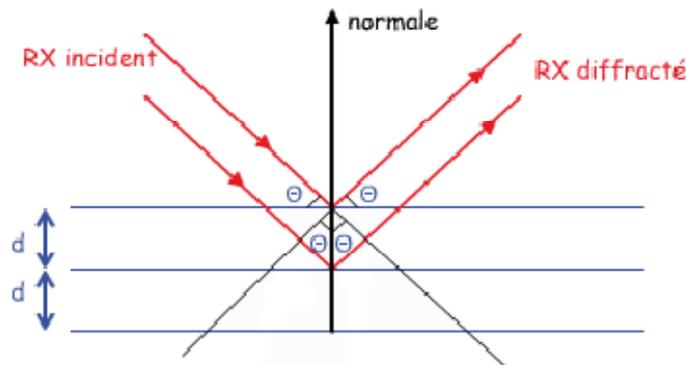
### II.3.3- La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X consiste à mesurer l'intensité des rayons X diffractés par un matériau, nous avons étudié la diffraction s'effectuant spéculairement sur la surface de l'échantillon en fonction de l'angle  $\theta$  entre le faisceau de rayons X incident et l'échantillon.

La présence d'une périodicité due à l'empilement régulier de plans cristallins peut être observée à chaque fois que la loi de Bragg est respectée :

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad \text{équation (II. 2)}$$

où  $\lambda$  correspond à la longueur d'onde monochromatique du rayons X incident,  $d_{hkl}$  est la distance réticulaire entre les plans cristallins (les indices hkl désignant la direction des plans considérée dans le cristal) et  $\theta$  est l'angle entre le faisceau incident et l'échantillon (figure II.3)



**Figure II.3 :** Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plan réticulaire

La diffraction est généralement donnée en fonction de l'angle  $\theta$ , mais elle peut aussi être donnée en fonction du vecteur de diffusion  $Q_z = k_d - k_i$

qui vérifie :  $Q_z = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$  **équation (II. 3)**

Ainsi une expérience de DRX permet de tracer un spectre comportant des pics dont les positions en  $\theta$  correspondent directement à une distance cristalline, ces pics ont une largeur (un étalement) qui dépend de l'ordre cristallin à grande distance, donc directement lié à la taille des cristaux. En mesurant la largeur des pics à mi hauteur (Full Width at Half Maximum FWHM) on peut avoir une idée de la taille des cristallites  $L$  et ce en appliquant la formule de Scherrer :

$$L = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta} \quad \text{équation (II. 4)}$$

où  $k$  est un facteur de forme qui vaut 0.89 (on utilise souvent la valeur arrondie 0.9) et  $(2\theta)$  est la valeur de la largeur à mi-hauteur. On peut ainsi remonter aux nombres de plans cristallins sachant que  $L = n \cdot d_{hkl}$  [5].

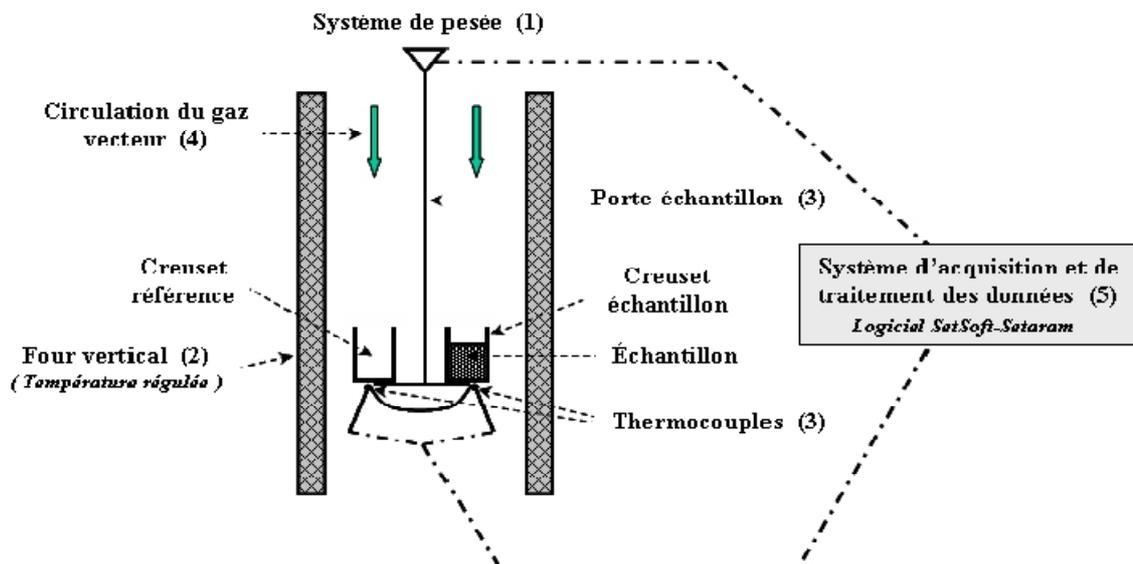
### II.3.4- Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

L'ATG est une méthode permettant de mettre en évidence les phénomènes de dégradation thermique des matériaux étudiés. Cette technique repose sur la mesure de faibles variations de masse subies par le matériau en fonction de la température [6].

### II.3.4 .1-Principe

L'Analyse Thermogravimétrique trace l'évolution de la masse de l'échantillon lors d'une montée en température. Cette méthode permet ainsi d'étudier, par exemple, la stabilité thermique des matériaux.

La thermogravimétrie est ainsi basée sur la mesure de la masse d'un échantillon au cours d'un chauffage à vitesse constante. Cette technique est principalement utilisée dans l'étude de la dégradation des matériaux [5].



**Figure II.4 :** Schéma de principe d'ATG [8]

### II.3.4 .2-Analyse des thermogrammes d'ATG

Le pourcentage de masse ainsi que la dérivée de la masse en fonction de la température sont représentés en fonction de cette température.

En fonction des échantillons, nous pouvons observer sur ces thermogrammes les déshydratations, les dénaturations et les dégradations. Ces divers phénomènes seront observés sous forme d'une diminution de masse sur le signal du pourcentage de masse, et d'un pic sur le signal de la dérivée [7].

### II.3.5-Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) :

La chimie de surface des films élaborés a été analysée par XPS. Un échantillon soumis à un faisceau de photons X émet des photoélectrons à partir des niveaux de cœur des atomes constituant la surface. Le principe de la spectroscopie de photoélectrons consiste à analyser l'énergie cinétique de ces électrons photo émis sous l'effet de l'irradiation X. Si  $E_I$  est l'énergie de liaison d'un électron d'un niveau donné par rapport au niveau de Fermi, cette énergie de liaison est théoriquement directement accessible par la simple relation de conservation de l'énergie:

$$E_c = h \nu - E_I - \phi \quad \text{équation(II.5)}$$

où  $h \nu$  correspond à l'énergie excitatrice fixée et  $E_c$  l'énergie cinétique mesurée par le spectromètre. De plus, l'électron connaît une perte d'énergie cinétique constante en sortant du matériau exprimée par le terme  $\phi$  désignant le travail de sortie du spectromètre, lequel est déterminé par une calibration du détecteur à partir d'étalons.

L'énergie cinétique des électrons émis permet alors de connaître simplement leur énergie de liaison, nécessairement inférieure à l'énergie du faisceau incident. Couplée à une analyse en nombre, elle fournit un spectre de raies. La position de chacune de ces raies est caractéristique d'un élément de surface dont les valeurs sont tabulées dans la littérature .

De plus, le faible libre parcours moyen des photoélectrons traversant la matière limite la profondeur analysée à quelques nanomètres. Par ailleurs, les modifications de niveaux d'énergie des électrons de cœur, provoquées par les échanges des électrons de valence engagés dans des liaisons chimiques, peuvent être suivies par cette technique. La création de fenêtres d'énergie localisées permet alors d'appréhender plus finement

l'environnement chimique dans lequel se situe chacun des éléments. Enfin, l'intensité des pics, proportionnelle au nombre d'électrons émis par un élément donne, renseigne sur sa concentration au sein de l'épaisseur[9].

### **II.3.6- la Voltampérométriecyclique**

#### **II.3.6.1-Principe :**

La voltampérométrie cyclique, plus communément appelée voltamétriecyclique (CV), est une des méthodes électrochimiques les plus efficaces pour caractériser les réactions de transfert de charges. Elle consiste à imposer une rampe linéaire en potentiel avec une vitesse de balayage positive ou négative, et à enregistrer l'intensité du courant. Le montage généralement utilisé est un montage à trois électrodes [10].

Le balayage des potentiel s'effectué de façon cyclique a vitesse Cte (répétitif avec une vitesse (0.1v à plusieurs volts), après avoir balayé vers les potentiels anodique et réaliser une oxydation, on inverse le sens de variation du potentiel pour effectuer une exploitation vers les potentiel cathodiques.

Si le balayage est suffisamment rapide le produit aussi formé à l'aller et encore présent au balayage retour et peut se réduire on enregistre donc sur le voltamogramme les courbes de polarisations anodique et cathodique (dites Voltamogrammes cycliques).

La rapidité de vitesse de balayage donne une bonne résolution et reproductibilité des résultats car l'aller et le retour nettoient la surface de l'électrode de travail. Cette méthode permet d'identifier :

- 1- les espèces adsorber.
- 2- les produits intermédiaires.

Le processus d'oxydation correspond à l'extraction d'un électron du niveau HOMO (assimilé à la bande de valence) et le cycle de réduction correspond à l'addition d'un électron au niveau LUMO (assimile à la bande de conduction) [11].

Les mesures électrochimiques ont été effectuées en utilisant une cellule classique de trois électrodes, une électrode d'hydrogène (RHE) immergée dans la

solution électrolytique, une électrode de travail en carbone glass, et une électrode de mesure en platine.

L'électrolyte utilisé était  $\text{HClO}_4$  (1M) .Après que le polymère a été extrait à partir du composite à l'aide de la NMP, ensuite ces films sont obtenus en mettant des gouttes de ces solutions sur l'électrode de travail (Pt), puis le solvant sera éliminé par une lampe d'infrarouge.

### **II.3. 7-Microscopie électronique en transmission**

#### **II.3. 7.1- Appareillage**

Les observations de microscopie électronique en transmission (MET) ont été réalisées sur un microscope de type JEOL 2010 dont les principales caractéristiques sont reportées dans le tableau ci-dessous :

Caractéristiques	Valeurs
Tension d'accélération	200 kV
Longueur d'onde des électrons	0,00251nm
Aberration sphérique (Cs)	1 mm
Défocalisation de Scherzer	-61,33 nm
Résolution de Scherzer	0,23 nm

*Tableau II. 1 : principales caractéristiques du MET JEOL 2010*

La microscopie électronique en transmission est adaptée à l'observation et à la caractérisation d'échantillons très minces, typiquement de l'ordre de quelques centaines de nanomètres pour l'imagerie conventionnelle. Pour travailler en haute résolution, l'épaisseur des échantillons ne doit pas excéder quelques dizaines de nanomètres. La préparation des échantillons est donc un problème complexe qui

détermine en partie la qualité des observations. C'est pourquoi nous allons maintenant détailler cette préparation.

### II.3. 7.2-Préparation des échantillons

#### a. Cas des poudres

La préparation de poudres pour l'observation au microscope électronique en transmission est sans aucun doute le cas le plus facile. Dans la pratique une suspension de poudre est réalisée dans l'eau, la dispersion de cette poudre étant assurée, comme montré par E. Bernstein[12], par une agitation ultrasonique.

Les particules ainsi mises en suspension sont relativement fines. Une goutte de cette solution est alors déposée sur une grille porte objet en cuivre revêtue d'un film de carbone à trous. Après évaporation de l'eau, l'observation et la caractérisation des poudres est réalisable directement.

#### b. Cas des échantillons massifs et couches minces

Nous ne verrons ici que la préparation d'échantillons pour l'observation en vues planes et pas le cas des sections transverses. Dans le cas des échantillons massifs comme celui des couches minces il est nécessaire de percer un trou dans l'échantillon afin de disposer de bords minces à observer.

Nous allons illustrer cette préparation par le cas des couches minces, la procédure étant analogue pour les échantillons massifs. Cette préparation consiste en plusieurs étapes que nous allons maintenant détailler :

- *Découpe de l'échantillon* : un échantillon carré de 2mm de côté est tout d'abord découpé à l'aide d'une scie à fil diamanté.

*Amincissement* : L'épaisseur de cet échantillon est ramenée à un petit peu moins de 100  $\mu\text{m}$  par polissage mécanique. Dans le cas d'une couche mince, cet amincissement est réalisé sur la face opposée à la couche.

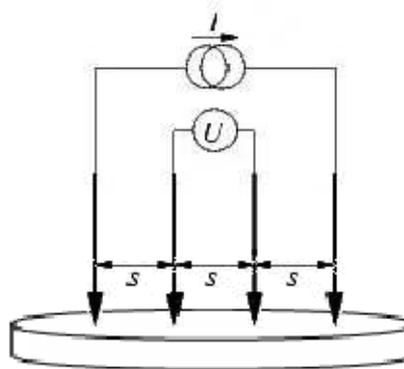
- *Réalisation d'une cuvette* : Elle est creusée par abrasion mécanique à l'aide d'un appareillage adapté (GATAN « dimple grinder 656 »).

L'épaisseur restante au fond de la cuvette est comprise entre 20 et 30  $\mu\text{m}$ .

*Amincissement ionique* : Cette dernière étape permet le percement d'un trou au fond de la cuvette précédemment réalisée . Ce sont les bords minces de ce trou que nous observerons ensuite par microscopie électronique en transmission. Cet amincissement final est réalisé par bombardement ionique. Des ions argon sont projetés sur la zone la plus mince de l'échantillon. Après l'apparition d'un trou, il est possible d'observer au microscope optique des franges d'interférence au bord de ce trou.

### II.3. 8-Mesures de la conductivité

La méthode de mesure de la conductivité électrique étant la méthode des quatre pointes (**figure II-5**). Quatre pointes alignées et distantes du même espacement, sont appliquées par simple pression sur l'échantillon à analyser. Un courant  $I$  est injecté par les pointes externes à l'aide d'une source de courant, crée ainsi une variation de potentiel. Une tension  $U$  peut donc être mesurée entre les deux pointes internes reliées à un voltmètre [13].



**Figure II.5** : Montage de mesure de résistivité avec une sonde quatre pointes.

La conductivité électrique est calculée par les équations suivantes :

$$R = \frac{V}{I} \quad (\text{II. 6})$$

Avec ;  $R$  : résistance de l'échantillon ;  $I$  : courant ;  $V$  : potentiel

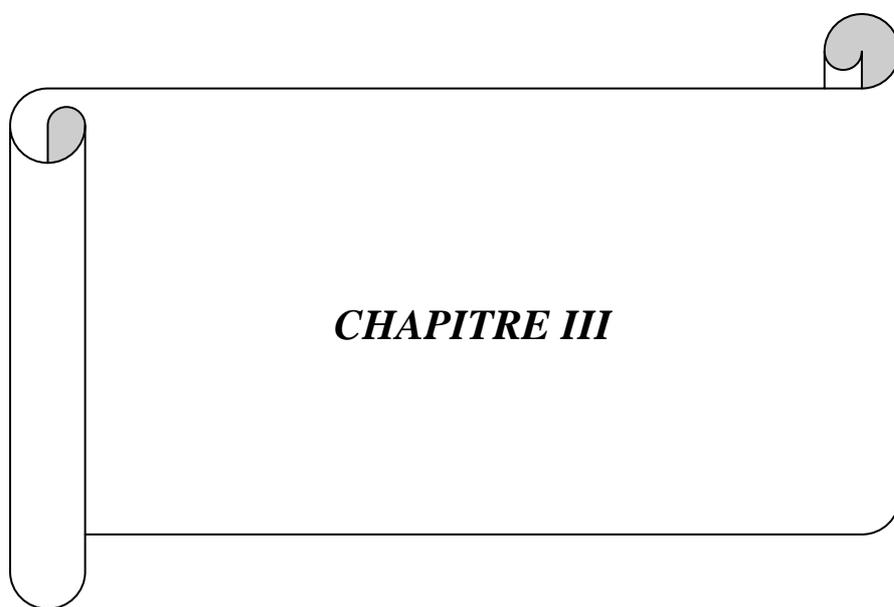
$$\rho = G.R \quad (\text{II. 7})$$

Avec ;  $\rho$  : est la résistivité de l'échantillon ; G : facteur de correction dépend de la forme et dimensions de l'échantillon et dépend de la distance entre les quatre points  
 $G = f(s/t)$ .

La conductivité (S/cm) = 1/ résistivité ( $\Omega$ .cm) ; Avec  $S = \Omega$

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] F. Chouli, Thèse de doctorat. Université de Mascara, (2015)
- [2] F. Rouessac, A. Rouessac. Analyse chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes, ISBN 210-048425-7, 6<sup>ème</sup> édition, Dunod, Paris, (2004).
- [3] A. EL HAJJI & S.ZAYDOUN U.M. V / FSR/ Master sciences analytiques./ M9 / Cours de Spectroscopie Infrarouge.
- [4] Dr. Lotfi Mouni, Directeur du laboratoire de recherche LGVRNAQ COURS DE SPECTROSCOPIE INFRAROUGE
- [5] Anthony Loiseau thèse de doctorat 2006
- [6] David Le Strat. Université Paris-Est, 2012.
- [7] Elodie CARSALADE, thèse de doctorat , 2009
- [8] G. L. McNaughton, C. L. Mortimer. In IRS; Physical Chemistry Series 2 (1975) 1-44.
- [9] BENKARA SALIMA thèse de doctorat, Université du 20 Août 1955 Skikda, 2014
- [10] AGGOUNE Med Salah ,magister , Université KASDI MERBAH-Ouargla, 2009
- [11] RADJA Imane ,thèse de doctorat, université de Mascara, 2016
- [12]. E. Bernstein, Thèse, 1990: Lyon I, France.
- [13] LAIB HANA, MAGISTER, 2009



***CHAPITRE III***

**Introduction**

La poly aniline (PANI) et leur dérivé ont une large gamme d'applications utiles en raison de Propriétés électroniques inhabituelles telles qu'une bonne conductivité électrique, faible potentiel d'ionisation et haute affinité électronique [1, 2]. Composites constitués de polymères conducteurs organiques et un ou plus de composants, qui peuvent être des métaux, des métalloïdes, des inorganiques et composés organiques / bio organiques, ainsi que des matériaux biologiques et des produits naturels, étaient préparés et caractérisés par de nombreux groupes de recherche [3].

Au cours des dernières années, les développements de matériaux hybrides inorganiques - organiques à l'échelle nanométrique ont reçu une attention particulière en raison d'une large gamme d'applications potentielles, le dopage d'oxydes inorganiques tels que TiO<sub>2</sub> [4-5], CdS [6], Silica [7, 8], MoS [9], CeO<sub>2</sub> [10], Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>[11], ZnO [12, 13], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [14]. MoO<sub>3</sub> [15] et MnO<sub>2</sub> [16]. Ces hybrides polymères / inorganiques présentent de nombreux nouveaux caractères, tels que les propriétés électriques, optiques, catalytiques et mécaniques que le matériau unique n'a pas.

Le matériau du gel de silice a attiré beaucoup d'attention au cours des dernières décennies en raison de ses propriétés uniques, telles qu'une excellente réactivité magnétique, une distribution uniforme de la taille des pores, une surface élevée, une faible cytotoxicité, etc. [17, 18]. Pour cela, SiO<sub>2</sub> est un choix préférentiel pour séparer toutes les nanoparticules polymères du contact direct. Bien que la polymérisation de l'aniline et leur dérivé sur la surface de SiO<sub>2</sub> a été facilement réalisé pour obtenir le polymère / SiO<sub>2</sub>, on a rapporté l'encapsulation rare du SiO<sub>2</sub> sur le polymère en raison de leur interface non compatible pour le dépôt de SiO<sub>2</sub>. En outre, le revêtement total de SiO<sub>2</sub> sur polymère a limité l'application des noyaux car le matériau cible de chargement n'a pas d'espace effectif pour interagir avec le polymère [19].

Dans ce travail, nous étudions l'effet des additifs différentes quantités de nanoparticules de SiO<sub>2</sub> (0,5g, 1.5g et 2g) sur les propriétés des composites synthétisés chimiquement par oxydation in situ en utilisant du monomère disulfure de 2-aminophényle, de l'acide chlorhydrique comme dopant et persulfate d'ammonium comme oxydant. Les propriétés des nanocomposites ont été étudiées et comparées à celles du poly (2APhS) pur. Ils ont été caractérisés en utilisant différentes techniques: FTIR, UV, XRD, TEM et TGA, les conductivités électriques ont été mesurées en utilisant la méthode de sonde à quatre points. Le comportement électrochimique du poly (2APhS) séparé du SiO<sub>2</sub> a été analysé par voltamètre cyclique. Les conditions des produits synthétisés dans cette partie sont présentées dans le tableau suivant.

**Tableau III.1.** Conditions des réactions pour les synthèses des nanocomposites polymères/ SiO<sub>2</sub>

<b>condition produits</b>	<b>Température (°C)</b>	<b>Rapport molaire Oxydant :Monomère</b>	<b>Temps de Réaction (H)</b>	<b>Dopant</b>	<b>Masse du renfort (g)</b>
<b>PANI et poly (2APhS/SiO<sub>2</sub>)</b>	20	1:1	24	HCl	0,5
					1
					1,5
					2
<b>Poly (2APhS -co- Ani)/ SiO<sub>2</sub>)</b>	20	1:1	24	HCl	0,5
					1
					1,5
					2

### III.1.Caractérisation des nanocomposites polymère/ SiO<sub>2</sub>

#### III.1.1. Caractérisation des nanocomposites à base de poly(2-aminophényle disulfide)

##### III.1.1.1. Rendement massique

Les rendements totaux de ces synthèses sont présentés dans le tableau ci-après :

**Tableau III.2.** Rendement des réactions pour la synthèse des nanocomposites à base de poly(2-Aminophényle disulfide) avec le SiO<sub>2</sub>

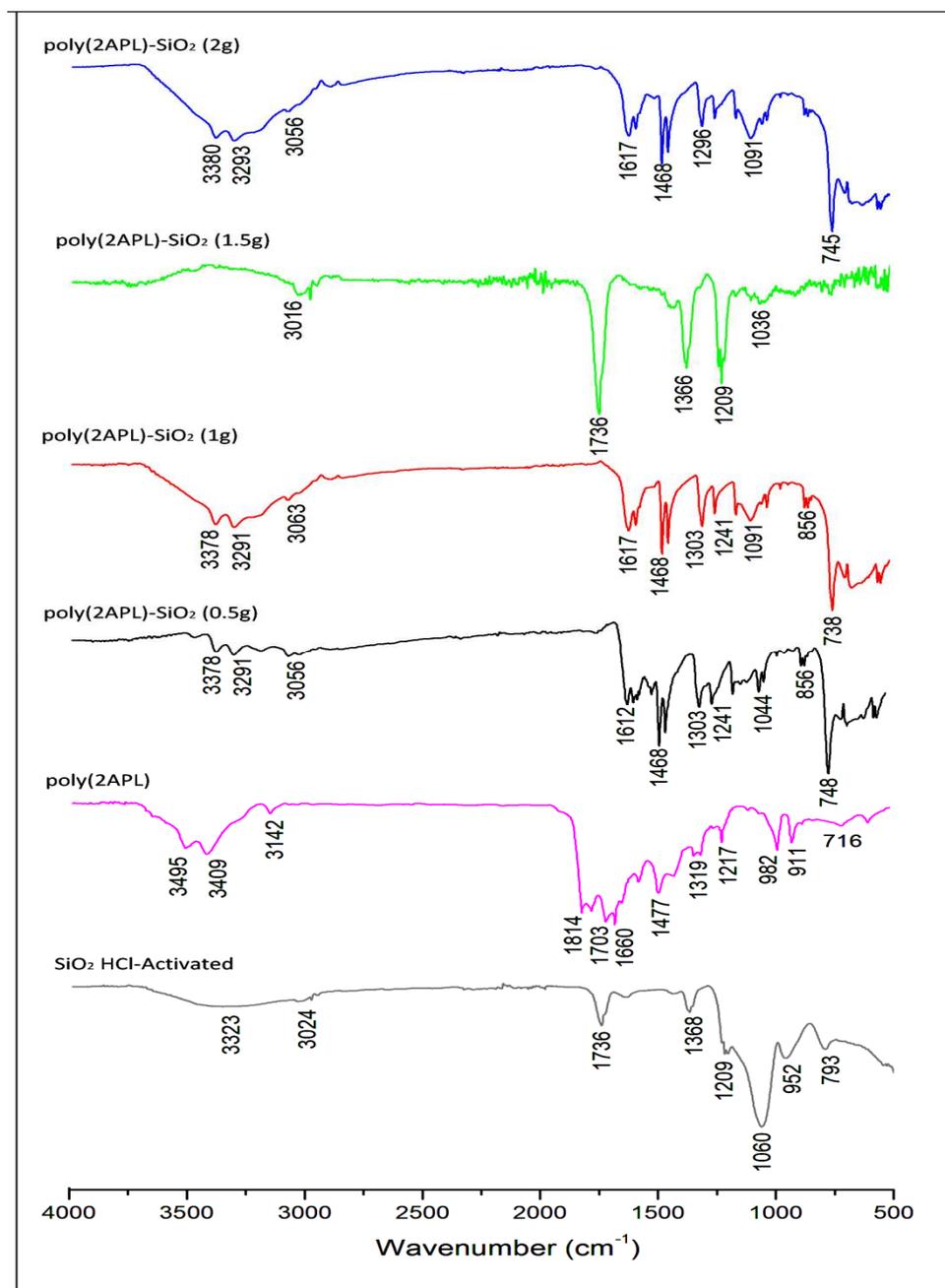
produits	<i>Poly (2APhS) / SiO<sub>2</sub> (0,5g)</i>	<i>Poly (2APhS) / SiO<sub>2</sub> (1g)</i>	<i>Poly (2APhS) / SiO<sub>2</sub> (1,5g)</i>	<i>Poly (2APhS) / SiO<sub>2</sub> (2g)</i>
Rendement(%)	82,18	89	90,14	92,59

Les nanocomposites synthétisés présentent des valeurs de rendement comprises entre 82,18 et 92,59 %, le rendement le plus faible est celle de Poly (2APhS) / SiO<sub>2</sub> (0,5g), où le rendement le plus élevé correspond aux produits pour lesquelles on utilise 2g de SiO<sub>2</sub>.

Ces résultats montrent que la quantité du renfort jouent un rôle important dans la préparation des composites.

##### III.1.1.2. Caractérisations par Spectroscopie IR

Les spectres FTIR des quatre échantillons de poly (2APhS) / SiO<sub>2</sub> (avec différentes quantités de SiO<sub>2</sub>: 0,5 g, 1,5 g et 2 g) et leur nanoparticule de SiO<sub>2</sub> sont présentés sur la figure III.1 et leurs principaux pics d'absorption sont attribués dans le tableau III.3.



**Figure III.1.** Spectres d'absorption FT-IR de poly (2APhS) / SiO<sub>2</sub> (avec différentes quantités de SiO<sub>2</sub>: 0,5g, 1,5g et 2g) et leur nanoparticule SiO<sub>2</sub>.

Dans les nanoparticules de SiO<sub>2</sub>, on peut voir des bandes d'absorption résultant d'une vibration asymétrique de Si-O ( $1061\text{cm}^{-1}$ ), vibration asymétrique de Si-OH ( $951\text{cm}^{-1}$ ) et vibration symétrique de Si-O ( $786\text{cm}^{-1}$ ). Après avoir revêtu ces particules avec du poly (2APhS), l'intensité des pics Si-O-Si et Si-OH a été considérablement réduite. Cela indique la présence de polymère dans des nanoparticules de silice.

Les bandes vibrationnelles de l'anneau aromatique ( $1703$ ,  $1660$  et  $1477\text{cm}^{-1}$ ) sont présentes dans les poly (2APhS) pur [20]. Ce mode a été déplacé vers un nombre d'onde inférieur et se superposait avec les modes vibrationnelles du cycle aromatique dans la même région avec l'apparence de la bande à ( $1610$ ,  $1468$  et  $1449\text{cm}^{-1}$ ), ce qui suggère que la présence de nanoparticules de SiO<sub>2</sub> favorise une plus grande interaction entre les poly (2APhS) et la nano poudre SiO<sub>2</sub>. En outre, la comparaison entre les spectres de poly (2APhS) purs et poly (2APhS) / SiO<sub>2</sub> a indiqué que les groupes -NH sont impliqués dans la formation de complexations lorsque le mode passe de ( $3495$  et  $3409\text{cm}^{-1}$ ) à ( $3370$  et  $3299\text{cm}^{-1}$ ) à des vibrations d'étirage -NH et -NH<sub>2</sub>, respectivement; sur contact de poly (2APhS) avec de la surface SiO<sub>2</sub>.

**Tableau III.3.** Pics IR des nanocomposites poly (2APhS) / SiO<sub>2</sub> pour différentes quantités de SiO<sub>2</sub> (0,5g, 1,5g et 2g) et nanoparticules SiO<sub>2</sub>, poly (2APhS).

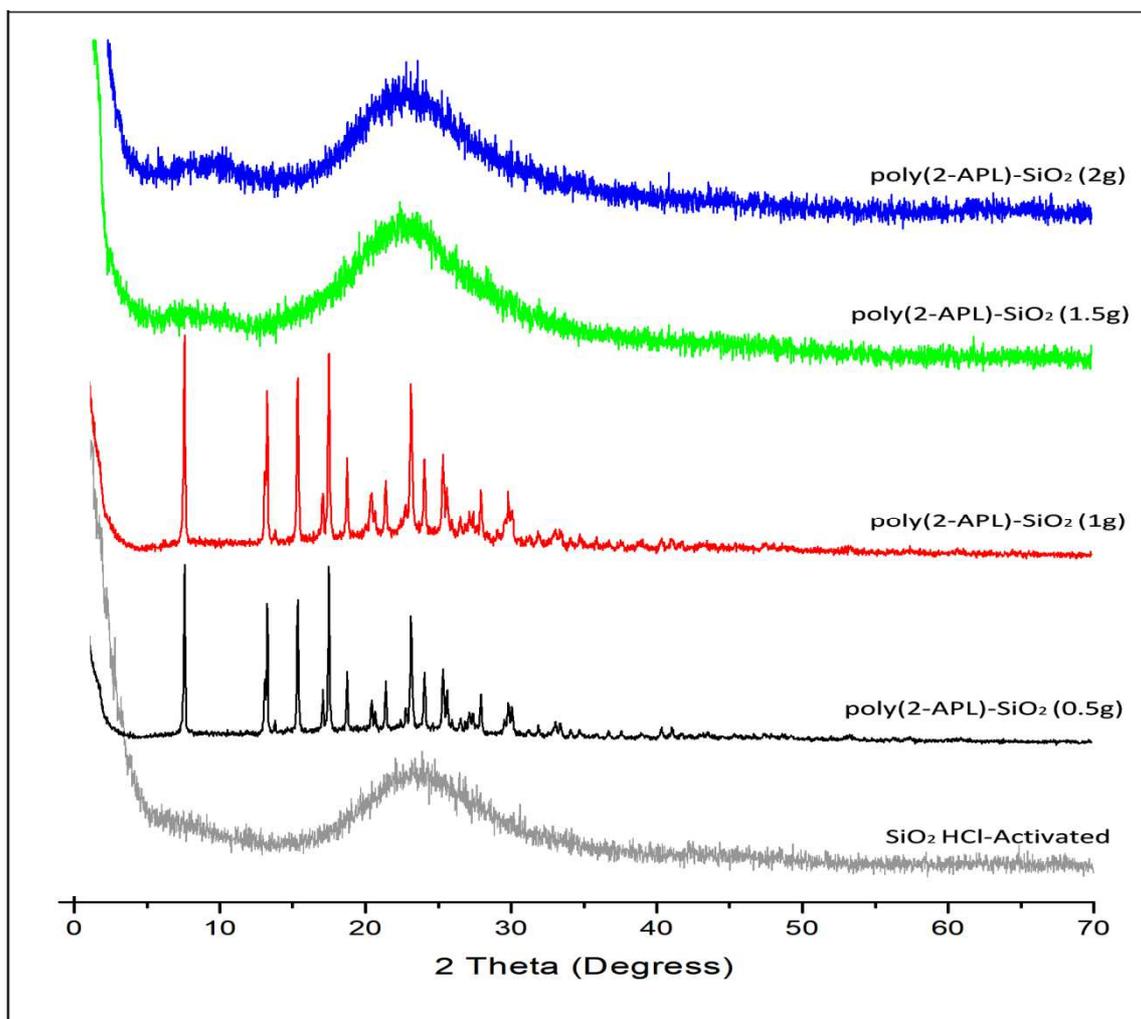
Attribution	SiO <sub>2</sub>	poly (2APhS)	poly (2APhS)/SiO <sub>2</sub> (0.5g)	poly (2APhS)/SiO <sub>2</sub> (1.5g)	poly (2APhS)/SiO <sub>2</sub> (2g)
Etirement C-H	//	1061	1022	1029	1029
Vibration d'élongation dans les cycles quinoïde	//	1660	1610	1617	1617
Vibration d'élongation dans les cycles benzéniques	//	1477	1486	1468	1469
B-N <sup>+</sup> H-B/Q=N <sup>+</sup> H-B	//	1109	1156	1156	1155
S-S disulfide	//	544	540	540	540
-C-N	//	1217	1249	1249	1241
vibrations d'étirage -NH	//	3492	3370	3370	3370
vibrations d'étirage -NH <sub>2</sub>	//	3409	3299	3299	3291
vibration asymétrique Si-O	1061	//	1091	1092	1044
vibration symétrique Si-O	786	//	745	745	745
Si-OH	951	//	948	948	948

### III.1.1.3. Diffraction des rayons X (DRX)

Les spectres DRX des nanoparticules SiO<sub>2</sub>, poly (2APhS) et les nanocomposites poly (2APhS) / SiO<sub>2</sub> avec différentes quantités de SiO<sub>2</sub>: (0,5g, 1,5g et 2g) sont comparés à la figure III.2 et au tableau III.3. Pour les nanoparticules de gel de silice qui ont été activés par HClO<sub>4</sub>, un seul pic large est observé à environ  $2\theta = 23,53^\circ$  qui est en accord avec le spectre DRX du SiO<sub>2</sub> cristallin pur [21, 22]. Le résultat indique que les nanoparticules SiO<sub>2</sub> possèdent une structure cristalline [22, 23]. Dans le cas où un poly

(2APhS) a été ajouté à 2 g de SiO<sub>2</sub>, la position et l'intensité du pic ont changé. Plus précisément, le pic DRX a été déplacé à environ  $2\theta = 22,45^\circ$ , ce qui donne la preuve que le SiO<sub>2</sub> ajouté pourrait interférer avec le poly (2APhS) résultant du changement de structure [30]. Dans ce cas, l'épaisseur de la quantité de polymère formée sur la surface de SiO<sub>2</sub> est très faible, ce qui entraîne la disparition des pics de polymères présumés par rapport au gel de silice.

Les résultats de l'analyse DRX ont montré que les nanocomposites (quantités de SiO<sub>2</sub>: 0,5g et 1,5g) étaient des complexes de poly (2APhS) et de SiO<sub>2</sub>. Les positions des deux ensembles de pics étaient généralement les mêmes, ces pics démontrant la structure cristalline du polymère; cependant, l'analyse DRX pour poly (2APhS) / SiO<sub>2</sub> (0,5g) a montré une intensité plus élevée des pics, ce qui démontre que l'apparition de la structure du polymère a changé après l'ajout de gel de silice entre 0,5g et 1,5 g.



**Figure III. 2.** Les spectres de diffraction DRX des nanoparticules de SiO<sub>2</sub>, poly (2APhS) et des nanocomposites poly (2APhS) / SiO<sub>2</sub> avec différentes quantités de SiO<sub>2</sub>: (0,5g, 1.5g et 2g).

#### III.1.1.4 Caractérisation de la conductivité électrique

La conductivité électrique de poly (2APhS), des nanoparticules de SiO<sub>2</sub> et des nanocomposites poly (2APhS) / SiO<sub>2</sub> avec différentes quantités (SiO<sub>2</sub>: 0.5g, 1.5g et 2g) sont comparées dans le Tableau III.4.

Matsuda et al. [25] ont observé que la conductivité du gel de silice augmente drastiquement avec l'activation par HClO<sub>4</sub>. La conductivité des gels de silice dopés avec de l'acide est d'environ  $7 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  à température ambiante, qui est d'environ trois

ordres de grandeur supérieure à celle du gel de silice sans HClO<sub>4</sub> ( $9 \times 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$ ), ces valeurs sont conformes à nos calculs.

Les valeurs de conductivité électrique mesurées pour les différents échantillons ont été calculées et sont listées dans le tableau III.4. Comme indiqué dans les résultats, la conductivité électrique a augmenté de  $7,3 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  pour la nanoparticule de SiO<sub>2</sub> à  $8,2 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  pour poly (2APhS) et  $5,8 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$  pour poly (2APhS) / SiO<sub>2</sub> (0,5g). Cela signifie que la conductivité électrique a augmenté de sept ordres de grandeur pour les quantités de nanocomposites (SiO<sub>2</sub>: 0.5g et 1.5g), alors qu'elle n'a augmenté que de 0.15 ordres de grandeur pour le poly (2APhS) / SiO<sub>2</sub> (2g). La conductivité électrique a augmenté en raison de la densité accrue et de la mobilité des porteurs de charge, tandis que la conductivité électrique a augmenté avec une diminution du taux de gel de silice.

**Tableau III.4.** Valeurs de conductivité électrique de poly (2APhS), nanoparticule SiO<sub>2</sub> et des nanocomposites poly (2APhS) / SiO<sub>2</sub> en quantités de SiO<sub>2</sub>: 0,5 g, 1,5 g et 2 g.

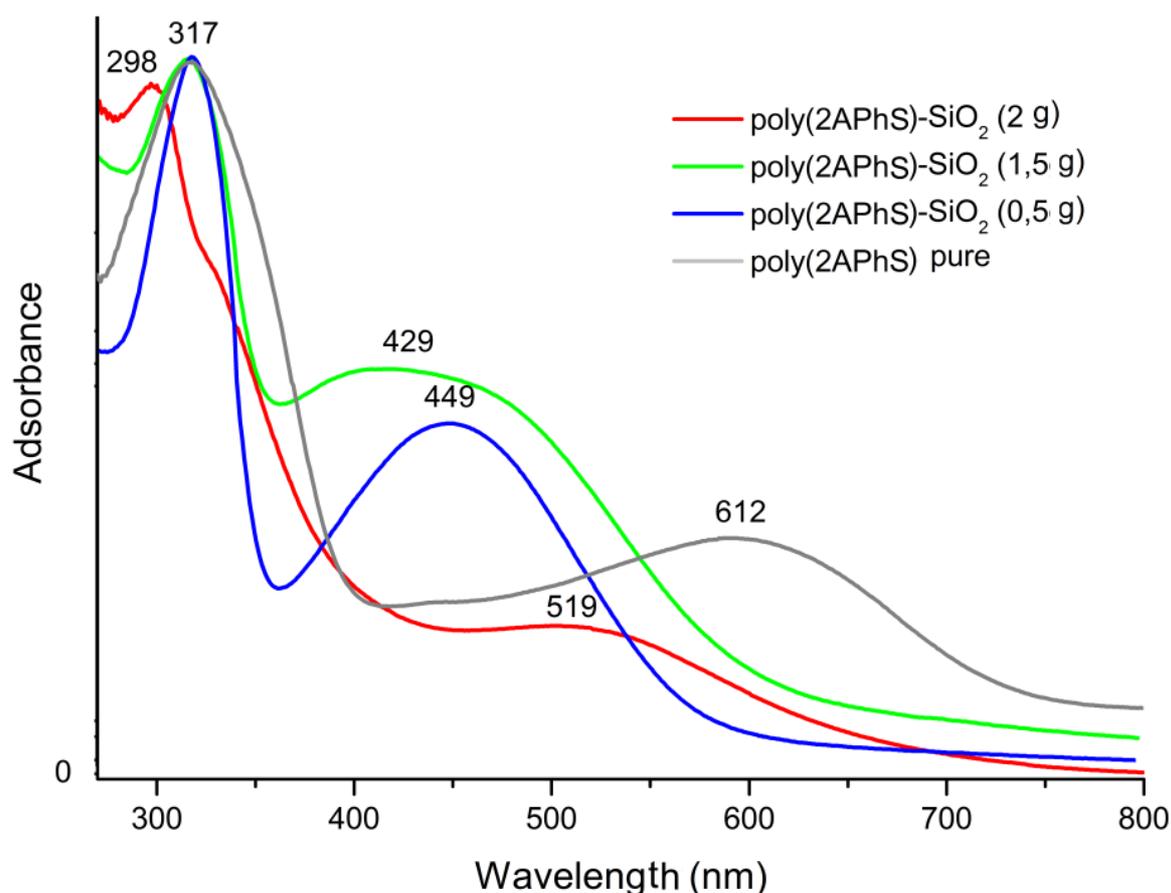
Échantillons	SiO <sub>2</sub>	poly (2APhS)	poly (2APhS)/ SiO <sub>2</sub> (0.5g)	poly (2APh/ SiO <sub>2</sub> (1.5g)	poly (2APhS)/ SiO <sub>2</sub> (2g)
Conductivité ( $\text{S.cm}^{-1}$ )	$7.3 \times 10^{-6}$	$8.2 \times 10^{-4}$	$5.8 \times 10^{-5}$	$5.4 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^{-6}$

### III.1.1.5. Analyse par spectroscopie UV-Vis

Les spectres d'absorption UV-vis représentatifs de poly (2APhS) et des nanocomposites avec différentes quantités de SiO<sub>2</sub>: (0,5g, 1.5g et 2g) sont représentés sur la figure III.3. Une comparaison de poly (2APhS) / SiO<sub>2</sub> (0.5g et 1.5 g) et poly (2APhS) sans nanoparticules de gel de silice ont mis en évidence les aspects suivants. Tout d'abord, le spectre de ces trois échantillons a montré des bandes similaires avec un maximum à  $\lambda = 317 \text{ nm}$  qui peuvent être attribuées à la transition  $\pi-\pi^*$  du système cyclique conjugué. En outre, l'apparition d'absorption pour le poly (2APhS) est à 612nm, ce qui résulte de la transition du benzène à la quinoïde; tandis que cette bande

dans le spectre poly (2APhS) / SiO<sub>2</sub> (quantités de SiO<sub>2</sub>: 0,5g et 1,5g) est respectivement de 429 et 449 nm [4, 13, 14, 26]. Ce déplacement relativement (183 nm et 163 nm) entre le spectre de polymère pur et des nanocomposites peut être attribué au degré d'interactions entre les chaînes entre le polymère et la nanoparticule.

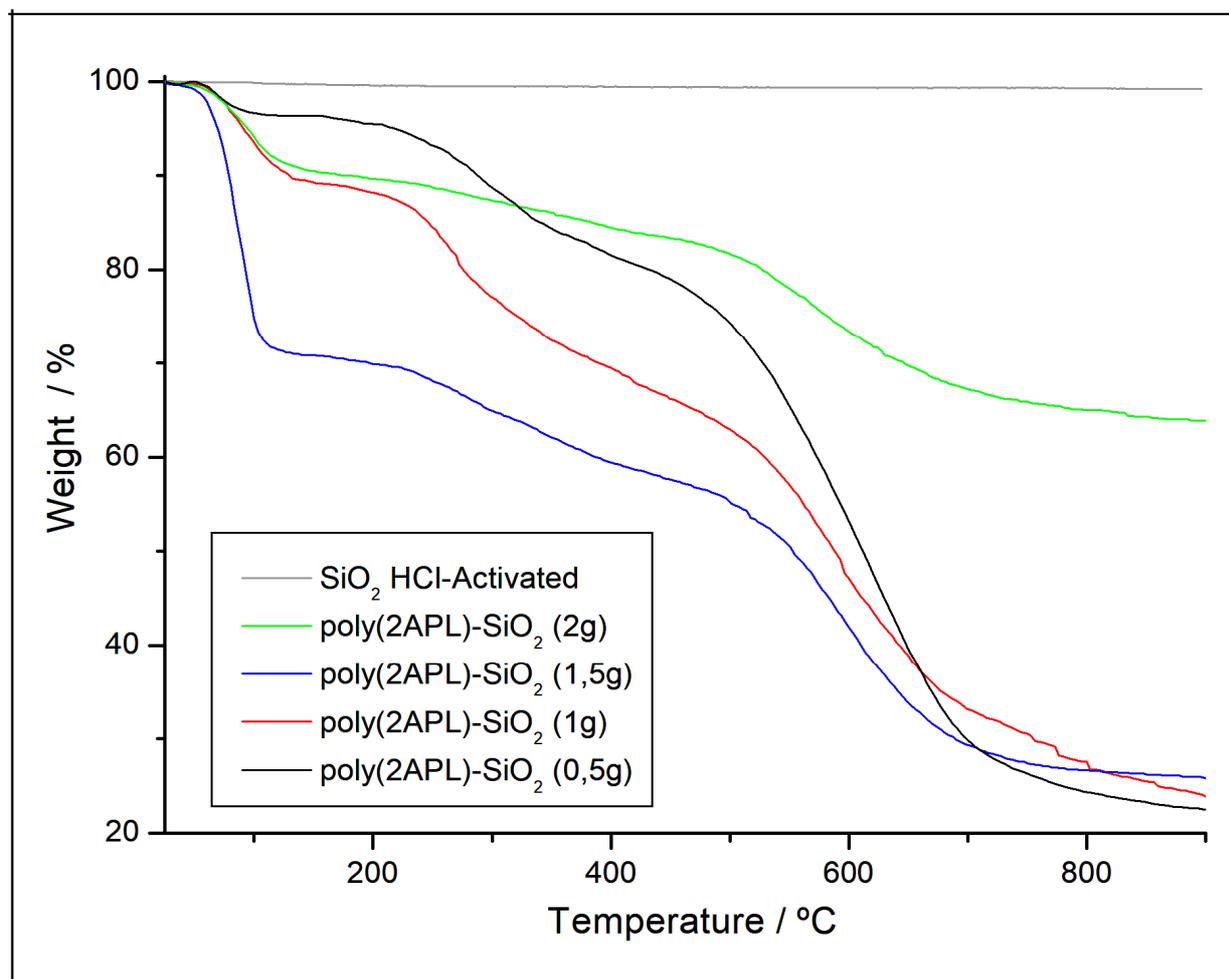
Une comparaison similaire peut être faite entre poly (2APhS) / SiO<sub>2</sub> (2g) et poly (2APhS). Ces deux échantillons présentent des maxima d'absorption à 317 et 298 nm, respectivement, et la longueur d'onde au bord d'absorption du premier est beaucoup plus longue que celle de ce dernier en raison de l'effet de complexation du transfert de charge. Le décalage rouge de l'absorption maximale et le début du polymère par rapport aux nanocomposites (quantité de SiO<sub>2</sub>: 2g) implique une longue longueur de conjugaison  $\pi$ . D'autre part, la deuxième bande d'échantillon (SiO<sub>2</sub>: 2g) a donné une bande d'absorption à 519 nm Elle est située entre les deux bandes caractéristiques des échantillons (SiO<sub>2</sub>: 0,5g et 1,5g) et du polymère pur, respectivement. Cette modulation du spectre d'absorption a indiqué un changement dans les propriétés électroniques, et la modulation résulte de la liaison entre la nanoparticule de SiO<sub>2</sub> et le squelette du polymère.



**Figure III. 3.** Spectres UV-vis de poly (2APhS) et nano composites avec différentes quantités de SiO<sub>2</sub>: (0.5g, 1.5g et 2g).

### III.1.5. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La figure III.4. montre les parcelles de courbes thermogravimétriques (ATG) des nanoparticules de SiO<sub>2</sub>, du poly (2APhS) pur et des trois poly (2APhS) / SiO<sub>2</sub> (avec une quantité différente de SiO<sub>2</sub>: 0,5g, 1,5g et 2g). Les matériaux ont été chauffés de 25 à 900° C sous un taux de chauffage constant de 10°C / min et dans l'atmosphère inerte d'azote gazeux (60 ml / min).



**Figure III.4.** ATG des nanoparticules SiO<sub>2</sub>, les poly (2APhS) / SiO<sub>2</sub> (différente quantité de SiO<sub>2</sub>: 0,5g, 1,5g et 2g) obtenus dans une atmosphère d'azote à une vitesse de chauffage de 10 °C / min.

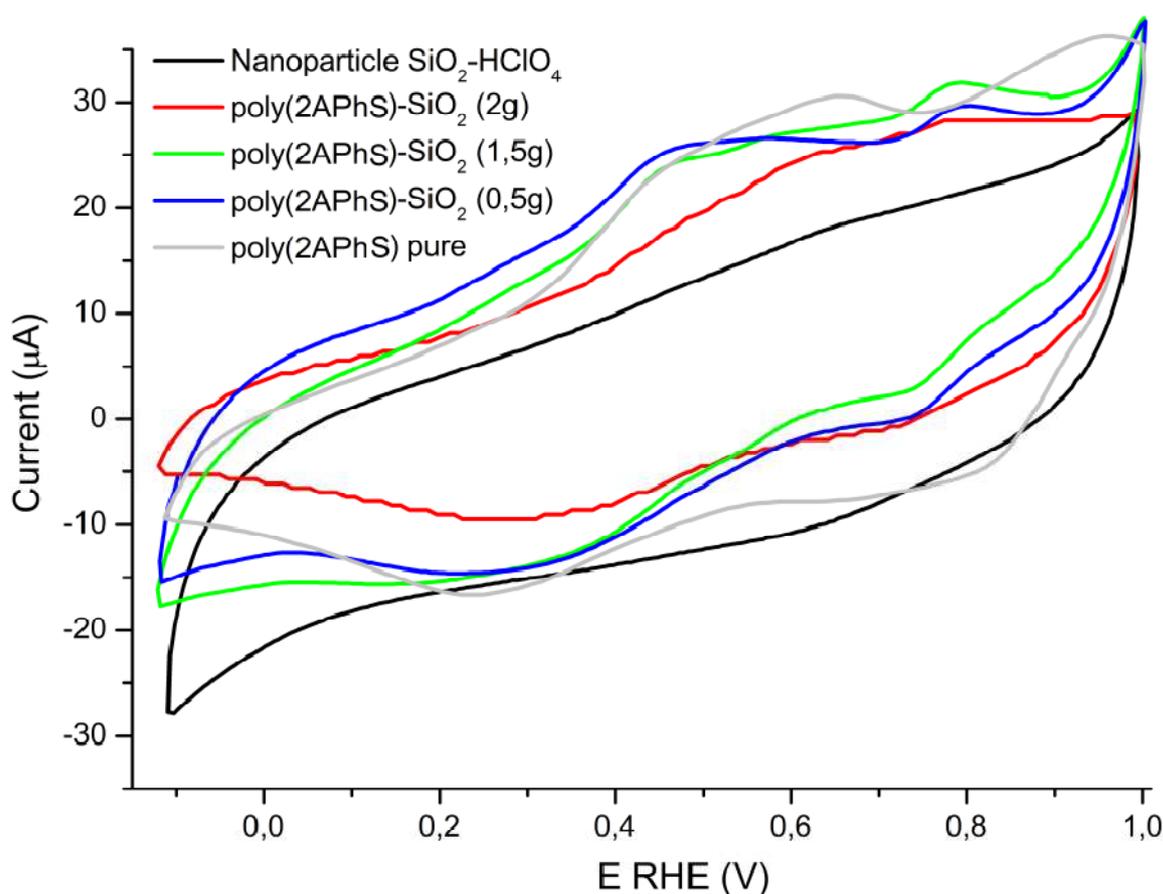
Le SiO<sub>2</sub> activé avec HClO<sub>4</sub> présente deux étapes distinctes de perte de masses. La première étape de la perte de masse d'environ 22% entre 25 et 150 °C est attribuée à la perte de molécules d'eau adsorbée. La deuxième étape se produit dans la plage de température de 150 à 900°C avec une perte de masse d'environ 7%. Cela peut être dû à la décomposition complète progressive des nanoparticules.

Poly (2APhS) révèlent trois pertes de masses différentes. La première perte de masses d'environ 5,88% est observée dans la plage de température de 25-220°C qui est attribuée à la libération de l'eau contenu. La deuxième perte de masse s'est produite entre 220-360°C (~ 19,46%) est principalement due à la décomposition des chaînes polymères, alors que la dernière perte de masse s'est produite entre 557 et 900°C (~ 24,98%) est due à la carbonisation de l'échantillon.

Dans le cas de trois échantillons de nano composites, la perte de masse se retrouve également à trois étapes différentes. Comme dans le cas du polymère pur, la première étape de la perte de masse entre 25 et 220 ° C est principalement due à la perte des molécules d'eau adsorbée. La perte de masse observée au deuxième stade entre 200 et 500 ° C est corroborée par la décomposition des chaînes polymères. La prochaine étape de la perte de masse s'est produite 500-900°C est attribuée à la carbonatation des matériaux. On a constaté que la perte globale de masse à 900 ° C était de 74,11% en masse, de 50,32% en masse, de 35,94% en masse et 12,67% en masse pour poly (2APhS) / SiO<sub>2</sub> (0,5g), poly (2APhS) / SiO<sub>2</sub> (1,5g) et poly (2APhS) / SiO<sub>2</sub> (2g), respectivement.

### ***III.1.6. Propriétés électrochimiques***

Le comportement électrochimique des nanoparticules de SiO<sub>2</sub>, du poly (2APhS) pur et des trois poly (2APhS) / SiO<sub>2</sub> (avec différente quantité de SiO<sub>2</sub>: 0,5g, 1,5g et 2g) dans une solution de HClO<sub>4</sub> 1M à une vitesse de balayage de 50 mV.s<sup>-1</sup> a été étudié (figure III.5).



**Figure III. 5.** Voltammogrammes cycliques enregistrés pour une électrode de carbone en graphite recouverte de: poly (2APhS) pur et les trois poly (2APhS) / SiO<sub>2</sub> (avec une différente quantité de SiO<sub>2</sub>: 0,5g, 1,5g et 2g) dans une solution HClO<sub>4</sub> 1M. Taux de balayage 50 mV.s<sup>-1</sup>.

On peut voir que le profil voltammétrique du poly (2APhS) pur présente une partie anodique du processus redox semble être divisé en trois pics, un pic moins intense est centré à 0,48V et les deux autres sont très clairs centrés à 0,68V et 0,95V. Au contraire, la branche cathodique du voltamogramme cyclique affiche à un pic unique, qui est centré à 0,83V et 0,31V.

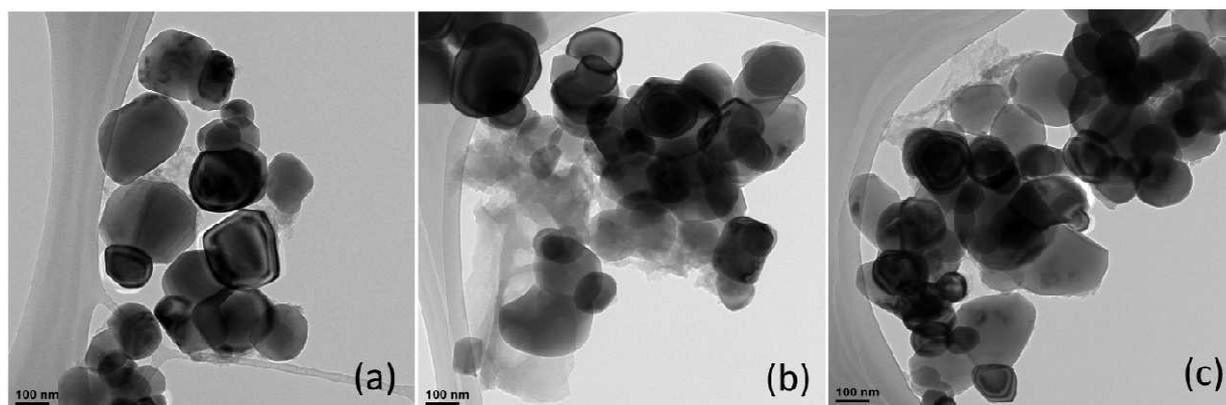
Dans le cas des nano composites (quantité de SiO<sub>2</sub>: 0,5g et 1,5g), deux processus redox se chevauchent. Le premier apparaît à 0,45 / 0,28V, ce qui entraîne une séparation

potentielle maximale ( $\Delta E_p$ ) proche de 170 mV; le second processus est observé à 0,79 / 0,073 V et donne une valeur  $\Delta E_p$  de 6 mV. Les deux ensembles de processus redox correspondent aux transformations de la leucoemeraldine à l'éméraldine et de l'éméraldine à la pernigraniline [27], respectivement; ainsi, nous notons également la disparition du troisième pic (moins intense de polymère pur) dans ces courbes de nano composites qui peuvent être attribuées aux défauts de la structure linéaire du polymère [28].

Notamment, le poly (2APhS) / SiO<sub>2</sub> (SiO<sub>2</sub>: 2g) a affiché différentes propriétés redox qui dépendaient des autres échantillons synthétisés. Par exemple, dans cet échantillon, la première paire de pics est passée de 0,45 / 0,28V à 0,61 / 0,32 V, et ce décalage a été attribué aux changements de structure polymère par des modifications conformationnelles et a changé son activité électrochimique.

### III.1.7. Microscopie électronique à transmission (TEM)

Les images TEM des nano composites poly (2APhS) / SiO<sub>2</sub> (avec différentes quantités de SiO<sub>2</sub>: 0,5g, 1,5g et 2g) sont représentées sur la figure III.6.

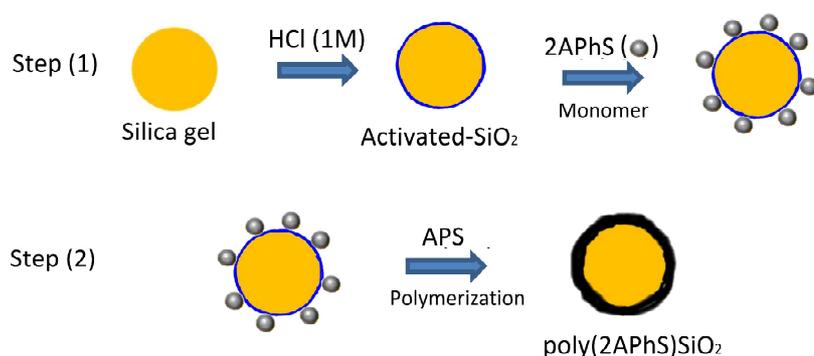


**Figure III.6.** Images MET des nano composites poly (2APhS) / SiO<sub>2</sub>: (a) SiO<sub>2</sub>: 0.5g, (b) SiO<sub>2</sub>: 1.5g et (c) SiO<sub>2</sub>: 2g.

Il semble de l'image que la forme des nanoparticules est quasi sphérique, le SiO<sub>2</sub> est piégé à l'intérieur de la matrice de polymère et la taille des échantillons est à peu près la même dans une plage de granulométrie comprise entre environ 70 et 120 nm dans poly (2APhS) / SiO<sub>2</sub> (SiO<sub>2</sub>: 0,5g et 1g) (à la figure III.6. (a) et (b), respectivement), de sorte qu'il n'y a pas d'agglomération de nanoparticules dans une matrice polymère. En outre, la distribution de nanoparticules SiO<sub>2</sub> dans la matrice poly (2APhS) est presque uniforme. On a observé que le nano composite synthétisé par 0,5 g de nanoparticules de SiO<sub>2</sub> présente de légères variations de morphologie. En se tournant vers le poly (2APhS) / SiO<sub>2</sub> (2g), il ressort clairement des images de la figure III.6. (c) que les particules sont généralement moins que ceux de (SiO<sub>2</sub>: 0,5g et 1g), à environ 50-100 nm.

### III.1.8. Mécanisme proposé de formation des nano composites (polymère/SiO<sub>2</sub>)

La procédure de polymérisation pour la préparation de composites poly (2APhS) / SiO<sub>2</sub> est représentée sur la figure III.7 [29]. Puisque la charge de surface de SiO<sub>2</sub> est positive dans des conditions acides, une quantité de Cl<sup>-</sup> est adsorbée à la surface des nanoparticules pour compenser les charges positives. Dans les mêmes conditions acides, les monomères; (2APhS) sont converties en ions cationiques d'anilinium. Cela conduit à des interactions électrostatiques entre les anions adsorbés et les ions cationiques d'anilinium.



**Figure III.7.** schéma représente la préparation de composites poly (2APhS) / SiO<sub>2</sub>

### III.1.2. Caractérisation des nano composites à base d'aniline

#### III.1.2.1. Rendement massique

Les rendements des réactions ont été évalués dans les conditions précédentes. Le tableau ci-dessous montre les valeurs de rendement de chaque composite hybride ; ces valeurs sont comprises entre 68,88% pour PANI/SiO<sub>2</sub> (0,5g) et 80% pour PANI/SiO<sub>2</sub> (2g).

**Tableau III.4.** Rendement des réactions pour la synthèse des nano composites à base de polyaniline avec différentes quantité de SiO<sub>2</sub>.

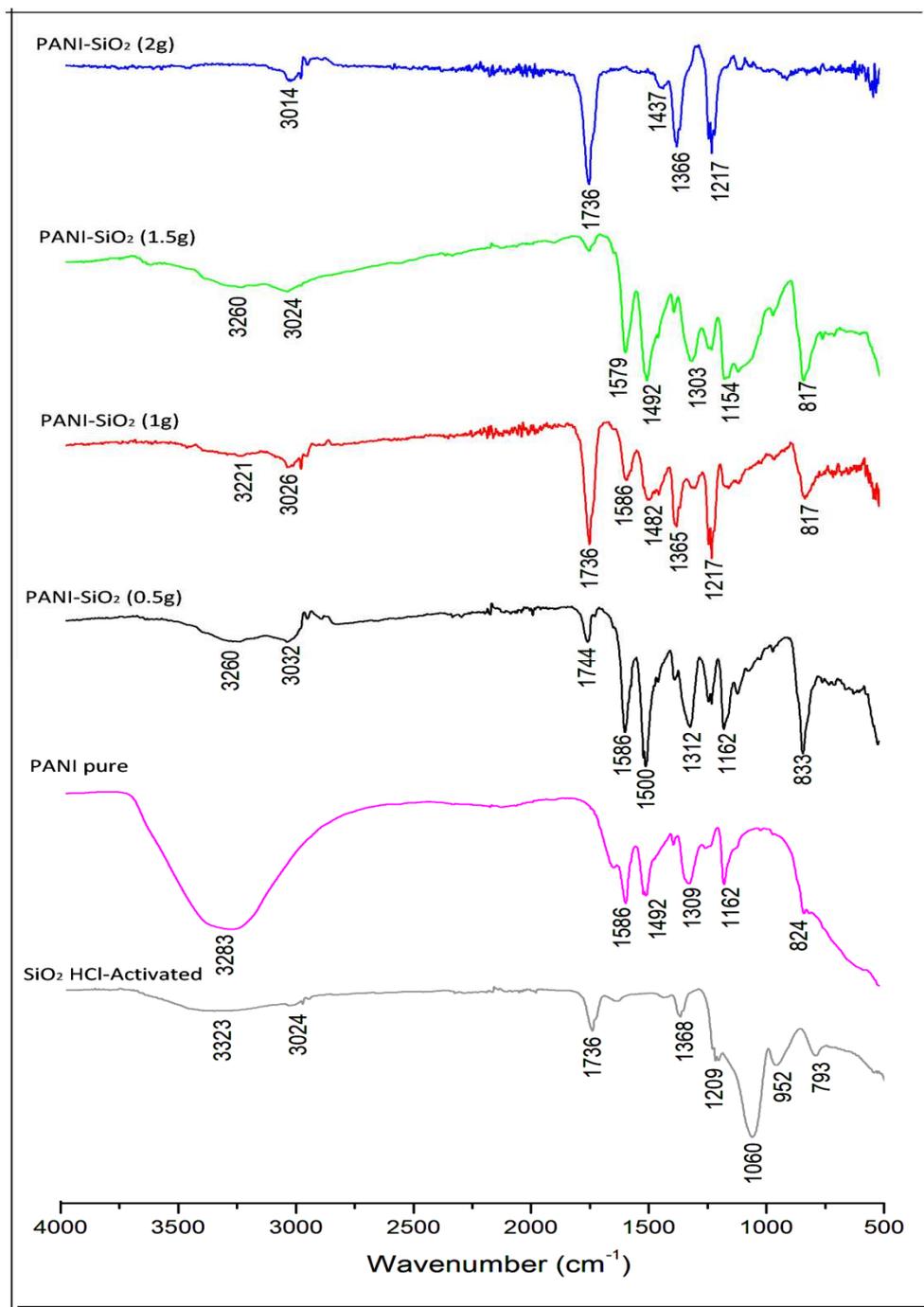
<i>Produits</i>	<i>Rendement(%)</i>
PANI/SiO <sub>2</sub> (0,5g)	68,88
PANI/SiO <sub>2</sub> (1g)	69
PANI/SiO <sub>2</sub> (1,5g)	79,47
PANI/SiO <sub>2</sub> (2g)	80

On constate une augmentation remarquable de rendement dans la synthèse des nanocomposites à base d'aniline et SiO<sub>2</sub> avec l'augmentation de la quantité de ce dernier.

#### III.1.2.2. Caractérisations par Spectroscopie IR

La caractérisation par la spectroscopie infrarouge est d'une importance major, elle permet de prédire les différents phénomènes qui ce produisent. Les analyses par IRTF ont été réalisées en premier lieu sur la silice activée par l'acide Chloridrique

SiO<sub>2</sub>-HCl. Après on a caractérisé PANI pur et les différents nano composites PANI/SiO<sub>2</sub> figure III.8.



**Figure III.8 :** Spectres FT-IR de PANI/ SiO<sub>2</sub> (avec différentes quantités de SiO<sub>2</sub>: 0,5g,1g 1,5g et 2g) et leur nanoparticule SiO<sub>2</sub>.

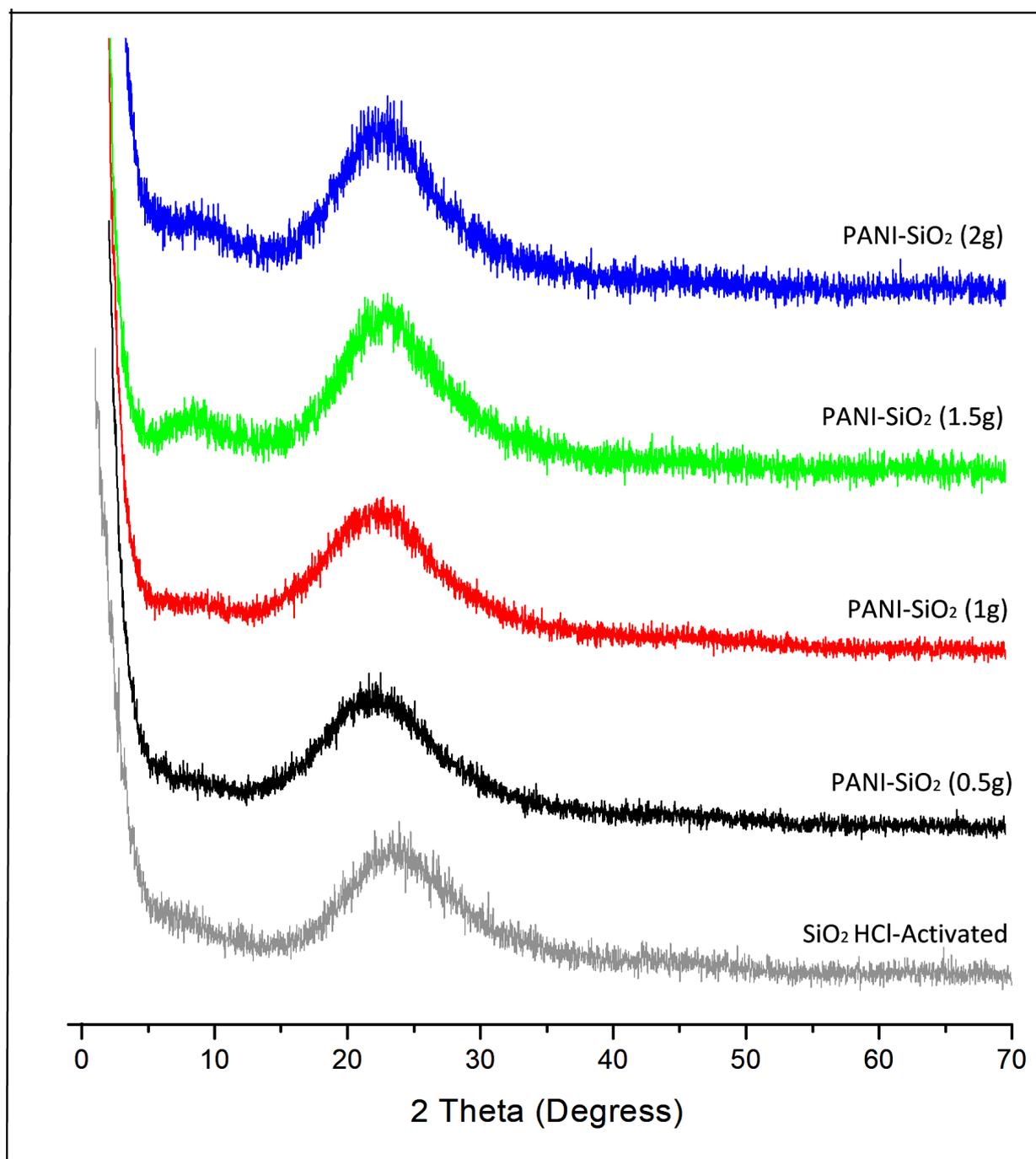
Dans les nanoparticules de SiO<sub>2</sub>, on peut voir des bandes d'absorption résultant d'une vibration asymétrique de Si-O ( $1061\text{cm}^{-1}$ ), vibration asymétrique de Si-OH ( $951\text{cm}^{-1}$ ) et vibration symétrique de Si-O ( $786\text{cm}^{-1}$ ). Le spectre FTIR de la poly aniline a présenté un mode d'étirage aromatique C-N à  $3283\text{ cm}^{-1}$  et groupement C-H à  $824\text{cm}^{-1}$  [30, 31]. La formation de la forme de sel d'émeraude de la poly aniline a été vérifiée par la présence de ses bandes caractéristiques. Les bandes à  $1586$  et  $1492\text{ cm}^{-1}$  ont été attribuées à l'anneau de quinoïde et à l'étirement du cycle de benzène respectivement.

La bande qui apparaissait à  $3283\text{ cm}^{-1}$  est attribué à l'étirement en N-H et c'est une caractéristique de forme sel d'émeraldine [32, 33,30]. La bande à  $1162\text{ cm}^{-1}$  était due à l'étirage C-N d'amine aromatique secondaire.

Les bandes d'absorption apparaissant dans le spectre de la poly aniline vierge à  $1586$  et  $1492\text{ cm}^{-1}$  se sont déplacées vers des nombres d'ondes plus grands dans les spectres des composites et leur absorption a diminué. Le déplacement des bandes d'absorption vers des nombres d'ondes plus grands indique l'interaction des chaînes de poly aniline avec SiO<sub>2</sub>. Ces interactions signifient la formation d'une structure composite et peuvent avoir un caractère électrostatique, une liaison hydrogène, un ion-dipôle et un dipôle-dipôle [32].

### *III.1.2.3. Caractérisation par diffraction des rayons X*

L'étude par DRX de SiO<sub>2</sub> et les différents nano composites PANI/ silice à différents quantité de la charge est illustré sur la figure III.9.



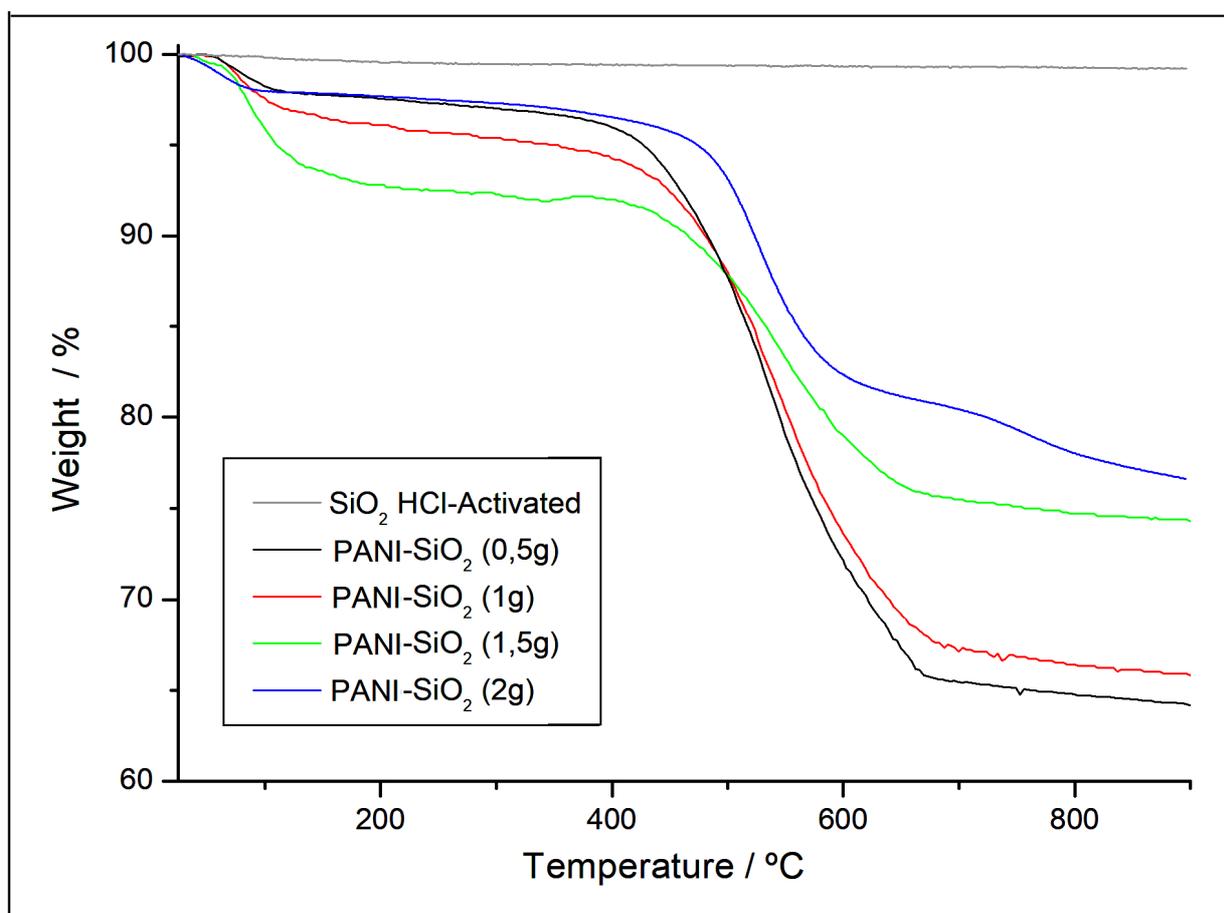
*Figure III.9.* : Spectres DRX de SiO<sub>2</sub> et des nano composites PANI/SiO<sub>2</sub> avec différentes masses de SiO<sub>2</sub> (0,5g, 1g, 1,5g et 2g).

Le diagramme DRX de SiO<sub>2</sub> montre un diagramme de diffraction large intense et caractéristique à  $2\theta = 22,24^\circ$  correspondant à la nature semi-cristalline des nanoparticules de silice [34]. Les graphiques DRX des nanocomposites PANI /SiO<sub>2</sub>

(0,5g, 1g, 1,5g et 2g) montrent le pic de réflexion à  $2\theta = 22.0^\circ$ , attribués aux pics caractéristiques de PANI [35]

#### III.1.2.4. Analyse thermo-gravimétrique (ATG)

La figure III .10. montre les thermogrammes ATG de SiO<sub>2</sub> utilisées dans cette étude et les nano composites PANI/ silice à différents quantité (0,5g, 1g, 1,5g, 2g)



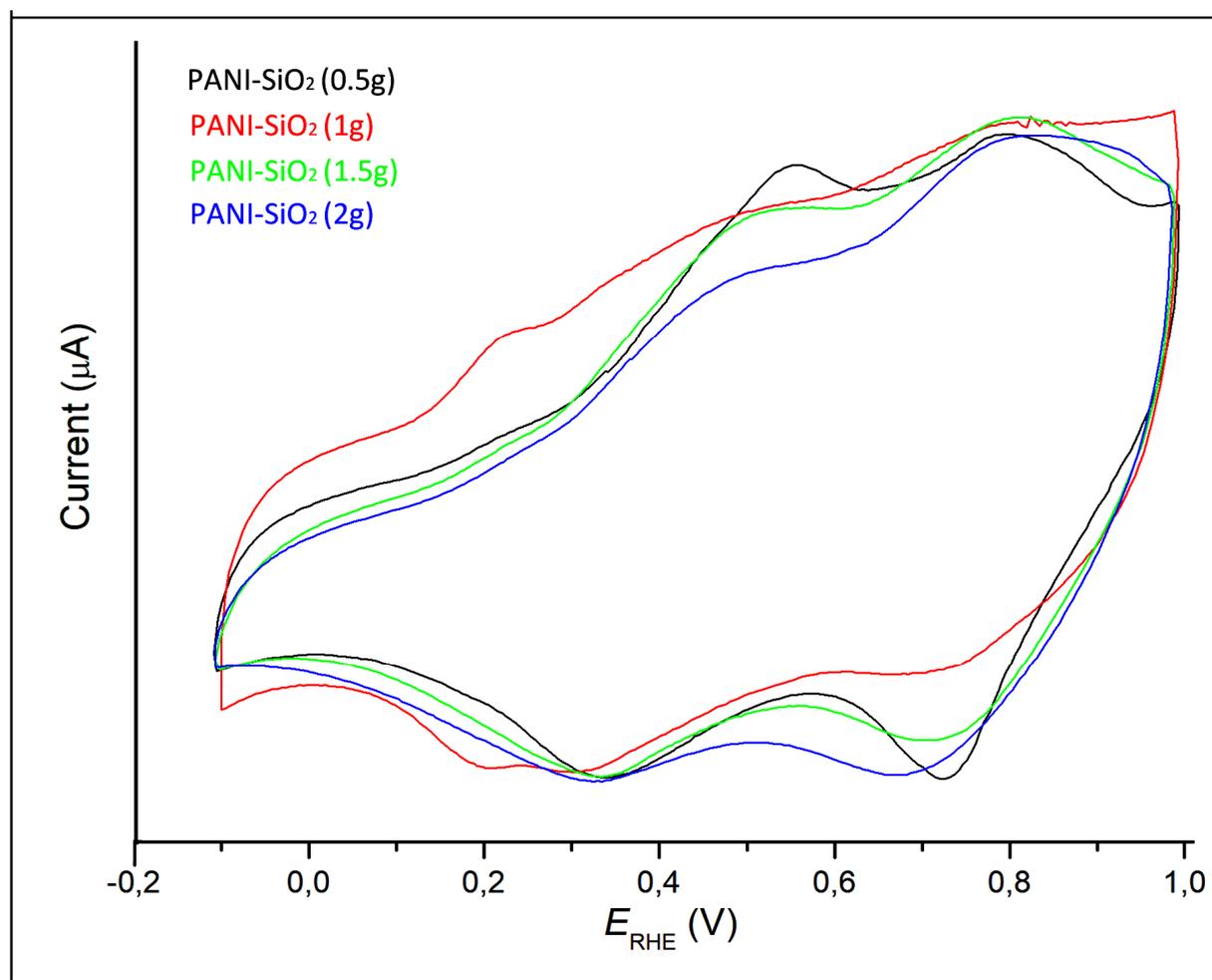
**Figure III.10.** ATG des nanoparticules SiO<sub>2</sub>, les nanocomposites PANI / SiO<sub>2</sub> (différente quantité de SiO<sub>2</sub>: 0,5g, 1g, 1,5g et 2g) obtenus dans une atmosphère d'azote à une vitesse de chauffage de 10 ° C / min.

Lorsque la poly aniline conducteur est mise à réagir avec un précurseur inorganique, la chaîne de poly aniline est dispersée dans l'Si stable Si structure de réseau grâce à l'interaction de liaison hydrogène, ce qui améliore la stabilité thermique des matériaux hybrides [20]. La principale raison de l'amélioration de la dégradation thermique est due à la présence du matériau de remplissage (SiO<sub>2</sub>) présent dans le composite. Des études ont expliqué que les particules de SiO<sub>2</sub> ont une excellente stabilité thermique tout au long de la gamme de température [35].

Les composites PANI / SiO<sub>2</sub> (différente quantité de SiO<sub>2</sub>: 0,5g, 1g, 1,5g et 2g) présente trois régions de température de processus de perte de masse. La première perte de masse est observée à partir de 25°C à 250°C qui est attribuée à la perte des molécules d'eau, et la deuxième trouvée à partir 250°C à 500°C est attribué à la décomposition des chaînes polymères . La perte de masse observée à 500-900°C est attribuée à la carbonatation des matériaux.

#### ***III.1.2.5. Propriétés électrochimiques***

Les voltammogrammes cycliques des nano composites PANI/SiO<sub>2</sub> (0,5g ,1g, 1,5g ,2g) sont illustrés dans la figure III.11.



**Figure.III.11.** Réponses électrochimiques des nano composites PANI / SiO<sub>2</sub> (avec une différente quantité de SiO<sub>2</sub>: 0,5g, 1g, 1,5g et 2g) dans une solution HClO<sub>4</sub> 1M. Taux de balayage 50 mV.s<sup>-1</sup>.

La réponse électrochimique des ces nano composites est illustrée dans le tableau.III.5. On constate deux processus redox pour chaque nano composite

**Tableau III.5.** Réponses électrochimiques des nano composites PANI / SiO<sub>2</sub> (avec une différente quantité de SiO<sub>2</sub>: 0,5g, 1g, 1,5g et 2g)

	$OX_1$	$Red_1$	$\Delta Ep_1$	$OX_2$	$Red_2$	$\Delta Ep_2$
<i>PANI / SiO<sub>2</sub> (0,5g)</i>	0,57	0,35	0,22	0,81	0,56	0,25
<i>PANI / SiO<sub>2</sub> (1g)</i>	0,24	0,2	0,04	0,78	0,75	0,03
<i>PANI / SiO<sub>2</sub> (1,5g)</i>	0,52	0,35	0,17	0,77	0,72	0,05
<i>PANI / SiO<sub>2</sub> (2g)</i>	0,54	0,33	0,21	0,79	0,68	0,11

### III.1.3. Caractérisation des nano composites à base de polyaniline et poly(2-aminophényle disulfide)

#### III.1. 3.1. Rendement massique

*Tableau III.6. Rendement des réactions pour la synthèse des nano composites à base de polyaniline et poly( 2-aminophényle disulfide )avec différentes quantité de SiO<sub>2</sub>.*

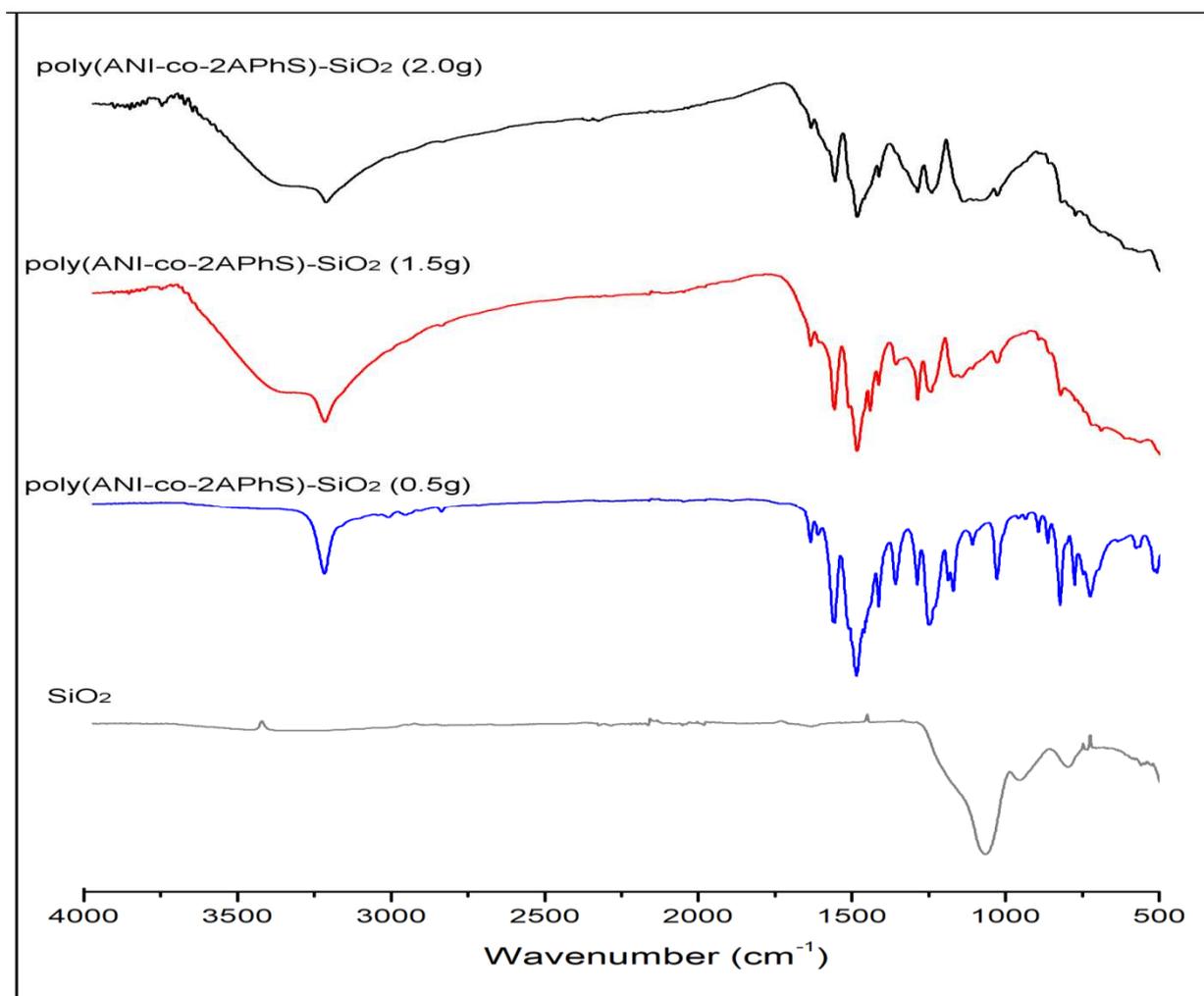
<i>Produits</i>	<i>Rendement(%)</i>
Poly (ANI-Co-2APhS)/SiO <sub>2</sub> (0,5g)	62,11
Poly (ANI-Co-2APhS)/SiO <sub>2</sub> (1,5g)	70,25
Poly (ANI-Co-2APhS)/SiO <sub>2</sub> (2g)	75,17

Les nanocomposites synthétisés présentent des valeurs de rendement comprises entre 62,11% et 75,17 %, le rendement le plus faible correspond au produit pour lesquelles on utilise 0,5 g de carbure de silicium et le plus important correspond au Poly (ANI-Co-2APhS)/SiO<sub>2</sub> (2g).

D'après ces résultats, la quantité de SiO<sub>2</sub> joue un rôle important dans la synthèse des nanocomposites.

### III.1.3.2. Caractérisations par Spectroscopie IR

Les spectres FTIR de la silice activé par l'acide Chloridrique SiO<sub>2</sub>-HCl, les différents nanocomposites Poly (ANI-Co-2APhS)/SiO<sub>2</sub> sont présenté dans la figure III.12.



**Figure III.12 :** Spectres FT-IR de Poly(ANI-co-2APhS/ SiO<sub>2</sub> (avec différentes quantités de SiO<sub>2</sub>: 0,5g, 1,5g et 2g)) et leur nanoparticule SiO<sub>2</sub>.

Le spectre FTIR de SiO<sub>2</sub> présente des pics à 1065 cm<sup>-1</sup>, 951cm<sup>-1</sup> et 786cm<sup>-1</sup>, essentiellement dus aux vibrations d'étirement des liaisons Si-O-Si, vibration asymétrique de Si-OH et vibration symétrique de Si-O respectivement.

Le spectre FTIR de Poly(ANI-co-2APhS)/ SiO<sub>2</sub> (avec différentes quantités de SiO<sub>2</sub>: 0,5g, 1,5g et 2g)) présente tous les pics caractéristiques de PANI et 2APhS par exemple un pic pour l'étirement -NH à 3215 cm<sup>-1</sup>, par conséquent, la présence de -NH group dans le copolymère à la place de NH<sub>2</sub> est confirmée [36]. Les cycles quinonoïde et benzénoïde se trouvent à 1568 et 1482cm<sup>-1</sup>, respectivement. La bande autour de 1170 cm<sup>-1</sup> est attribuée à B- (NH<sup>+</sup>)= Q structure qui est formée pendant le processus de protonation. La bandes à 831 cm<sup>-1</sup> peuvent être attribuées aux modes de flexion C-H en dehors-plan. Ces pics se trouvent légèrement décalés par rapport à celui de PANI et 2APhS pur. Une certaine interaction entre le copolymère et SiO<sub>2</sub> pourrait être une raison pour le déplacement de la FTIR pics du composite de copolymère [39]. Les positions des pics sont illustrés sur le tableau III.7.

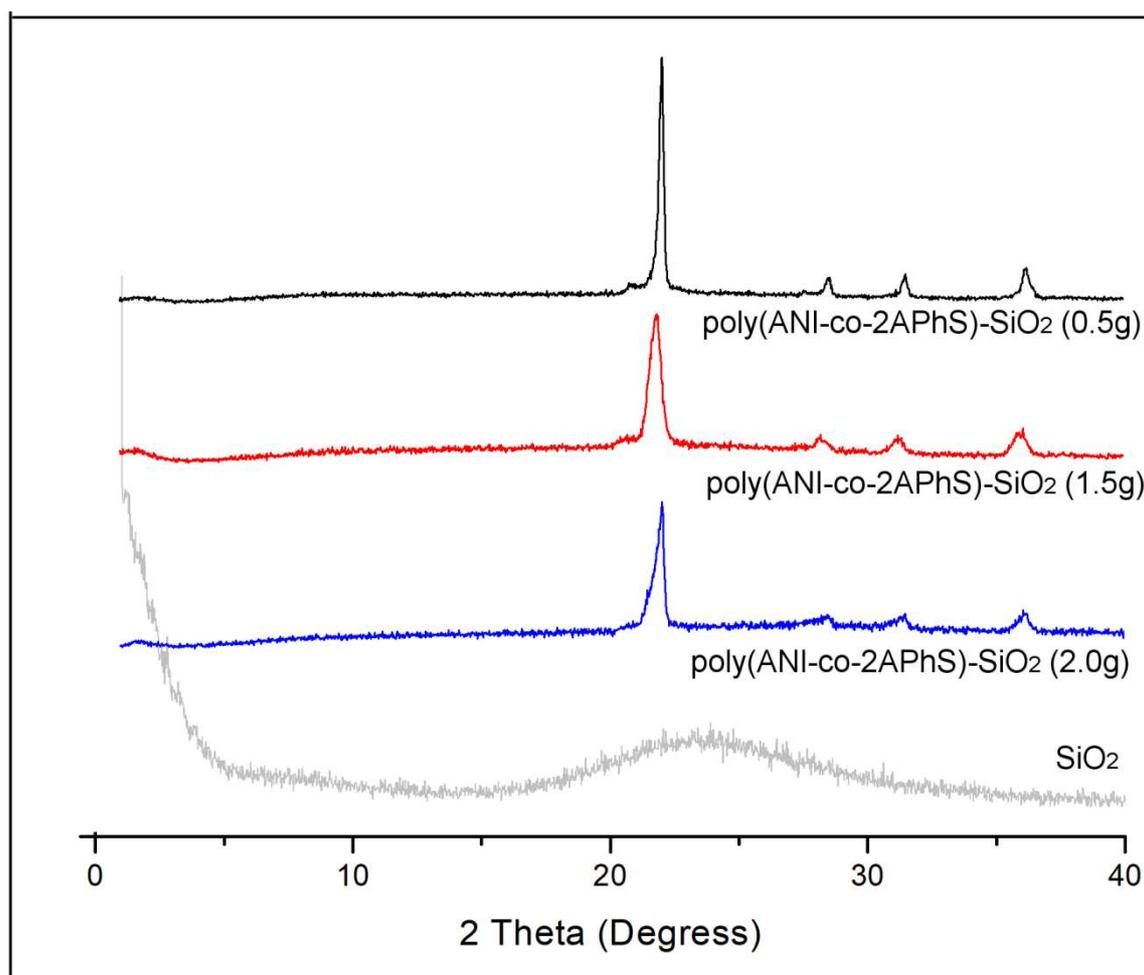
**Tableau III.7.** Les pics caractéristiques IR des : Poly(ANI-co-2APhS/ SiO<sub>2</sub> (avec différentes quantités de SiO<sub>2</sub>: 0,5g, 1,5g et 2g)) et leur nanoparticule SiO<sub>2</sub>

Attribution	SiO <sub>2</sub>	Poly(ANI-co-2APhS)/SiO <sub>2</sub> (0,5g)	Poly(ANI-co-2APhS)/SiO <sub>2</sub> (1,5g)	Poly(ANI-co-2APhS)/ SiO <sub>2</sub> (2g)
	Vibration d'étirage -NH <sub>2</sub>	//	3215	3215
Vibration d'élongation des cycles quinoides	//	1568	1568	1558
Vibration d'élongation des cycles benzoides	//	1482	1482	1482
B-N <sup>+</sup> H- B/Q=N <sup>+</sup> H-B	//	1170	1160	1151
-C-N	//	1246	1246	1246
Vibration C-H en dehors de plan	//	830	839	830
Vibration asymétrique Si-O	1065	1038	1019	1028
Vibration symétrique Si-O	781	//	//	725
Si-OH	951	//	//	//

### III.1.3.3. Caractérisation par diffraction des rayons X

D'après la figure III.13. qui montre les diffractogrammes de rayons X des hybrides Poly(ANI-co-2APhS/ SiO<sub>2</sub>) (avec différentes quantités de SiO<sub>2</sub>: 0,5g,1,5g et

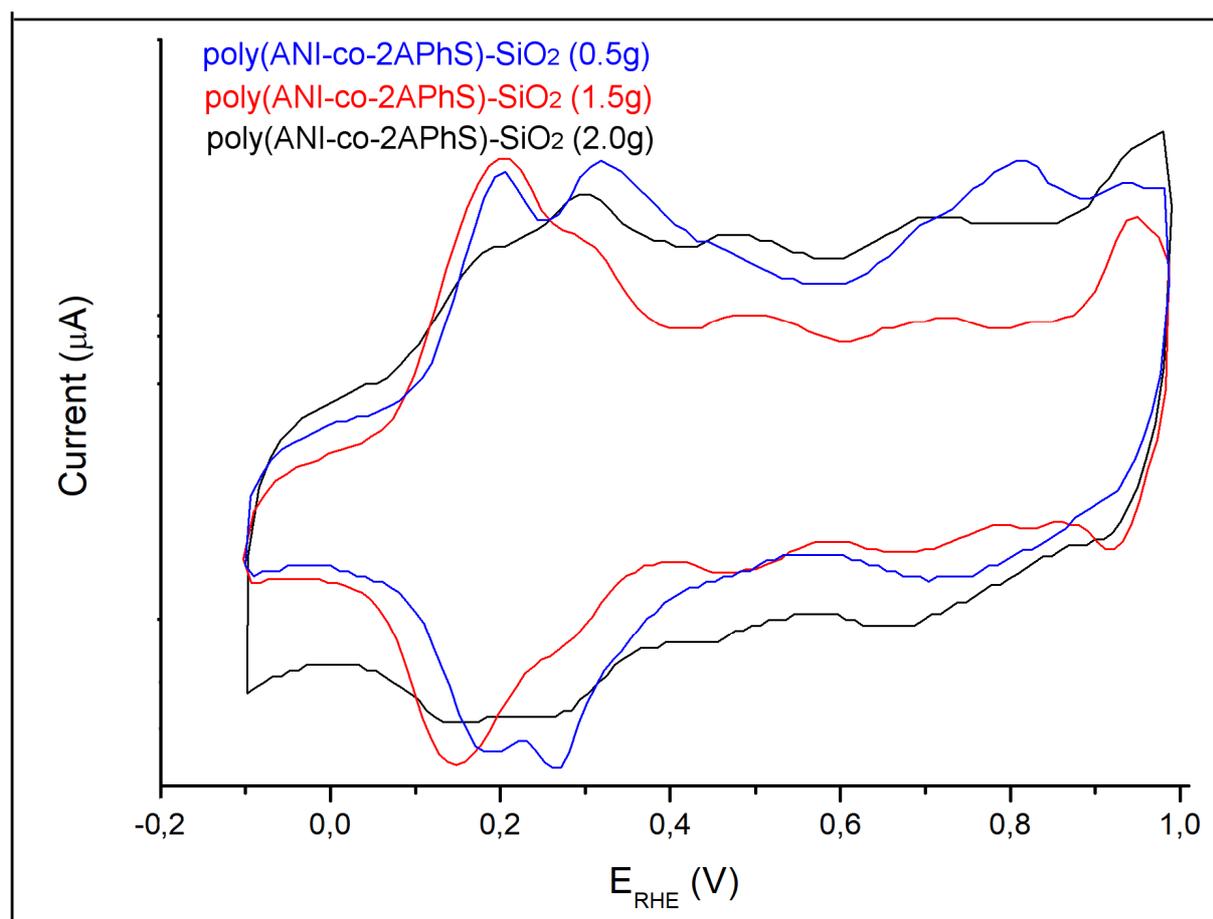
2g)) et leur nanoparticule SiO<sub>2</sub>. Pour les nanoparticules de gel de silice qui ont été activés, un seul pic large est observé à environ  $2\theta = 23,53^\circ$  qui est en accord avec le spectre DRX du SiO<sub>2</sub> cristallin pur. Le résultat indique que les nanoparticules SiO<sub>2</sub> possèdent une structure cristalline. Les régions cristallines dans les nano composites Poly(ANI-co-2APhS/ SiO<sub>2</sub> (avec différentes quantités de SiO<sub>2</sub>: 0,5g,1,5g et 2g)) sont montrées par la présence des pics relativement aigus  $2\theta = 22,28^\circ$  de  $28,31^\circ$  et  $36^\circ$  pour Poly(ANI-co-2APhS/ SiO<sub>2</sub>(0,5g et 1,5g) et  $2\theta = 22,28^\circ$  de  $31,59^\circ$  et  $36,34^\circ$  pour Poly(ANI-co-2APhS/ SiO<sub>2</sub>(2g), Les positions des deux ensembles de pics étaient généralement les mêmes, ces pics démontrant la structure cristalline du polymère. Les régions amorphes sont visibles par les larges pics de faible intensité.



**Figure III.13** : Spectres DRX de SiO<sub>2</sub>, des nano composites de Poly(ANI-co-2APhS/ SiO<sub>2</sub> (avec différentes quantités de SiO<sub>2</sub>: 0,5g,1,5g et 2g)).

### III.1.3.4. Propriétés électrochimiques

La figure suivante présente les voltammogrammes cycliques obtenus dans une solution HClO<sub>4</sub> (1M) utilisée comme électrolyte de Poly(ANI-co-2APhS/ SiO<sub>2</sub>) (avec différentes quantités de SiO<sub>2</sub>: 0,5g,1,5g et 2g)



**Figure III.14** : Réponses électrochimiques des nano composites Poly(ANI-co-2APhS/ SiO<sub>2</sub>) (avec différentes quantités de SiO<sub>2</sub>: 0,5g,1,5g et 2g)

Les nanocomposites Poly(ANI-co-2APhS/ SiO<sub>2</sub>) (avec différentes quantités de SiO<sub>2</sub>: 0,5g, 1,5g et 2g) présentent des pics de trois oxydations à 0,20v, 0,31v et 0,81v pour Poly(ANI-co-2APhS/ SiO<sub>2</sub>(0,5g)) et à 0,20v, 0,5v et 0,72v pour Poly(ANI-co-2APhS/ SiO<sub>2</sub>(1,5g)) et 0,29v, 0,48v et 0,7v pour Poly(ANI-co-2APhS/ SiO<sub>2</sub>(2g)) et un pic de réduction large autour de 0,27v dans le voltammogramme cyclique. Le pic de réduction peut être dû à celui du copolymère.

### Conclusions

Cette étude rapporte la synthèse des nano composites constitué d'un polymère conducteur (PANI et/ou poly (2APhS)) et une charge SiO<sub>2</sub> en utilisant une méthode de polymérisation "in situ". Ensuite on a étudié l'influence de la quantité du renfort sur les propriétés des nano composites (PANI et/ou poly (2APhS)) en gardant toujours les mêmes conditions opérationnels et en changeant les masses des nanoparticules de SiO<sub>2</sub> (SiO<sub>2</sub>: 0,5g ,1 g, 1,5 g et 2 g).

Les résultats de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, de la diffraction des rayons X et des spectroscopies UV-vis confirment qu'il existe une forte interaction entre poly (2APhS) et SiO<sub>2</sub>. Les techniques électrochimiques ont été utilisées pour caractériser les échantillons préparés, une bonne réponse électrochimique a été observée pour les nano composites; les processus redox observés indiquent que la polymérisation sur des nanoparticules de gel de silice produit des polymères électroactifs

D'après les résultats obtenus le 2APhS/SiO<sub>2</sub> présente un rendement très important par rapport aux les nano composites à matrice PANI.

Le comportement redox des nanocomposites Poly(ANI-co-2APhS/ SiO<sub>2</sub> (avec différentes quantités de SiO<sub>2</sub>: 0,5g,1,5g et 2g)) formés a été compris à partir d'études voltammétriques cycliques. La formation des nanocomposites Poly(ANI-co-2APhS/ SiO<sub>2</sub> (avec différentes quantités de SiO<sub>2</sub>: 0,5g,1,5g et 2g)) et les caractéristiques des groupes fonctionnels ont été confirmées par le spectre FTIR. Les études de DRX ont confirmé la formation de copolymères de taille nanométrique.

**Références bibliographiques**

- [1] S. Ameen, M.S. Akhtar, M. Song, H.S. Shin, Metal Oxide Nanomaterials, Conducting Polymers and Their Nanocomposites for Solar Energy, in: Arturo Morales-Acevedo (Ed.), InTech, 2013, pp. 203-259.
- [2] E. Ahlatcıoğlu Özerol, A. Çelik Bozdoğan, B. Filiz Şenkal, M. Okutan. The effect on the impedance characteristics of the metal oxides (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnO) doping into polyaniline. *Materials Science in Semiconductor Processing* 56 (2016) 357-361.
- [3] Gordana Cric-Marjanovic. Recent advances in polyaniline composites with metals, metalloids and nonmetals. *Synthetic Metals* 170 (2013) 31-56.
- [4] F. Chouli, I. Radja, E. Morallon, A. Benyoucef. A Novel Conducting Nanocomposite Obtained by p-Anisidine and Aniline With Titanium(IV) Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Electrochemical Properties. *Polymer Composites*. DOI 10.1002/pc.23837.
- [5] L. Shi, X. Wang, L. Lu, X. Yang, X. Wu, Preparation of TiO<sub>2</sub>/polyaniline nanocomposite from a lyotropic liquid crystalline solution, *Synthetic Metals* 159 (2009) 2525-2529.
- [6] W. Jia, E. Segal, D. Kornemandel, Y. Lamhot, M. Narkis, A. Siegmann, Polyaniline- DBSA/organophilic clay nanocomposites: synthesis and characterization, *Synthetic Metals* 128 (2002) 115-120.
- [7] Katarzyna Depa, Adam Strachota, Miroslav Šlouf, Jiří Brus, Věra Cimrová. Synthesis of conductive doubly filled poly(N-isopropylacrylamide)-polyaniline-SiO<sub>2</sub> hydrogels. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 244 (2017) 616-634.
- [8] Ying Dan Liu, Fei Fei Fang, Hyoung Jin Choi, Yongsok Seo. Fabrication of semiconducting polyaniline/nano-silica nanocomposite particles and their enhanced electrorheological and dielectric characteristics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 381 (2011) 17-22.
- [9] Gang Fu, Li Ma, Mengyu Gan, Xiuling Zhang, Meng Jin, Yao Lei, Peishu Yang, Maofa Yan. Fabrication of 3D Spongia-shaped polyaniline/MoS<sub>2</sub> nanospheres

composite assisted by polyvinylpyrrolidone (PVP) for high-performance supercapacitors. *Synthetic Metals*. 224 (2017) 36-45.

[10] J.S.M. da Silva, S.M. de Souza, G. Trovati, E.A. Sanches. Chloride salt of conducting polyaniline synthesized in the presence of CeO<sub>2</sub>: Structural analysis of the core-shell nanocomposite. *Journal of Molecular Structure*. 1127 (2017) 337-344.

[11] Yang Li, Huijie Zhao, Huitao Ban, Mujie Yang. Composites of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanosheets with polyaniline: Preparation, gas sensing properties and sensing mechanism. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 245 (2017) 34-43.

[12] Le Quan, Jianhua Sun, Shouli Bai, Ruixian Luo, Dianqing Li, Aifan Chen, Chung Chiun Liu. A flexible sensor based on polyaniline hybrid using ZnO as template and sensing properties to triethylamine at room temperature. *Applied Surface Science*. 399 (2017) 583-591.

[13] A. Bekhoukh, A. Zehhaf, A. Benyoucef, S. Bousalem, M. Belbachir. Nanoparticules Mass Effect of ZnO on the Properties of Poly(4-Chloroaniline)/Zinc Oxide Nanocomposites. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. DOI 10.1007/s10904-016-0433-4.

[14] S. Benykhlef, A. Bekhoukh, R. Berenguer, A. Benyoucef, E. Morallon. PANI-derived polymer/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites: Synthesis, characterization and electrochemical studies. *Colloid and Polymer Science*. DOI 10.1007/s00396-016-3955y.

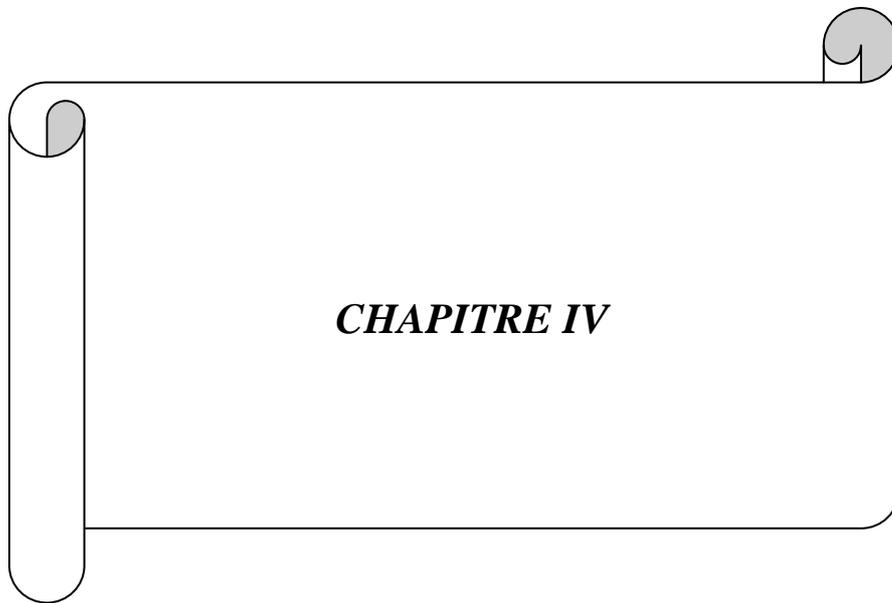
[15] S Dhanavela, E A K Nivethaaa, K Dhanapala, V.K. Guptab,c, V Narayanand and A Stephen. α- MoO<sub>3</sub>/Polyaniline composite for effective scavenging of Rhodamine B, Congo red and textile dye effluent *RSC Advances*. DOI: 10.1039/C6RA02576E20

[16] Aijuan Xie, Feng Tao, Chao Jiang, Wenliang Sun, Yanfang Li, Lina Hu, Xiang Du, Shiping Luo, Chao Yao. A coralliform-structured γ-MnO<sub>2</sub>/polyaniline nanocomposite for high-performance supercapacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 789 (2017) 29-37.

[18] I. Ursachi, A. Vasile, H. Chiriac, et al., Magnetic properties of magnetitenanoparticles coated with mesoporous silica by sonochemical method. *Materials Research Bulletin*. 46 (2011) 2468-2473.

- [19] Xiaoting Li, Xianchun Liu, Xiaoguang Qiao, and Shuangxi Xing. Confining the polymerization of aniline to generate yolk-shell polyaniline@SiO<sub>2</sub> nanostructure. *RSC Advances*. 00 (2013) 1-3.
- [20] F.R. Díaz, C.O. Sánchez, M.A. del Valle, L. Ugalde, L. Gargallo. Synthesis, characterization and electrical properties of poly[bis-(2-aminophenyl)disulfide] and poly[bis(2-aminophenyl)diselenide]. *Synthetic Metals*. 105 (1999) 161-169.
- [21] G. Zhang, Y. Xu, D. Xu, D. Wang, Y. Xue, W. Su, Pressure-induced crystallization of amorphous SiO<sub>2</sub> with silicon-hydroxy group and the quick synthesis of coesite under lower temperature. *High Pressure Research*. 28 (2008) 641-650
- [22] F. Liu, Q. Q. Ni, Y. Murakami, Preparation of magnetic polyvinyl alcohol composite nanofibers with homogenously dispersed nanoparticles and high water resistance. *Textile Research Journal*. 83 (2013) 510-518.
- [23] G. M. Wu, S. J. Lin, C. C. Yang. Preparation and characterization of PVA/PAA membranes for solid polymer electrolytes. *Journal of Membrane Science*. 275 (2006) 127–133.
- [24] C. Liu, Y.N. Wu, A. Yu, F. Li. Cooperative fabrication of ternary nanofibers with remarkable solvent and temperature resistance by electrospinning. *RSC Advances*. 4 (2014) 31400-31408.
- [25] A. Matsuda, H. Honjo, M. Tatsumisago, T. Minami. Electric double-layer capacitors using HClO<sub>4</sub>-doped silica gels as a solid electrolyte. *Solid State Ionics*. 113-115 (1998) 97-102.
- [26] I. Radja, H. Djelad, E. Morallon, A. Benyoucef. Characterization and electrochemical properties of conducting nanocomposites synthesized from p-anisidine and aniline with titanium carbide by chemical oxidative method. *Synthetic Metals*. 202 (2015) 25-32.
- [27] S. Cho, J.S. Lee, J. Jun, J. Jang. 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 (2014) 1955.

- [28] L. Zhang, Z. Shi, Q. Lang, J. Pan. Electrochemical synthesis of belt-like polyaniline network on p-phenylenediamine functionalized glassy carbon electrode and its use for the direct electrochemistry of horse heart cytochrome c. *Electrochimica Acta*. 55 (2010) 641- 647.
- [29] A.K. Zak, M.E. Abrishami, W.H. Majid, R. Abd Yousefi, S.M. Hosseini. Effects of annealing temperature on some structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by a modified sol-gel combustion method. *Ceramics International*.37 (2011) 393-398.
- [30] M. Trchov $\check{c}$ , J. Stejskal, *Pure and Applied Chemistry* 83 (2011) 1803–1817.
- [31] C.C. Buron, B. Lakard, A.F. Monnin, V. Moutarlier, S. Lakard, *Synthetic Metals* 161 (2011) 2162–2169.
- [32] G. Ciric-Marjanovic, V. Dondur, M. Milojevic, M. Mojovic, S. Mentus, A. Radulovic, Z. Vukovic, J. Stejskal, *Langmuir* 25 (2009)3122–3131.
- [33] G. Ciric-Marjanovic, L. Dragicevic, M. Milojevic, M. Mojovic, S. Mentus, B. Dojcinovic, B. Marjanovic, J. Stejskal, *Journal of Physical Chemistry B* 113 (2009) 7116–7127.
- [34] Y. Luo, et al., Electric field induced structural color changes of SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> core-shell colloidal suspensions, *J. Mater. Chem. C* 2 (11) (2014) 1990–1994.
- [35] M.R. Huang, et al., Oxidative copolymers of aniline with o-toluidine: their structure and thermal properties, *J. Appl. Polym. Sci.* 81 (8) (2001) 1838–1847.
- [36] A. Dan, P.K. Sengupta, *J. Appl. Polym. Sci.* 90 (2003) 2337.
- [37] Kumar, D., 2000. *Synthetic Metals* 114, 369.
- [38] Ding, L., Qin, Li, Zhou, D., Cui, H., Tang, R., Zhai, J., 2012. *Electrochimica Acta* 77, 302.
- [39] H.J. Choi, J.W. Kim, K. To, Electrorheological characteristics of semiconducting poly (aniline-co-o-ethoxyaniline) suspension, *Polymer* 40 (8) (1999) 2163–2166.



***CHAPITRE IV***

**Introduction**

Le carbure de silicium est le seul composé stable semi conducteur à grand gap (2,2-2,3 eV) [1]. Il n'a pas fait exception, bien qu'il dispose d'une combinaison de propriétés exceptionnelles très attrayante pour ces secteurs industriels. Il est en effet léger, possède un haut module d'Young, une très bonne tenue en température et aux chocs thermiques, une tolérance à l'oxydation et une résistance aux attaques chimiques, et il est peu neutrophage. Le SiC présente de plus des propriétés électroniques et optiques exploitées en micro-électroniques haute puissance.

Le carbure de silicium, grâce à ses propriétés exceptionnelles, s'est présenté comme un élément de choix et fait actuellement l'objet de nombreuses recherches [2, 3].

Dans ce chapitre nous avons procédé aux synthèses des nanocomposites en utilisant le carbure de silicium comme renfort. Les nanocomposites PANI et/ou poly(2APhS) /SiC (avec différentes quantités de SiC 0,5g, 1g, 1,5g et 2g) 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 la voltamétrie cyclique. L'intérêt de l'étude sur le système SiC /polymère sera discuté. Les conditions des produits synthétisés dans cette partie sont présentées dans le tableau suivant.

**Tableau IV.1.** Conditions des réactions pour les synthèses des composites polymère/SiC

<b>condition</b> <b>produits</b>	<b>Température</b> <b>(°C)</b>	<b>Rapport molaire</b> <b>Oxydant :Monomère</b>	<b>Temps de</b> <b>Réaction</b> <b>(H)</b>	<b>Dopant</b>	<b>Masse</b> <b>du</b> <b>renfort</b> <b>(g)</b>
<b>PANI et/ou</b> <b>poly(2APhS/SiC)</b>	ambient	1:1	24	HCl	0,5
					1
					1,5
					2
<b>Poly (2APhS -co-</b> <b>Ani)/ SiC)</b>	ambient	1:1	24	HCl	0,5
					1
					1,5
					2

**IV.1. CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES (POLYMERE/SiC)**

**IV.1.1. Caractérisation des nanocomposites à base de poly(2-aminophényle disulfide)**

**IV.1.1.1. Détermination du rendement massique**

Dans les conditions précédentes les rendements de réaction ont été évalués dans le tableau ci – dessous.

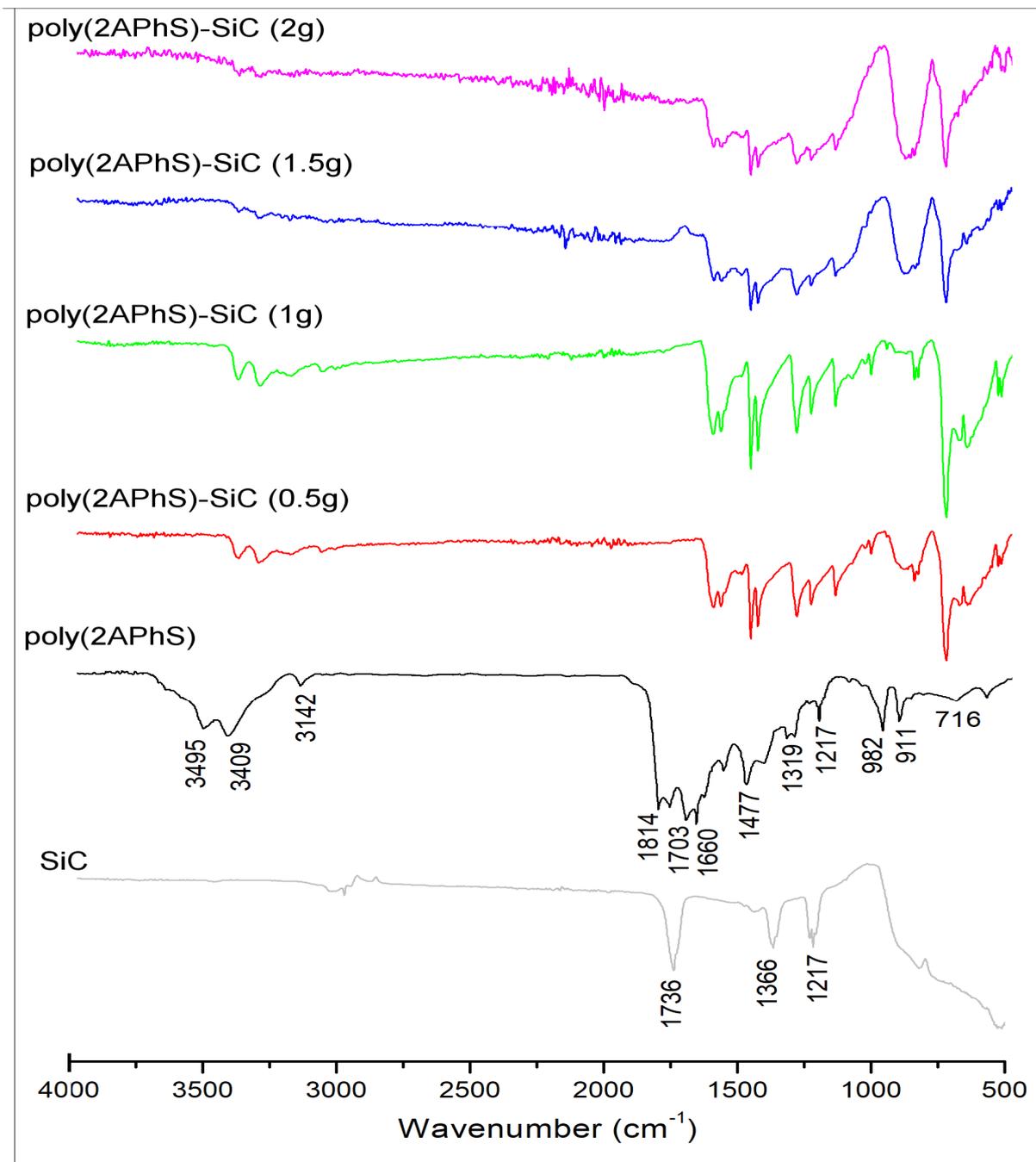
**Tableau IV.2.** Rendement des réactions pour la synthèse des nanocomposites à base de poly(2-Aminophényle disulfide) avec le SiC

<b>Produits</b>	<i>Poly (2APhS)/</i> <i>SiC (0,5g)</i>	<i>Poly (2APhS)/</i> <i>SiC (1g)</i>	<i>Poly (2APhS)/</i> <i>SiC (1,5g)</i>	<i>Poly (2APhS)/</i> <i>SiC (2g)</i>
<b>Rendement(%)</b>	98,27	100	89,78	84,56

Les rendements totaux de ces synthèses sont des valeurs comprises entre (84,56-100 %) où le rendement le plus important correspond au Poly (2APhS) / SiC (1g) , cependant le rendement le plus bas est celui de Poly(2APhS) / SiC (2g) .

#### ***IV.1.1.2. Caractérisations par Spectroscopie IR***

Les spectres FTIR des quatre échantillons de poly (2APhS) / SiC (avec différentes quantités de SiC: 0,5 g, 1g, 1,5 g et 2 g) et leur nanoparticule de SiC sont présentés sur la figure IV.1 et leurs principaux pics d'absorption sont attribués dans le tableau IV. 3.



**Figure IV.1.** Spectres d'absorption FT-IR de poly (2APhS) pur, poly (2APhS) / SiC (avec différentes quantités de SiC: 0,5g, 1g , 1,5g et 2g) et leur nanoparticule SiC.

La bande centrée à  $1217\text{ cm}^{-1}$  ainsi que celle située à  $1366\text{ cm}^{-1}$  sont respectivement associées aux vibrations « bending » et « rocking » de la liaison Si-C. Les autres bandes de cette figure sont peu discernables.

La bande localisée à  $1540\text{ cm}^{-1}$  dans la figure est également associée au SiC et traduit des vibrations harmoniques du SiC [4]. Sur les spectres de SiC une bande centrée autour de  $1713\text{ cm}^{-1}$ , qui peut être affectée à la fois à la vibration d'étirement des liaisons Si-O-C et Si-O-Si [5].

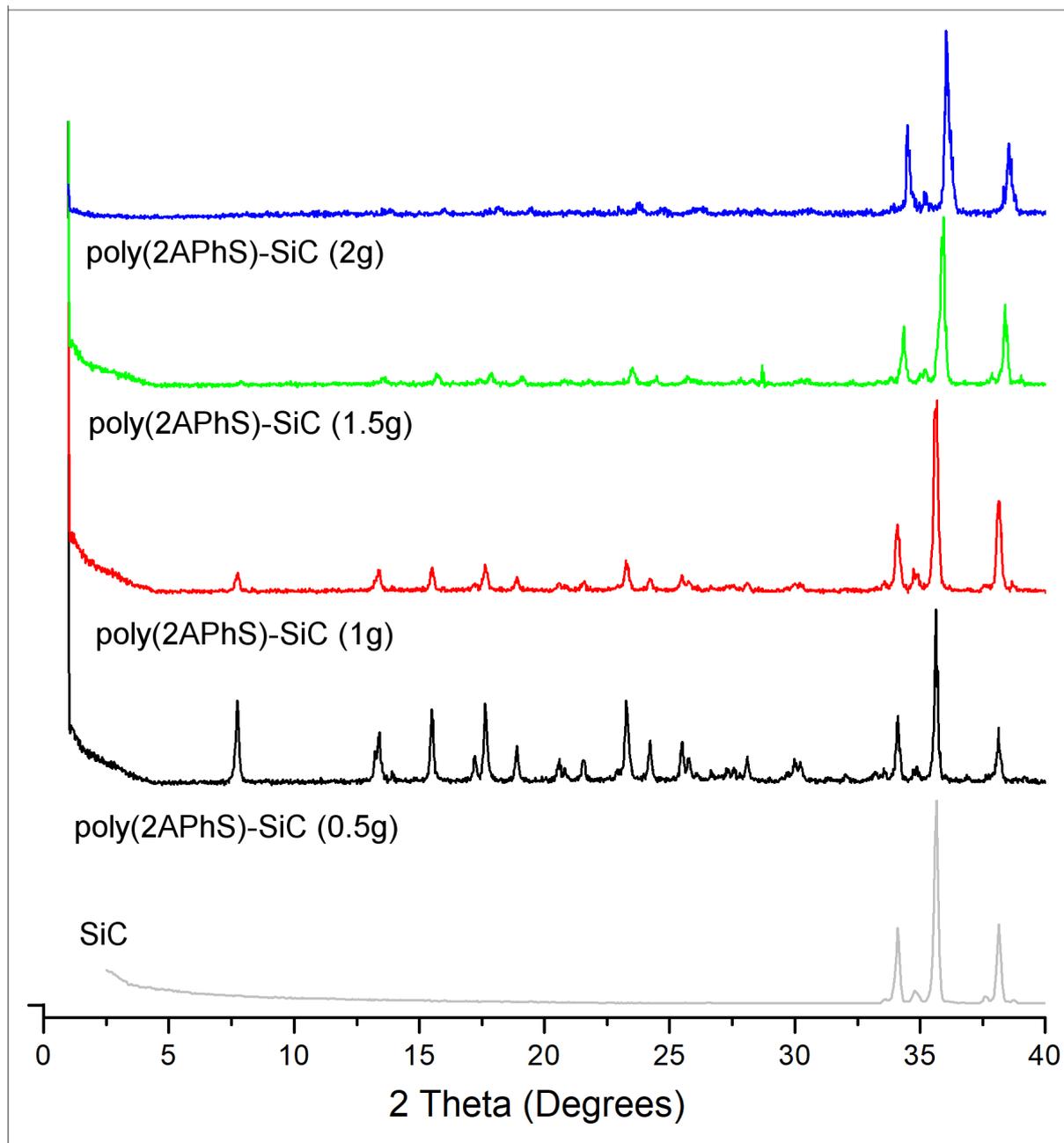
Les bandes vibrationnelles de l'anneau aromatique ( $1660$  et  $1477\text{cm}^{-1}$ ) sont présentes dans les poly (2APhS) pur [6].

**Tableau IV.3.** Les pics caractéristiques IR des : *poly(2APhS) / SiC* (avec différentes quantités de SiC: 0,5g,1g, 1,5g et 2g) et leur nanoparticule SiC.

Attribution	SiC	poly(2APhS)	poly(2APhS) /SiC(0.5g)	poly(2APhS) /SiC(1g)	poly(2APhS) /SiC(1.5g)	poly(2APhS) /SiC(2g)
<b>Étirement C-H</b>	//	1061	//	//	//	//
<b>Vibration d'élongation dans les cycles quinoïde</b>	//	1660	1609	1620	1609	1609
<b>Vibration d'élongation dans les cycles benzoides</b>	//	1477	1478	1478	1489	1489
<b>B-N<sup>+</sup>H- B/Q=N<sup>+</sup>H-B</b>	//	1109	1144	1144	//	//
<b>S-S disulfide</b>	//	544	537	537	537	525
<b>-C-N</b>	//	1217	1227	1299	1299	1227
<b>vibrations d'étirage -NH</b>	//	3492	3288	3288	3276	3288
<b>vibrations d'étirage -NH<sub>2</sub></b>	//	3409	3371	3371	3371	3371
<b>Si-C</b>	799	//	739	739	739	739

#### IV.1.1.3. Caractérisation par diffraction des rayons X

Les spectres DRX des nanoparticules SiC et les nanocomposites poly(2APhS) / SiC avec différentes quantités de SiC: (0,5g,1g, 1,5g et 2g) sont comparés à la figureIV.2



**Figure IV. 2.** Les spectres de diffraction DRX des nanoparticules de SiC et des nanocomposites poly (2APhS) / SiC avec différentes quantités de SiC: (0,5g, 1.5g et 2g).

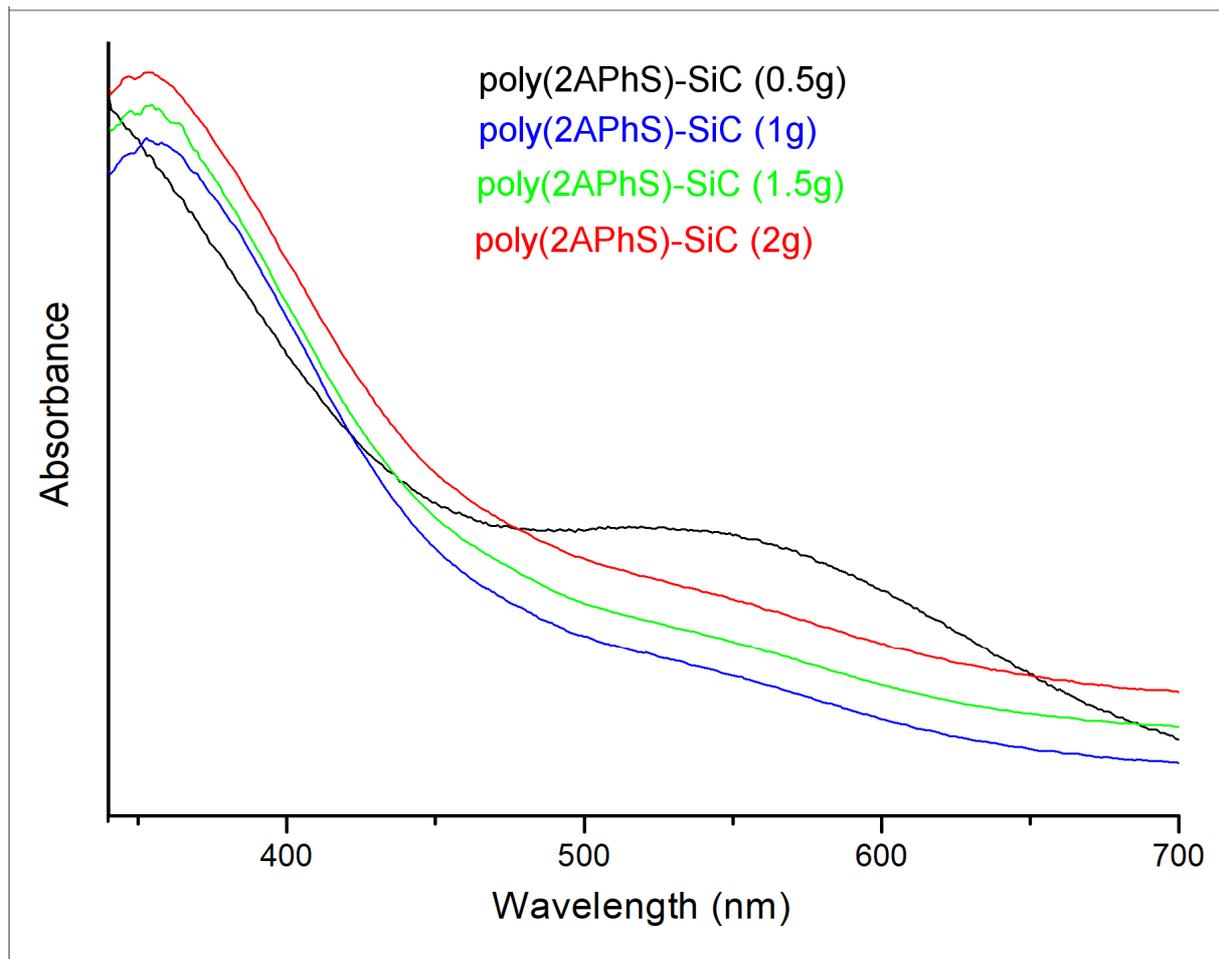
D'après les diagrammes de diffraction des rayons X des nanoparticules de SiC et des nanocomposites poly (2APhS) / SiC avec différentes quantités de SiC: (0,5g, 1.5g et 2g) les pics des composites sont similaires à ceux de SiC dans la gamme de 34,1°, 35,82° et 37,87°. Les pics de diffraction de poly (2APhS) dans les nanocomposites

s'affaiblissent et les pics caractéristiques de SiC semblent être plus marqués, ce qui prouve qu'il existe une interaction entre poly (2APhS) et les nanoparticules de SiC. De toute évidence, les nanoparticules de SiC ont un grand impact sur les modèles DRX des nanocomposites poly (2APhS) / SiC. La raison probable est que SiC diminue le degré de dopage de poly (2APhS), qui entrave la cristallisation de poly (2APhS) et détruit la cristallisation intrinsèque de SiC [7].

#### IV.1.1.4. Analyse par spectroscopie UV-Vis

Les spectres d'absorption UV-vis représentatifs des nanocomposites de poly (2APhS) avec différentes quantités de SiC: (0,5g, 1g, 1.5g et 2g) sont représentés sur la figure IV.3.

Les deux pics caractéristiques de poly (2APhS) apparaissent aux longueurs d'onde de 317 nm et 612 nm, qui sont attribués à la transition  $\pi-\pi^*$  du benzène et transition  $n-\pi^*$  excitonique des cycles benzénoïdes à trois quinoïdes [20,21], respectivement (chapitre trois). Sur la figure IV.3, on peut constater que la forme des spectres UV-vis du nanocomposites poly (2APhS) / SiC avec différentes quantités de SiC: (0,5g, 1.5g et 2g) les pics d'absorption correspondants sont décalés à 360 nm et 585 nm, respectivement. Ces résultats indiquent que certaines interactions existaient entre les nanoparticules de SiC et le poly (2APhS). La longueur d'onde a augmenté en raison de l'interaction entre le SiC et le NH dans les molécules de poly (2APhS) [8,9]. Ce résultat est en bon accord avec les spectres FT-IR du nanocomposites poly (2APhS) / SiC avec différentes quantités de SiC: (0,5g, 1.5g et 2g).



**Figure IV. 3.** Spectres UV-vis des nanocomposites poly (2APhS) avec différentes quantités de SiC: (0.5g, 1g , 1.5g et 2g).

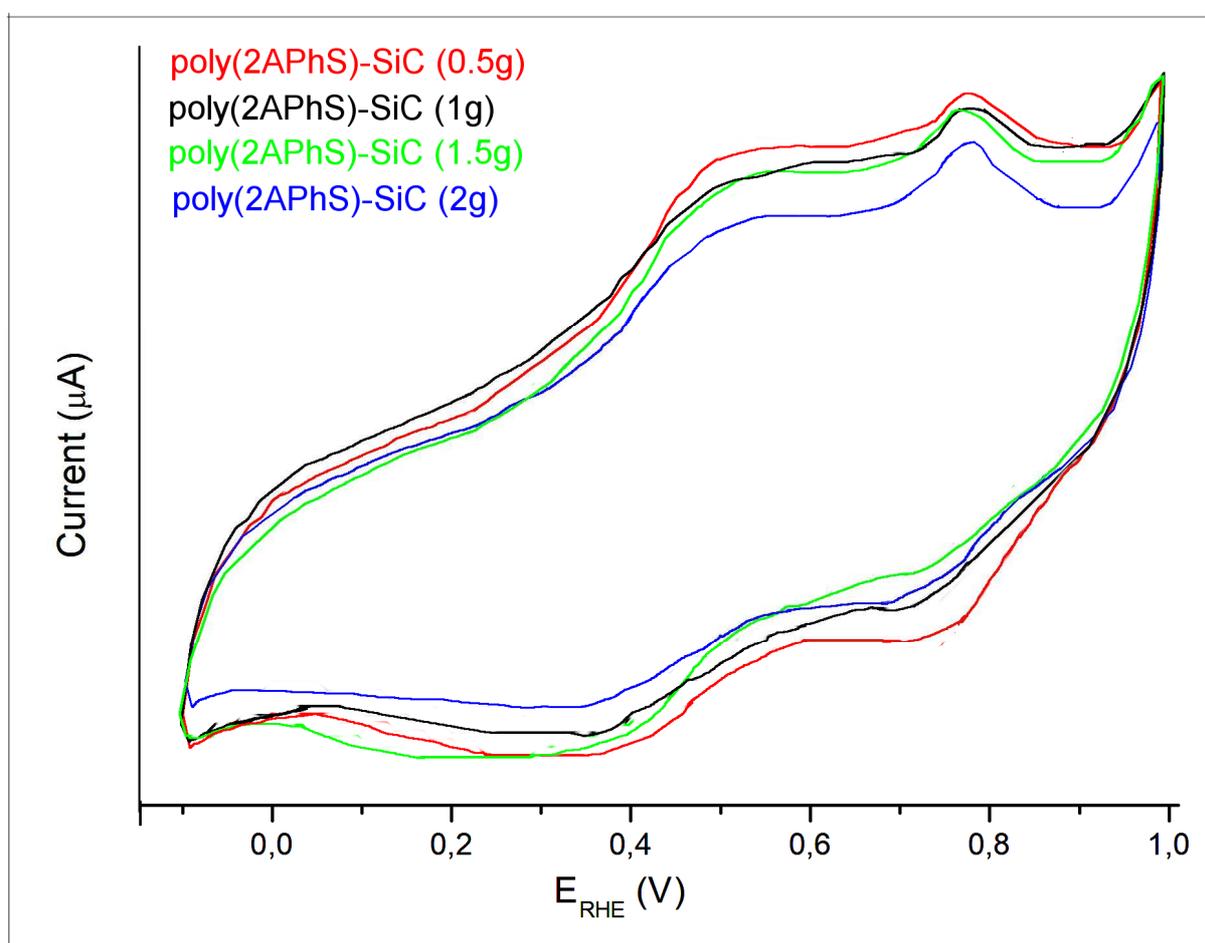
#### IV.1.1.5. Propriétés électrochimiques

Le comportement électrochimique des poly (2APhS) / SiC (avec différente quantité de SiC: 0,5g, 1g, 1,5g et 2g) dans une solution de HClO<sub>4</sub> 1M à une vitesse de balayage de 50 mV.s<sup>-1</sup> a été étudié (figure IV.4). En général, tous les matériaux présentent une bonne réponse voltamétrique. En particulier, les procédés d'oxydo-réduction observés qui sont liés au poly (2APhS) et qui indique que la polymérisation sur les nanoparticules SiC produit des polymères électroactifs.

Dans le cas de poly (2APhS)/SiC (0,5g), deux processus d'oxydo-réduction séparés sont observés. Le premier apparaît sous forme d'un pic séparé à 0,52/0.35V,

avec une différence d'énergie de potentiel  $\Delta E_p$  près de 170mV ; le second processus est observé à 0,77/0.72V qui donne une valeur de  $\Delta E_p$  est égal à 50mV.

Dans le poly (2APhS)/SiC (1g), deux processus d'oxydo-réduction sont observés. Le premier apparaît sous forme d'un pic séparé à 0,48/0.32V, avec une différence d'énergie de potentiel  $\Delta E_p$  près de 160mV ; le second processus est observé à 0,77/0.73V qui donne une valeur de  $\Delta E_p$  est égal à 40mV. deux processus d'oxydo-réduction sont observés pour les nanocomposites poly (2APhS)/SiC (1,5g et 2g), Le premier apparaît sous forme d'un pic séparé à 0,48/0.37V, 0,50/0.36V ; le deuxièmes processus est observé à 0,76/0.72Vet 0,77/0.73V respectivement.



**Figure IV.4 :** Réponses électrochimiques des nanocomposites poly (2APhS) / SiC avec différentes quantités de SiC: (0,5g, 1.5g et 2g), Dans une solution de HClO<sub>4</sub> (1M) à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

### IV.1.2. Caractérisation des nanocomposites à base de polyaniline

#### IV.1.2.1. Détermination du rendement massique

Les résultats de rendement sont des valeurs compris entre (80-90,41%) où Le rendement le plus important correspond au PANI/SiC(2g), cependant le rendement le plus bas est celui de PANI/SiC(0,5g) .

Les rendements totaux de ces synthèses sont présentés dans le tableau IV.4.

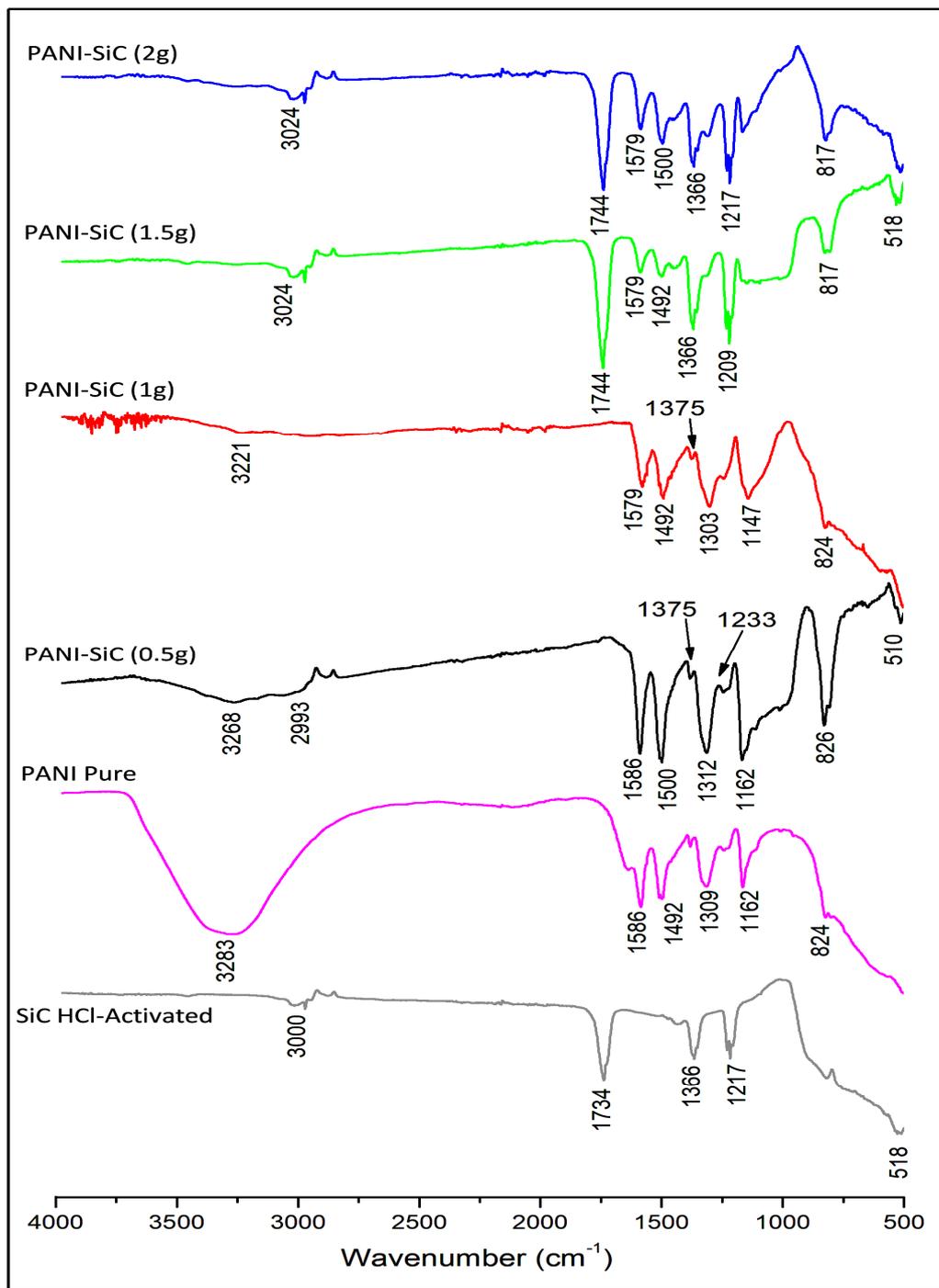
**Tableau IV.4.** Rendement des réactions pour la synthèse des nanocomposites à base de polyaniline avec le SiC

Produits	PANI /SiC(0,5g)	PANI /SiC(1g)	PANI /SiC(1,5g)	PANI /SiC(2g)
Rendement(%)	80	86,42	88,42	90,41

D'après ces résultats, On remarque que le rendement des nanocomposites augmente avec l'augmentation de quantité du renfort.

#### IV.1.2.2. Caractérisations par Spectroscopie IR

La figure IV.5 montre les spectres FTIR de la PANI pur et les quatre échantillons de PANI / SiC (avec différentes quantités de SiC: 0,5 g, 1,5 g et 2 g) et leur nanoparticule de SiC.



*Figure IV.5: Spectres FT-IR de SiC, de PANI pur et des nanocomposites PANI/SiC (avec différentes quantités de SiC: 0,5 g, 1,5 g et 2 g)*

Les bandes caractéristiques de PANI pur ont été attribuées comme suit : le pic observé autour de 1586 et 1492  $\text{cm}^{-1}$  est attribué au vibration des cycles quinoides et benzoïdes respectivement [10].

Les bandes attribuées à 1309 et 826  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être affectées à l'étirage C-N de l'amine aromatique secondaire et les vibrations des déformations hors du plan des liaisons C-H [11]. Le pic autour 1162  $\text{cm}^{-1}$  est due à des espèces chargées ( $\text{B-N}^+\text{H-B/Q} = \text{N}^+\text{H-B}$ ) formé lors de la protonation [12].

Dans le cas des nanocomposites, ces bandes sont observées encore une fois, les positions des pics sont illustrés sur le tableau IV.5

**Tableau IV.5.** Les pics caractéristiques IR des nanoparticules SiC, de PANI pur et des nanocomposites PANI/SiC(avec différentes quantités de SiC: 0,5 g, 1,5 g et 2 g) :

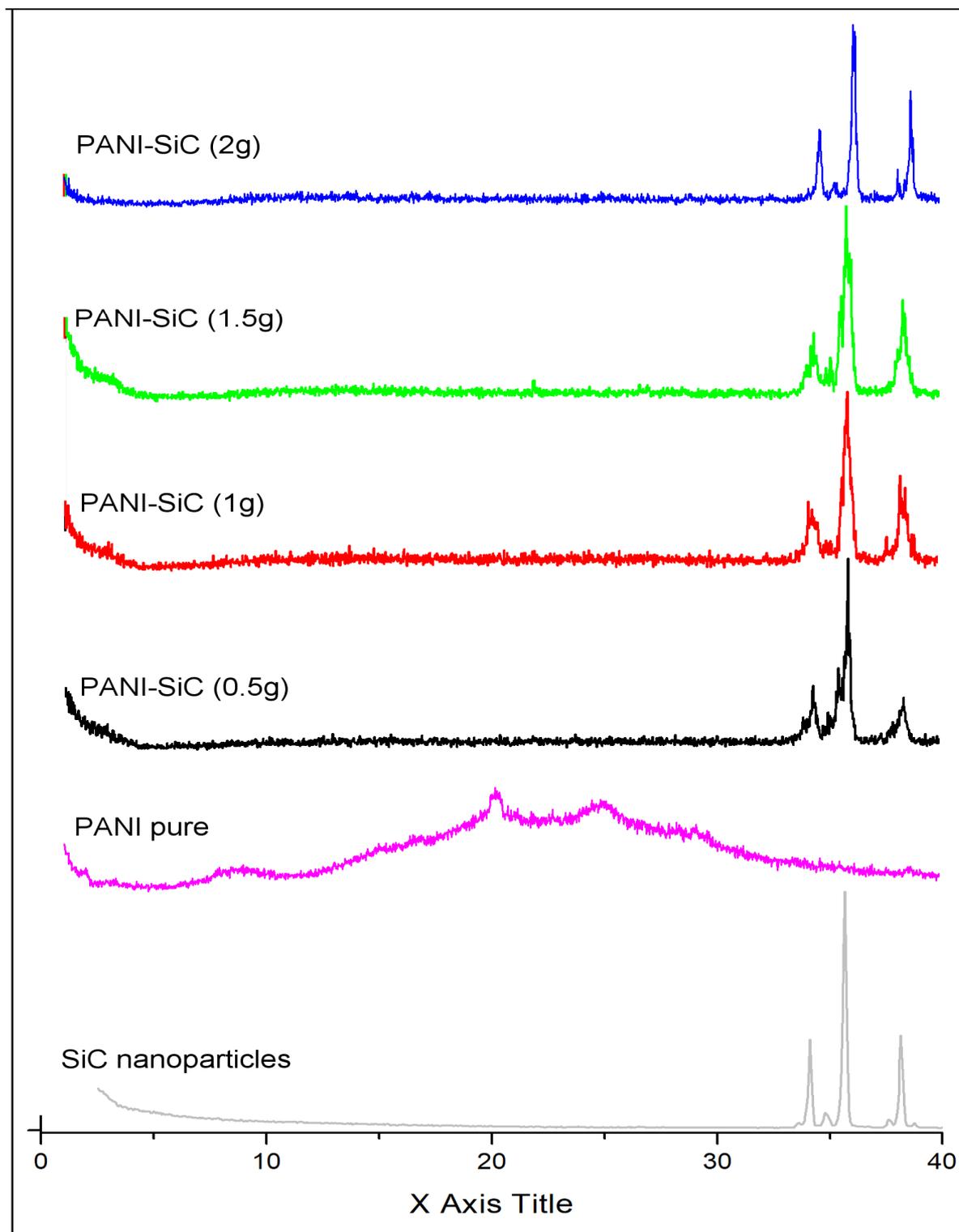
Attribution	Nombre d'onde					
	SiC	PANI	PANI-SiC (0,5g)	PANI-SiC (1g)	PANI-SiC (1,5g)	PANI-SiC (2g)
Vibration d'étirage -NH	//	3283	3268	3221	3024	3024
Vibration d'élongation des cycles quinoides	//	1586	1586	1579	1579	1579
Vibration d'élongation des cycles benzoides	//	1492	1500	1492	1492	1500
B-N <sup>+</sup> H-B/Q=N <sup>+</sup> H-B	//	1162	1162	1147	1209	1217
C-H en dehors de plan	//	824	826	824	817	817
-C-N	//	1309	1312	1303	1366	1366
SiC	518	//	510	510	518	518

**IV.1.2.3. Caractérisation par diffraction des rayons X**

Les spectres DRX des nanoparticules SiC, PANI et les nanocomposites PANI/SiC avec différentes quantités de SiC: (0,5g, 1g, 1,5g et 2g) sont comparés à la figure IV .6.

Les analyses de diffraction des rayons X effectuées révèlent que les nanoparticules de SiC présente une structure cristallographique purement cubique (phase  $\beta$ )

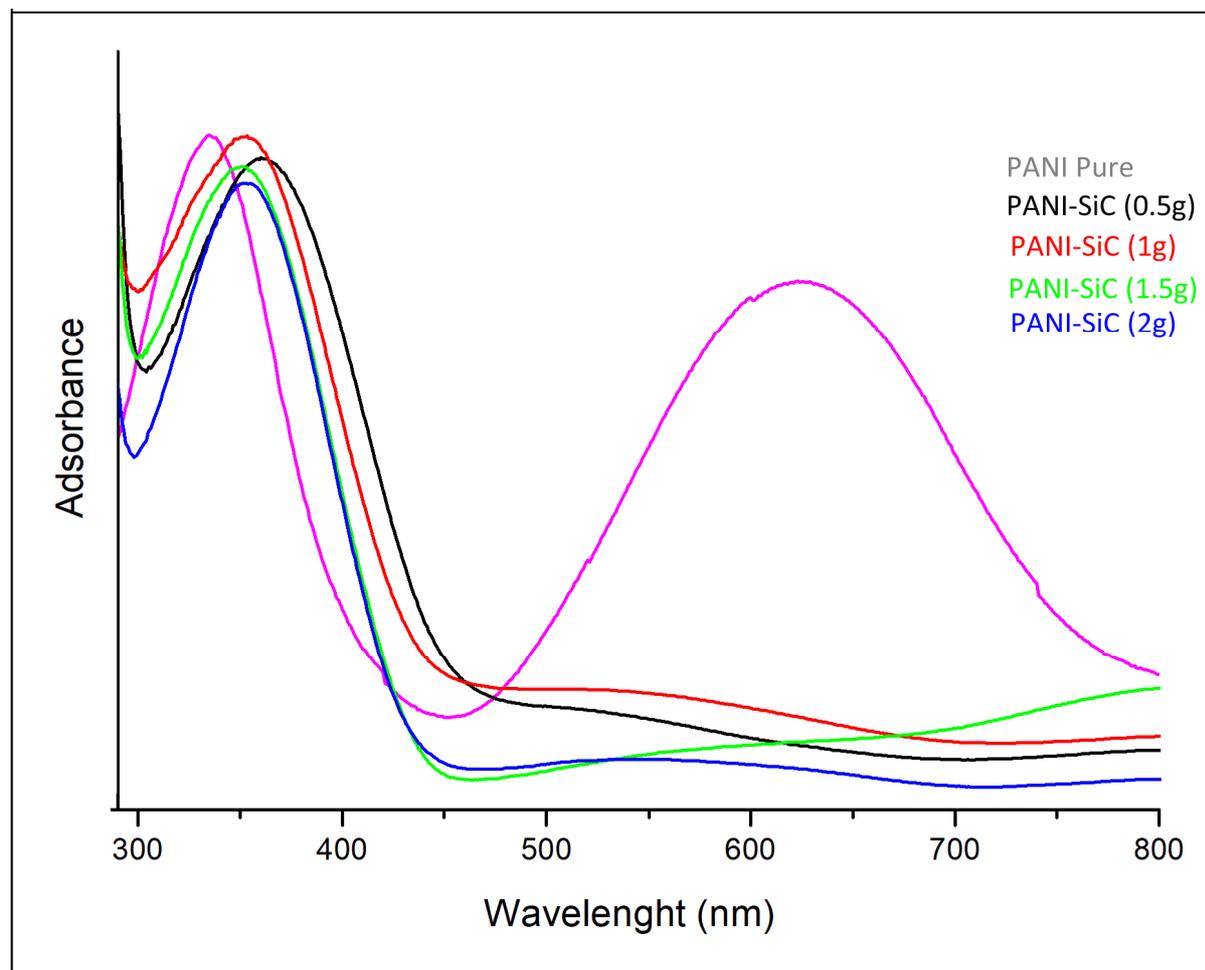
D'après la figure IV.6. qui montre les diffractogrammes de rayons X des hybrides PANI/SiC (0,5 g, 1,5 g et 2 g), *trois* pics apparaissent à  $2\theta = 34^\circ$ ,  $36^\circ$  et  $38^\circ$  montrant la nature cristalline des hybrides qui sont en bon accord avec le profil standard de SiC.



**Figure IV. 6.** Les spectres de diffraction DRX des nanoparticules de SiC, PANI et des nanocomposites PANI / SiC avec différentes quantités de SiC: (0,5g, 1g, 1.5g et 2g).

## IV.1.2.4. Analyse par spectroscopie UV-visible

Les spectres UV-visible de PANI pur et des nanocomposites PANI / SiC avec différentes quantités de SiC: (0,5g, 1g, 1.5g et 2g) sont présentés dans la figure IV.7.



**Figure IV.7.** Spectres UV-Visible de PANI pur et des nanocomposites PANI / SiC avec différentes quantités de SiC: (0,5g, 1g, 1.5g et 2g)

Plusieurs bandes d'absorption ont été observées, la première band d'absorption est apparue à 325 - 355 nm, est attribuée à la transition  $\pi-\pi^*$  du cycle benzénoïde sur la base des études antérieures sur la PANI et elle est liée à l'étendue de la conjugaison entre les anneaux de phényle adjacents.

La deuxième band d'absorption située au 550-625 nm est attribuée à la transition du cycle quinoïde (transfert de charge de l'HOMO de la bague benzénoïde au LUMO de la bague quinoïde) [13]. Cette bande dépend de l'état globale d'oxydation du polymère.

Le spectre d'absorption du sel de polyaniline dopé avec HCl montre des bandes à 325 et 625nm avec une conductivité plus élevée [14].

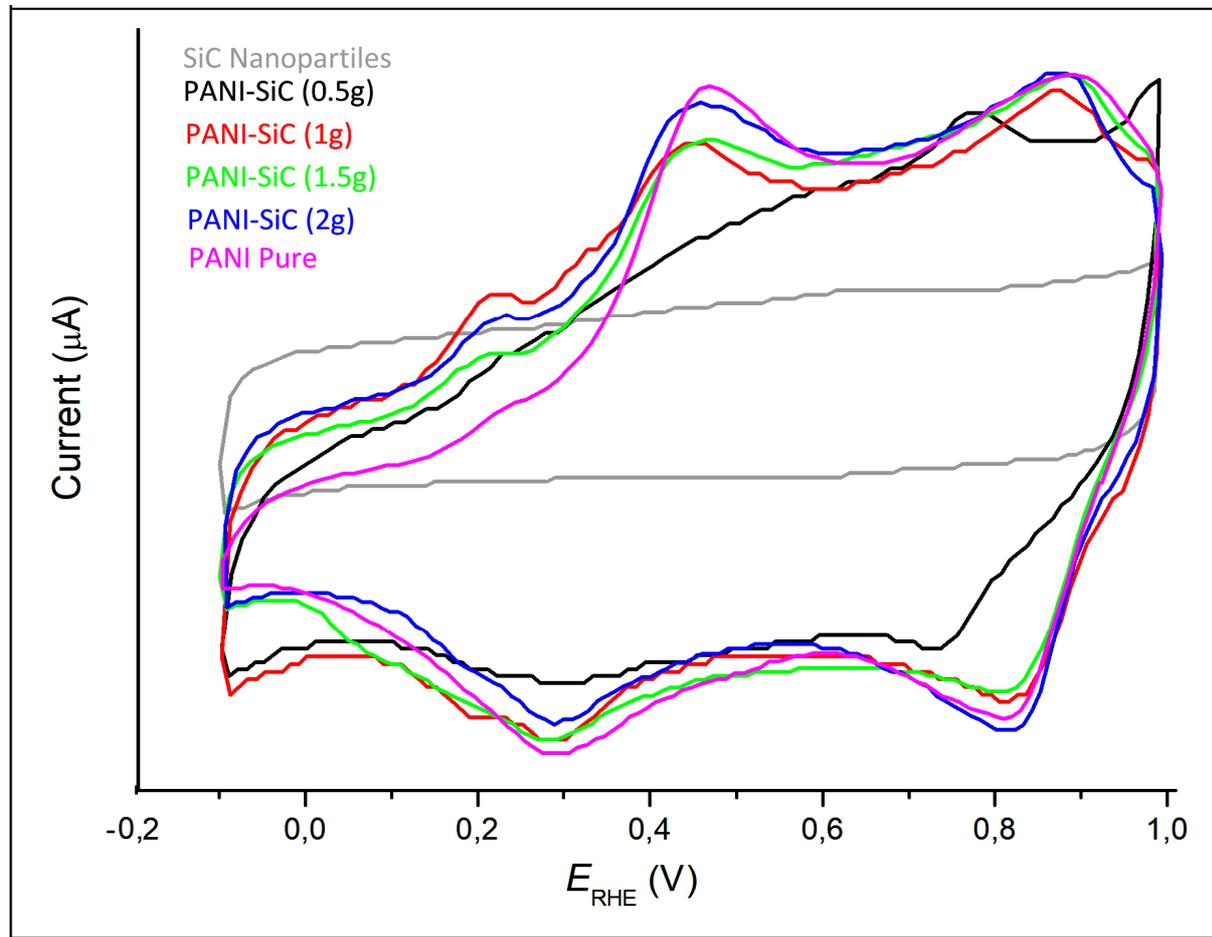
Une bande caractéristique pour la transition de polaron n-  $\pi^*$  est apparue à 425nm indiquant que le sel de polyaniline émeraude résultant était dans l'état dopé [15].

#### IV.1.2.5. Propriétés électrochimiques

Les analyses de la voltamétrie cyclique ont été réalisées pour tester l'électroactivité des polymères. La figure IV.8. montre les voltamogrammes stables de SiC, PANI pur et PANI/SiC avec différentes quantités de SiC, obtenue dans une solution de HCl (1M) à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

On peut voir que le profil voltammétrique du PANI pur présente une partie anodique du processus redox semble être divisé en deux pics, un pic est centré à 0.3V et le deuxième centrés à 0.81V. La branche cathodique du voltamogramme cyclique affiche un pic, qui est centré à 0.45V et 0.81V.

Dans le cas de PANI/SiC (0,5g), deux processus d'oxydo-réduction sont observées. Le premier apparaît à 0,3V/0.27V, ce qui résulte une différence d'énergie potentiel  $\Delta E_p$  près de 0,03V ; Le second processus est observé à 0,78/0.73V et donne une valeur de  $\Delta E_p = 0,05V$

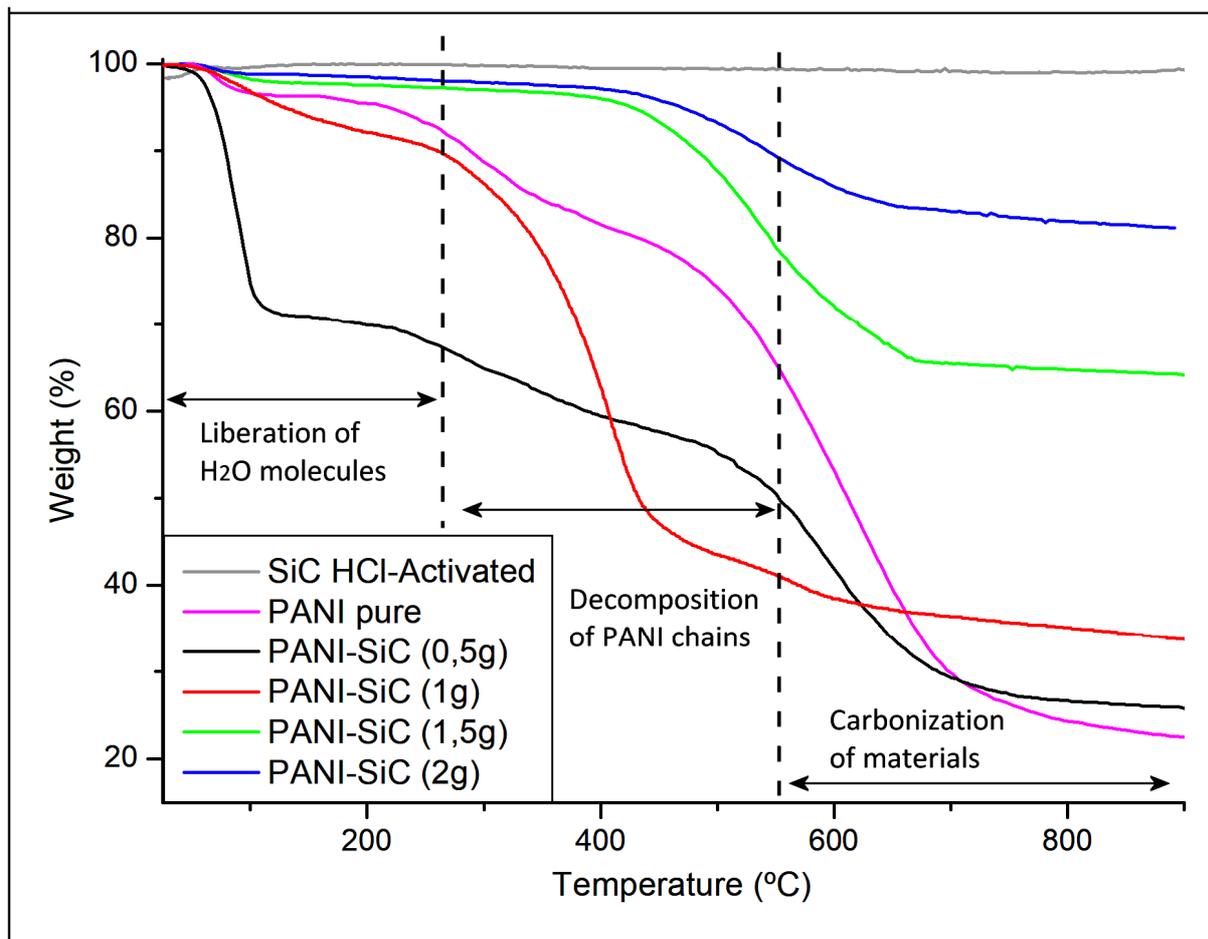


**Figure IV.8:** Réponses électrochimiques des nanocomposites PANI/SiC avec différentes quantités de SiC (0,5g, 1g, 1,5g et 2g), les nanoparticules de SiC et le polymère pur PANI, Dans une solution de HCl (1M) à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

Les pics anodique et cathodique de PANI/SiC (avec des quantités de SiC: 0,5g, 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 PANI sur la surface des nanoparticules de SiC, ce qui favorise une interaction réversible à l'interface des échantillons [16].

## IV.1.2.6. Analyse thermique (ATG)

La figure IV.9. montre les courbes ATG de PANI pure ; les nanoparticules de SiC et les nanocomposites PANI/SiC avec différentes quantités de SiC (0,5g, 1g, 1.5g et 2g), On a chauffé les matériaux de 25 à 900°C à un taux de combustion de 10°C.min<sup>-1</sup> dans un atmosphère azoté (60 ml/min).



**Figure IV.9. :** Analyse thermique (ATG) des nanoparticules de SiC, PANI purs et des nanocomposites PANI/SiC Avec différentes quantités de SiC (0,5g, 1g, 1.5g et 2g). obtenu dans une atmosphère d'azote à une vitesse de chauffage de 10°C/min.

Les nanoparticules de SiC ont une excellente stabilité thermique jusqu'à 900°C.

La perte de masse avant 250°C est due à la perte d'eau. La perte de masse observée entre 250°C et 550°C est attribuée à la décomposition de polymère, la dernière perte de masse entre 550°C et 900 °C est due à la décarbonisation [17].

### IV.1.3. Caractérisation des nanocomposites à base de polyaniline et poly(2-aminophényle disulfide)

#### IV.1.3.1. Rendement massique

on constate une augmentation remarquable de rendements, Le tableau ci-dessous présente les valeurs de rendements des réactions des nanocomposites à base de polyaniline et poly (2-aminophényle disulfide) avec différentes quantités de SiC.

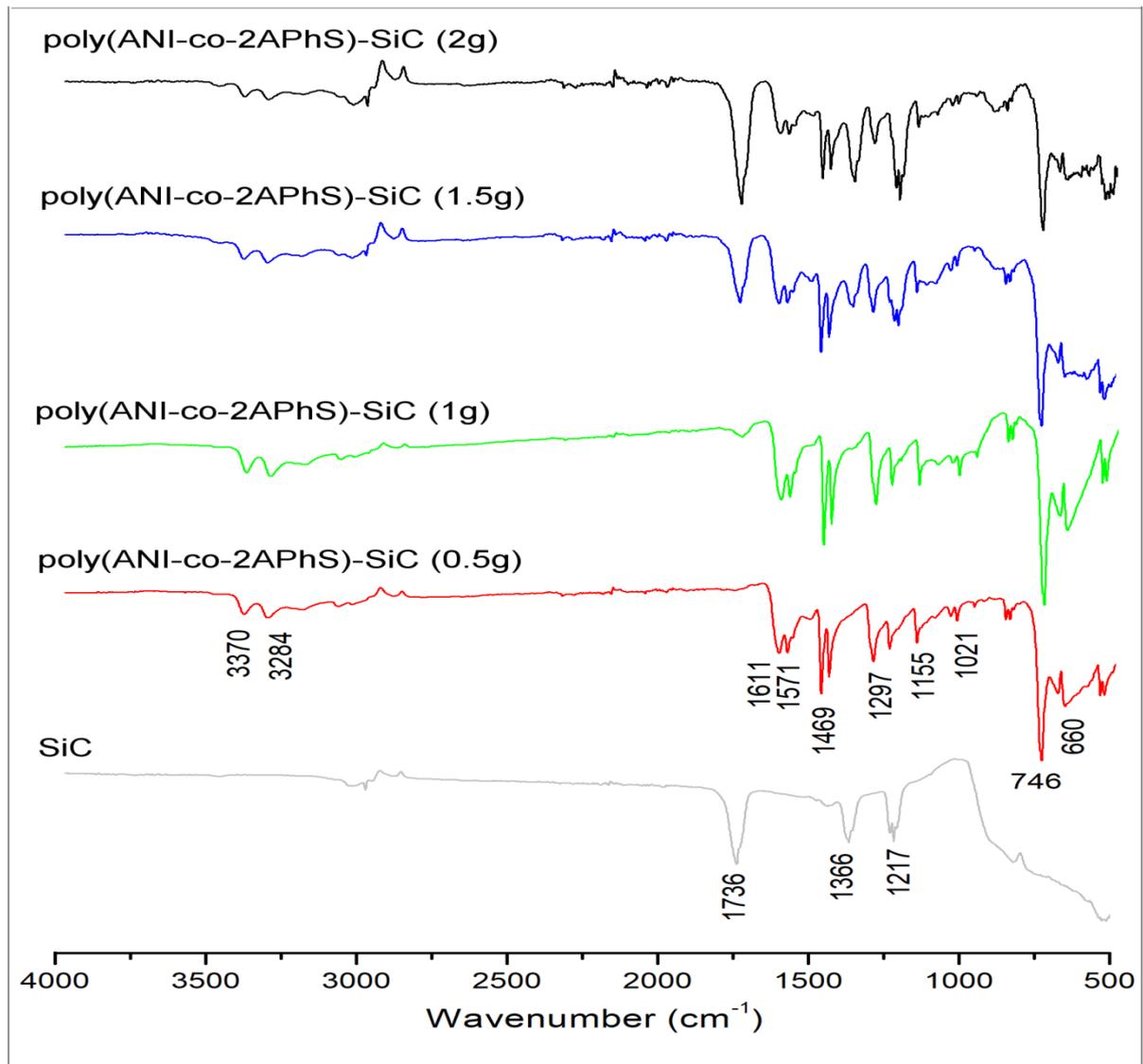
**Tableau IV.6.** Rendement des réactions pour la synthèse des nanocomposites à base de polyaniline et poly (2-aminophényle disulfide) avec différentes quantités de SiC.

<i>Produits</i>	<i>Rendement(%)</i>
Poly (ANI-co-2APhS)/SiC(0,5g)	77,27
Poly (ANI-co-2APhS)/SiC(1g)	82,96
Poly (ANI-co-2APhS)/SiC(1,5g)	85,77
Poly (ANI-co-2APhS)/SiC (2g)	87,72

D'après ces résultats, la quantité de SiC joue un rôle important dans la synthèse des nanocomposites.

## IV.1.3.2. Caractérisations par Spectroscopie IR

Les spectres FTIR des nanoparticules de SiC, les différents nanocomposites Poly (ANI-Co-2APhS)/SiC (0,5g, 1g, 1,5g, 2g) sont présentés dans la figure IV.10.



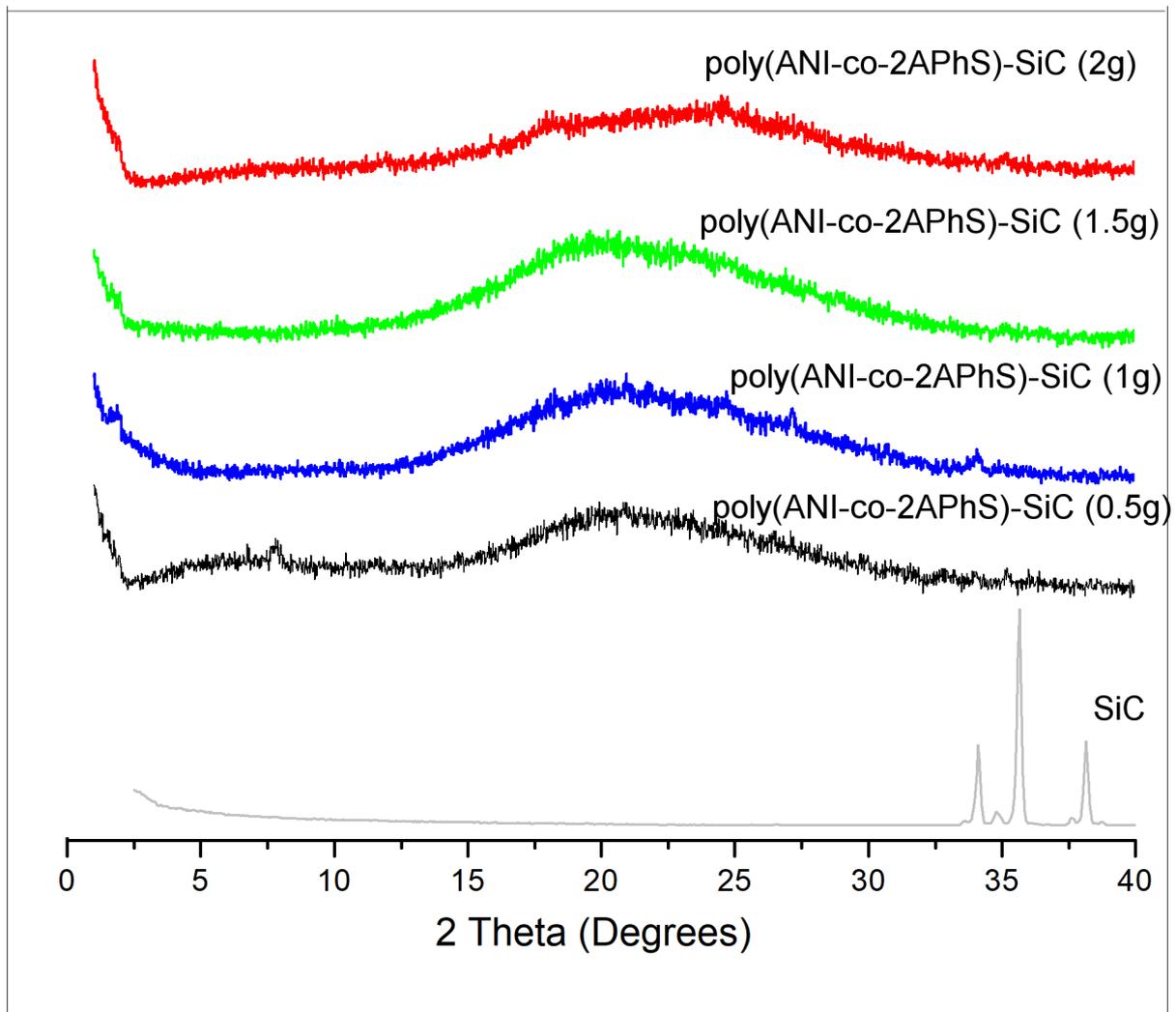
**Figure IV.10 :** Spectres FT-IR de Poly(ANI-co-2APhS/ SiO<sub>2</sub> (avec différentes quantités de SiO<sub>2</sub>: 0,5g,1g, 1,5g et 2g)) et leur nanoparticule SiC.

Le spectre FTIR de Poly(ANI-co-2APhS)/ SiC (avec différentes quantités de SiC: 0,5g,1g, 1,5g et 2g) présente les pics à 1571 cm<sup>-1</sup> et 1469 cm<sup>-1</sup> sont attribués aux vibrations d'étirement C=C des cycles quinoïdes et benzénoïdes, respectivement. Les pics à 1219 cm<sup>-1</sup> et 3370 cm<sup>-1</sup> sont attribués respectivement aux vibrations d'étirement

C-N et N-H liées aux anneaux benzénoïdes. Le pic à  $1155\text{ cm}^{-1}$  est attribué à la vibration étirement C-H du plan des anneaux de quinoïdes et le pic à  $746\text{ cm}^{-1}$  est attribué à C-H en dehors de la vibration de flexion plane des anneaux benzénoïdes. Ces interprétations sont conformes aux valeurs rapportées pour un système similaire et confirment la formation des nanocomposites [18].

#### *IV.1.3.3. Caractérisation par diffraction des rayons X*

Le diagramme DRX des nanocomposites Poly(ANI-co-2APhS)/ SiC (avec différentes quantités de SiC: 0,5g,1g, 1,5g et 2g) est montré sur la figure IV.11. A partir de la figure IV.11, on peut voir que le diagramme DRX de la nanoparticule de SiC montre des pics nets et bien définis indiquant la nature cristalline du SiC .A partir de la figure IV.11, on peut voir clairement que des nanocomposites Poly(ANI-co-2APhS)/ SiC (avec différentes quantités de SiC: 0,5g,1g, 1,5g et 2g) présente un seul pic de diffraction large à  $21,6^\circ$  [19].

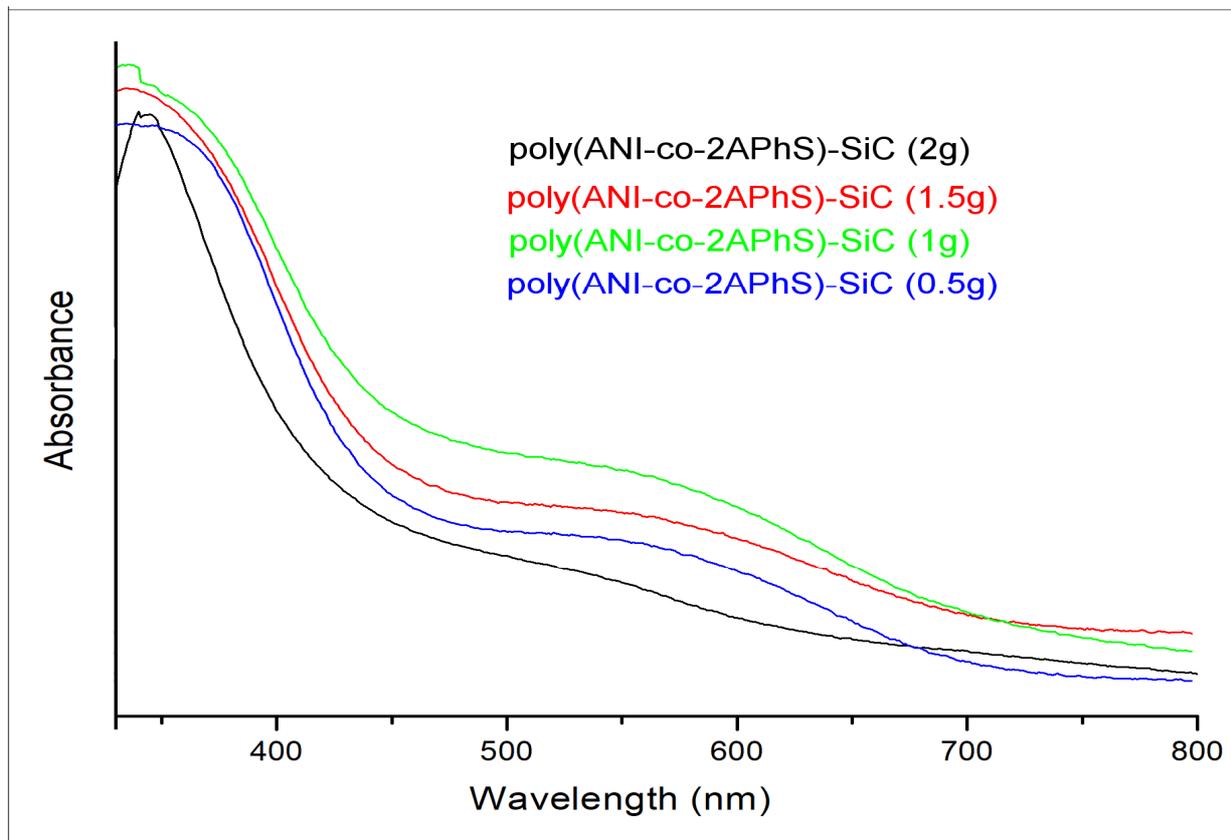


**Figure IV.11** : Spectres DRX de SiC, des nanocomposites de Poly(ANI-co-2APhS/ SiC (avec différentes quantités de SiC: 0,5g,1g,1,5g et 2g)) .

#### IV.1.3.4. Analyse par spectroscopie UV-visible

Les spectres UV-visible des nanocomposites de Poly(ANI-co-2APhS/ SiC (avec différentes quantités de SiC: 0,5g,1g,1,5g et 2g)) sont présentés dans la figure IV.12.

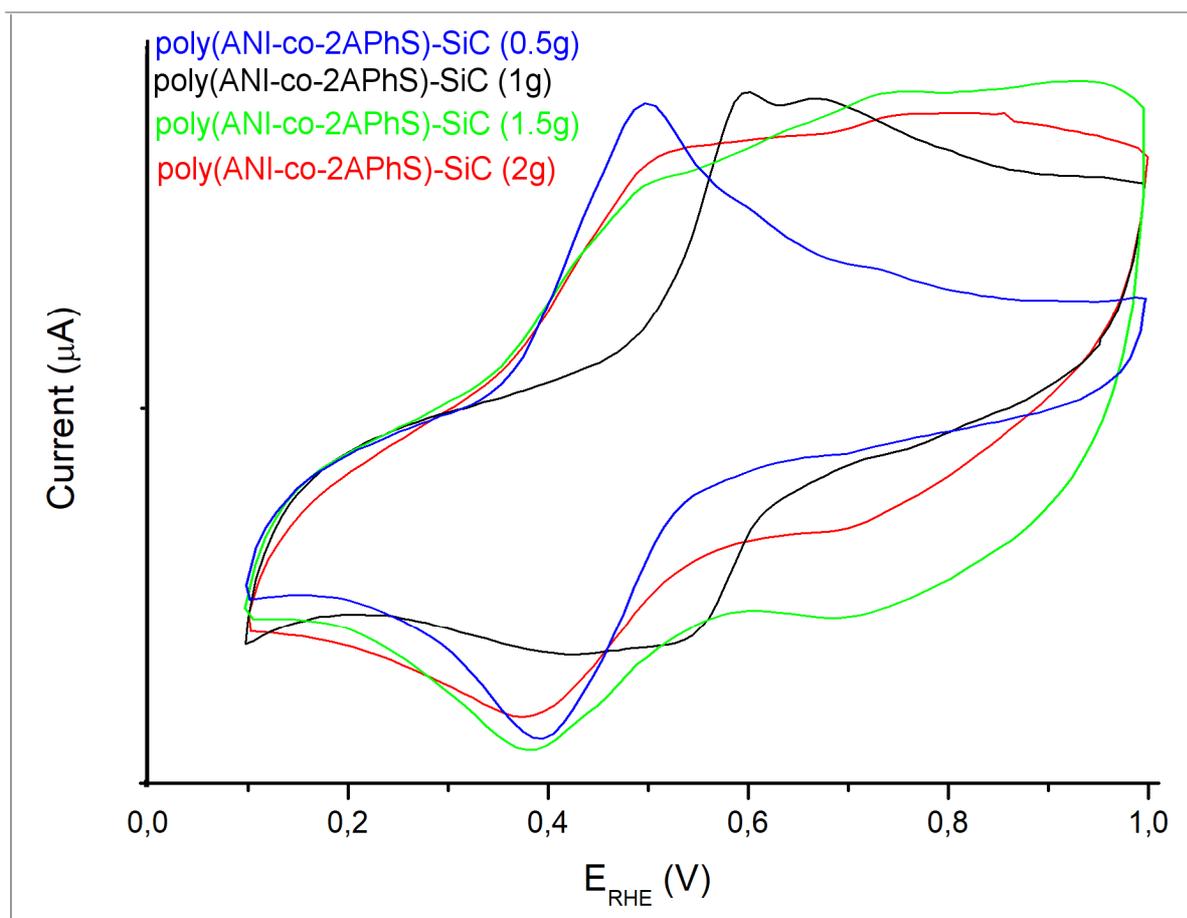
La figure IV.12 montre que les deux pics caractéristiques de Poly(ANI-co-2APhS/ SiC (avec différentes quantités de SiC: 0,5g,1g,1,5g et 2g)) apparaissent aux 320 nm et 580 nm, qui sont attribués à la transition  $\pi$ - $\pi^*$  du benzène anneaux et transition  $n$ - $\pi^*$  des cycles benzénoïdes à quinoïdes, respectivement.



**Figure IV.12.** Spectres UV-Visible des nanocomposites de Poly(ANI-co-2APhS/SiC (avec différentes quantités de SiC: 0,5g,1g,1,5g et 2g))

### III.1.3.5. Propriétés électrochimiques

La figure suivante présente les voltammogrammes cycliques obtenus dans une solution  $\text{HClO}_4$  (1M) utilisée comme électrolyte de Poly(ANI-co-2APhS/ SiC (avec différentes quantités de SiC: 0,5g,1g,1,5g et 2g))



**Figure IV.13** : Réponses électrochimiques des nanocomposites Poly(ANI-co-2APhS)/ SiC (avec différentes quantités de SiC: 0,5g,1g,1,5g et 2g)

Les réponses électrochimiques de ces produits sont illustrées dans le tableau VI.4.

**Tableau VI.7.** : Attribution du principal potentiel Ox/Red de la voltamétrie cyclique des nanocomposites Poly(ANI-co-2APhS/SiC (avec différentes quantités de SiC: 0,5g,1g,1,5g et 2g)) .

Produit	$E_{ox1}$	$E_{red1}$	$\Delta E_{p1}$	$E_{ox2}$	$E_{red2}$	$\Delta E_{p2}$
Poly(ANI-co-2APhS/SiC(0,5g))	0,50	0,39	0,11	//	//	//
Poly(ANI-co-2APhS/SiC(1g))	0,51	0,28	0,23	0,59	0,43	0,16
Poly(ANI-co-2APhS/SiC(1,5g))	0,50	0,38	0,12	0,74	0,69	0,05
Poly(ANI-co-2APhS/SiC(2g))	0,51	0,38	0,13	0,78	0,69	0,09

On remarque que la présence de SiC dans les nanocomposites a augmenté les valeurs de  $\Delta E_p$ .

**Conclusion**

Dans cette étude, les nanocomposites polyaniline et poly(2-aminophényle disulfide) / SiC et Poly (ANI-Co-2APhS)/SiC ont été préparés avec succès par polymérisation in situ. La structure et la morphologie des composites a été caractérisée par FTIR, DRX.

Les résultats ont indiqué qu'il existait une interaction entre les molécules PANI et poly (2APhS) et les particules de SiC, ceci est confirmé par l'analyse thermique (ATG).

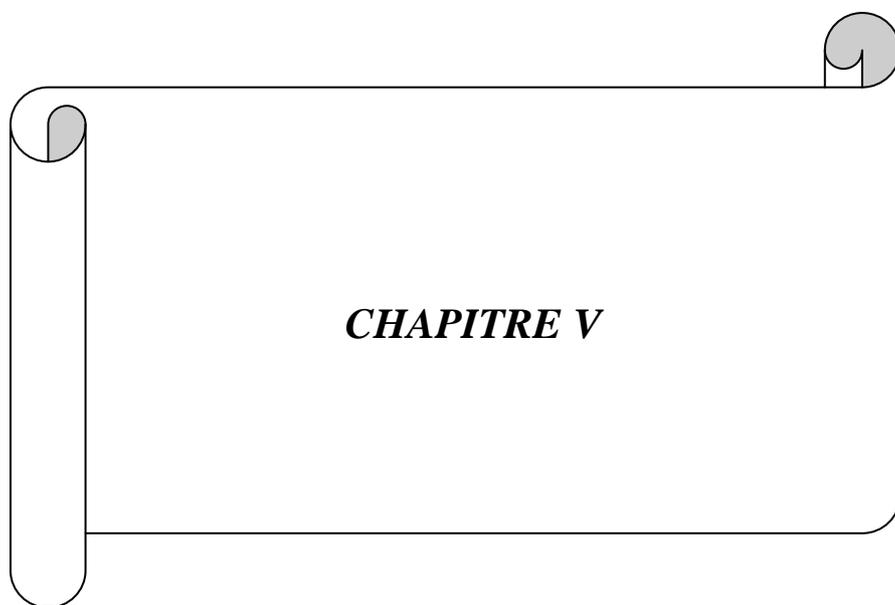
Le comportement électrochimique des échantillons a été analysé par voltamétrie cyclique. les procédés d'oxydo-réduction observées indiquent que la polymérisation sur les nanoparticules de SiC produit des polymères électroactifs .

Dans le cas de PANI/SiC le rendement augmente avec l'augmentation de la quantité de renfort SiC. On a constaté ainsi que la valeur la plus importante de rendement est celle de 2APhS/SiC (1g) suivi par celle du nanocomposite à matrice PANI ; ensuite les nanocomposites à matrice Poly (ANI-Co-2APhS).

## Références 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. Audren, I. Monnet, D. Gosset, Y. Leconte, X. Portier, L. Thomé, F. Garrido, A. Benyagoub, M. Levalois, N. Herlin-Boime, and C. Reynaud, “Effects of electronic and nuclear interactions in SiC,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 267, no. 6, pp. 976–979, Mar. 2009.
- [3] E. Rohmer, “Caractérisation et modélisation mécanique de tubes composites SiCf/SiC,” Université Bordeaux 1, 2014.
- [4] G. Ramis, P. Quintard, M. Cauchetier, G. Busca, and V. Lorenzelli, “Surface Chemistry and Structure of Ultrafine Silicon Carbide: An FT-IR Study,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 72, no. 9, pp. 1692–1697, 1989.
- [5] Peled, A.; Lellouche, J.P. Preparation of a novel functional SiC@polythiophene nanocomposite of a core – shell morphology. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 2069–2073.
- [6] F.R. Díaz, C.O. Sánchez, M.A. del Valle, L. Ugalde, L. Gargallo. Synthesis, characterization and electrical properties of poly[bis-(2-aminophenyl)disulfide] and poly[bis(2-aminophenyl)diselenide]. *Synthetic Metals*. 105 (1999) 161-169.
- [7]. Huang H, Xu JQ and Guo ZC. Synthesis of PANI/WC conductive composite. *J. Funct Polym* 2009; 22: 30–34.
- [8]. A. Zehhaf, E. Morallon and A. Benyoucef, *J. Inorg. Organomet. Polym*, 23 (2013) 1485
- [9]. S. A. Kumar, A. P. Singh, P. Saini, F. Khatoon and S. K. Dhawan, *J. Mater. Sci*, 47 (2012) 2461
- [10]. M.K. Rasha (2011) Synthesis characterization, magnetic and electrical properties of the novel conductive and magnetic polyaniline/MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite having the core-shell structure. *Journal of Alloys and Compounds*. 509:9849-9857.

- [11] Ding, L., Qin, Li, Zhou, D., Cui, H., Tang, R., Zhai, J., 2012. *Electrochimica Acta* 77, 302.
- [12] Kumar, D., 2000. *Synthetic Metals* 114, 369.
- [13] Tzou, K., Gregory, R.V., 1993. *Synthetic Metals* 53, 365.
- [14] Yang, Y., Shaolin, Mu., 2008. *Electrochimica Acta* 54, 506.
- [15] Abd Razak, S.I., Ahmad, A.L., Sharif Zein, S.H., 2009. *Journal of Physical Science* 20 (1), 27.
- [16]. S. Cho, J.S. Lee, J. Jun, J. Jang (2014) High-sensitivity hydrogen gas sensors based on Pddecorated nanoporous poly(aniline-co-aniline-2-sulfonic acid):poly(4-styrenesulfonic acid). *Journal of Materials Chemistry A*. 2:1955.
- [17]. Wang, S.X.; Tan, Z.C.; Li, Y.S.; Sun, L.X.; Li, Y. A kinetic analysis of thermal decomposition of polyaniline/ZrO<sub>2</sub> composite. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2008**, 92, 483–487.
- [18] A. Dan, P.K. Sengupta, *J. Appl. Polym. Sci.* 90 (2003) 2337.
- [19]. S. G. Pawar, S. L. Patil, M. A. Chougule, A. T. Mane, D. M. Jundale and V. B. Patil, *Int. J. Polym. Mater*, 59 (2010) 777



***CHAPITRE V***

## Introduction

Les polymères conducteurs ont eu un impact significatif sur nombre de technologies différentes depuis leur introduction. Il y a plus de vingt ans. Les applications vont de l'optique et appareils électriques (photovoltaïque, transistors, batteries, etc.) à l'emballage antistatique et diverses applications de revêtement (membranes, blindage, etc.) [1]. Plus récemment, les polymères conducteur ont été utilisés comme un moyen efficace pour la détection chimique.

Le transport électrique dans les matériaux polymères [6-7] est devenu une zone d'intérêt croissant pour la recherche en raison de la fait que ces matériaux ont un grand potentiel pour l'état solide dispositifs. Les composites ont attiré intérêt considérable au cours des dernières années en raison de leur nombreuses applications dans la variété des dispositifs électriques et électroniques. Constituer des composites avec certaines compositions appropriées d'un ou plusieurs matériaux isolants conduit à des propriétés souhaitables [8]. Ces matériaux sont particulièrement importants en raison de leur rôle de pont entre le monde des polymères conducteurs et celui des nanoparticules.

La découverte de dopage dans un polymère conducteur a conduit à une augmentation supplémentaire considérable de la conductivité de tels polymères conjugués à des valeurs aussi élevées que  $10^5 \text{ Scm}^{-1}$ .

Parmi tous les polymères conducteurs, la polyaniline (PANI) atteint une grande importance en raison de son unique mécanisme de conduction et stabilité de l'environnement. L'étude de la littérature révèle que la conductivité détaillée sur PANI /Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont rares.

Dans la présente étude, les composites PANI et/ou poly (2APhS) / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (avec différent quantité de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,5g ,1g, 1,5g et 2g) ont été synthétisés et des études ont été réalisées sur les propriétés électrochimiques des composites ainsi que la caractérisation en

utilisant différentes techniques: FTIR, UV, XRD, TEM et TGA. . Les conditions des produits synthétisés dans cette partie sont présentées dans le tableau suivant.

**Tableau V.1.** Conditions des réactions pour les synthèses des nanocomposites polymère/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

condition produits	Température (°C)	Rapport molaire Oxydant :Monomère	Temps de Réaction (H)	Dopant	Masse du renfort (g)
PANI et/ou poly(2APhS/ Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	20	1:1	24	HCl	1
Poly (2APhS -co- Ani)/ Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	20	1:1	24	HCl	1

### V.1. Caractérisation des nanocomposites à base de polyaniline et poly (2-Aminophenyldisulfide) / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### V.1.1.1. Rendement massique

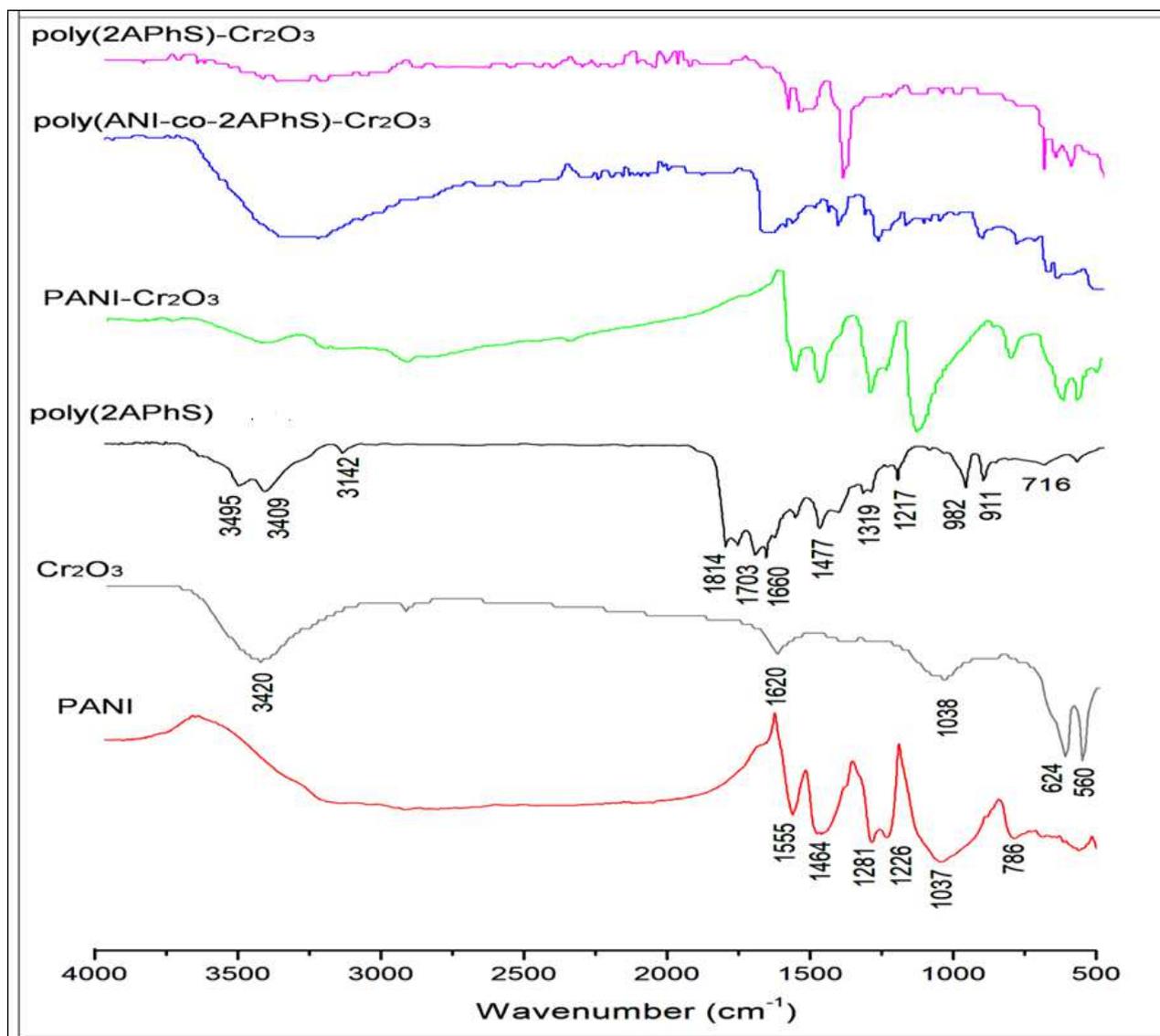
**Tableau V.2.** Rendement des réactions pour la synthèse des nanocomposites à base de polyaniline et poly( 2-Aminophenyldisulfide) avec le Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

produits	PANI / Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Poly(2APhS)/ Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Poly(Ani-co- 2APhS) / Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Rendement(%)	87,85	93,30	76,92

Les résultats de rendement présentent des valeurs entre 76,92% et 93,30% où le rendement le plus important correspond au poly (2APhS)/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cependant le rendement le plus bas est celui de Poly(Ani-co-2APhS) / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## V.1.1.2. Caractérisations par Spectroscopie IR

Les spectres IR de Pani, poly(2APhS)et les nanocomposites poly(2APhS)/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pani/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Poly(Ani-co-2APhS) / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont illustrés sur la figure V.1.



*Figure V.1 : Spectres d'absorption FT-IR de Pani, Poly(2APhS) et les nanocomposites poly(2APhS)/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pani/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Poly(Ani-co-2APhS) / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

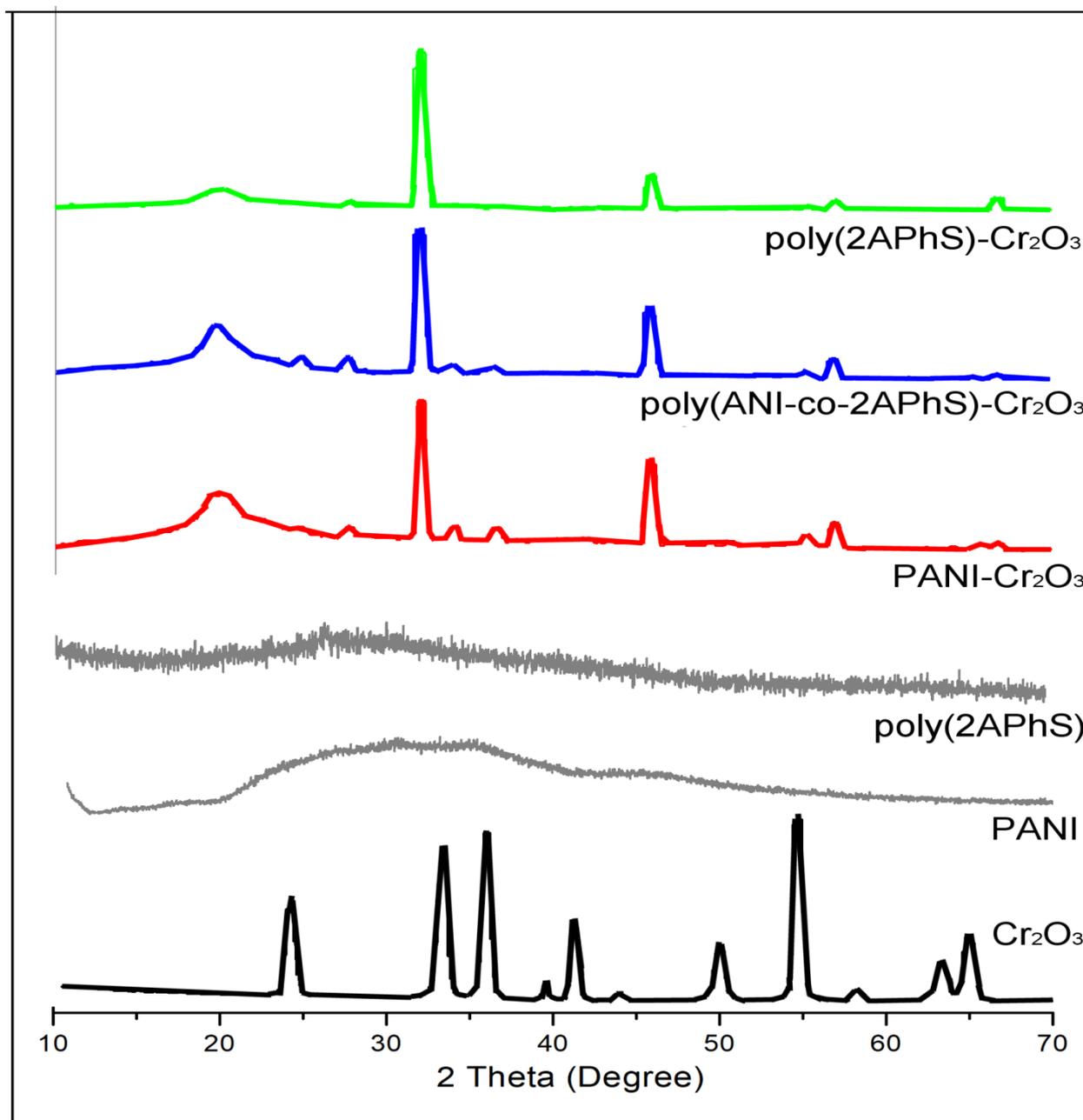
Le spectre infrarouge de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> montre une bande d'absorption à 624 cm<sup>-1</sup> peut être affecté comme O-Cr-O antisymétrique Stret-Ching vibration [9], tandis que 560 cm<sup>-1</sup> est associé avec le mode d'étirement symétrique de la liaison Cr-O [10].

Le spectre infrarouge de Pani montre que la bande large centrée à 3451 cm<sup>-1</sup> correspond à l'étirement N-H avec des groupes amino liés par hydrogène et à la vibration d'étirement O-H libre et est attribuée à l'étirement N-H du composant leucoemeraldine. La bande d'absorption caractéristique observée pour PANi / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 3420 cm<sup>-1</sup> et 1597 cm<sup>-1</sup> est affectée au mode de vibration étirement N-H et à la déformation NH<sub>2</sub> dans l'unité aniline respectivement [11]. Les bandes d'absorption observées à 1555 cm<sup>-1</sup> et 1464 cm<sup>-1</sup> dans PANi sont affectées à la vibration non-symétrique de C = C dans le système des cycles quinoïdes et benzénoïdes dans PANi. Le mode de vibration étirement C-N dans l'azote aminé aromatique (système quinoïde) dans le PANi dopé se trouve à 1226 cm<sup>-1</sup>, ce qui correspond à état d'oxydation ou de protonation. En vibration plane de C-H mode de flexion dans N = Q = N, Q-N + H-B ou B-N + H-B (où Q = quinoïde et B = benzénoïde) est observé à 1037 cm<sup>-1</sup>. La présence de cette bande d'absorption est attendue en raison de la polymérisation de PANi, c'est-à-dire, structure polaire de la forme protonée conductrice. La bande d'absorption à 786 cm<sup>-1</sup> est attribuée à vibrations de déformation C-H hors plan pour un système cyclique aromatique [12]. On trouve dans le spectre IR que certaines des fréquences d'étirement caractéristiques sont considérablement décalées vers des fréquences plus élevées ce qui peut être attribué en raison du type Vanderwalls d'interaction entre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et la chaîne PANI [13].

Les bandes vibratoires de l'anneau aromatique (1703, 1660 et 1477cm<sup>-1</sup>) sont présentes dans les poly (2APhS) pur [14]. Ce mode a été déplacé vers un nombre d'onde inférieur et se superposait avec les modes vibratoires du cycle aromatique dans la même région avec l'apparence de la bande à (1610, 1450 et 1400 cm<sup>-1</sup>), ce qui suggère que la présence de nanoparticules de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> favorise une plus grande interaction entre les poly (2APhS) et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### V.1.1.3. Diffraction des rayons X (DRX)

Les spectres DRX de Pani, poly(2APhS) et les nanocomposites poly(2APhS)/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pani/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Poly(Ani-co-2APhS) / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont comparés à la figure V.2.



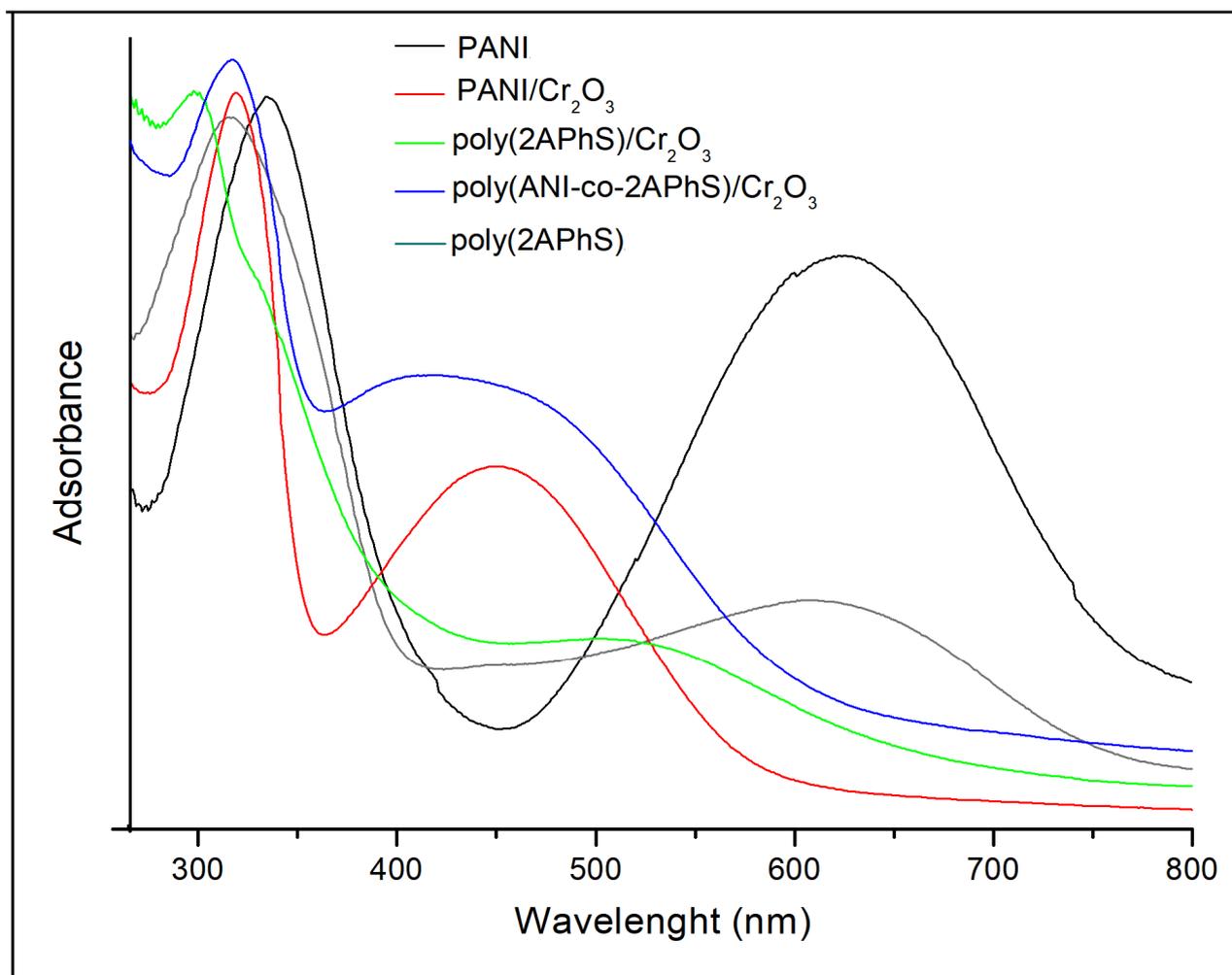
**Figure V. 2.** Les spectres de diffraction DRX de Pani, Poly(2APhS) et les nanocomposites poly(2APhS)/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pani/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Poly(Ani-co-2APhS) / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

C'est vu de la figure V.2, que le pic rhomboédrique de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> indique la nature cristalline des nanocomposites. Les pics correspondant à  $2\theta = 19,6^\circ, 25,1^\circ, 34,22^\circ, 45,1^\circ, 50,85^\circ$  et  $55,49^\circ$ . En comparant la DRX des nanocomposites et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, il est confirmé que Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a conservé sa structure même si elle est dispersée dans PANI et poly(2APhS) pendant la réaction de polymérisation.

Comme discuté plus tôt dans les études FTIR, le nanocomposite de polymère est cristallin. Les pics cristallins observés dans le modèle sont dus à la formation de phases secondaires d'oxyde de chrome. Des pics similaires sont observés par Danielle et al. [15] et Feng et al. [16].

#### *V.1.1.4. Analyse par spectroscopie UV-Vis*

Les spectres UV-visible de Pani, poly(2APhS) et les nanocomposites poly(2APhS)/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pani/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Poly(Ani-co-2APhS) / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont illustrés sur la figure V.3.



**Figure V.3 :** spectres UV-visible de Pani, Poly(2APhS) et les nanocomposites poly(2APhS)/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pani/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Poly(Ani-co-2APhS) / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'étude de la spectrophotométrie UV-vis ont été réalisées pour Pani, Poly(2APhS) et les nanocomposites poly(2APhS)/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pani/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Poly(Ani-co-2APhS) / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. PANi présente toujours une transition  $\pi-\pi^*$ , habituellement plus proche de 335 nm. PANi partiellement oxydé et ses oligomères présentent une absorption supplémentaire autour de 630 nm avec les unités quinoïdes (oxydées) [17]. Ces pics sont caractéristiques de la base de l'émeraude PANi [18, 19] et indiquent que les composites de PANi nanostructurés sont stabilisés dans l'état rédox à base d'émeraude. Le pic à 335 nm est attribué à la transition

$\pi - \pi^*$  des cycles benzénoïdes et le pic à 630 nm est attribuée à l'excitation par transfert de charge de la structure quinoïde.

Un pic avec une longueur d'onde maximale à 315 nm a été observé pour Poly(Ani-co-2APhS) / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ce pic peut être associé à la transition  $\pi - \pi^*$  De la bande benzénoïde conjuguée. Ceci confirme la présence de cycle benzénique dans les nano composites comme dans Pani et le Poly(2APhS). Une autre bande d'absorption observée dans la région visible à 444 nm était pour la transition de la bande polaron. Le spectre UV-vis de la poly (2APhS) a montré deux bandes d'adsorptions situées à 317 nm et 612 nm.

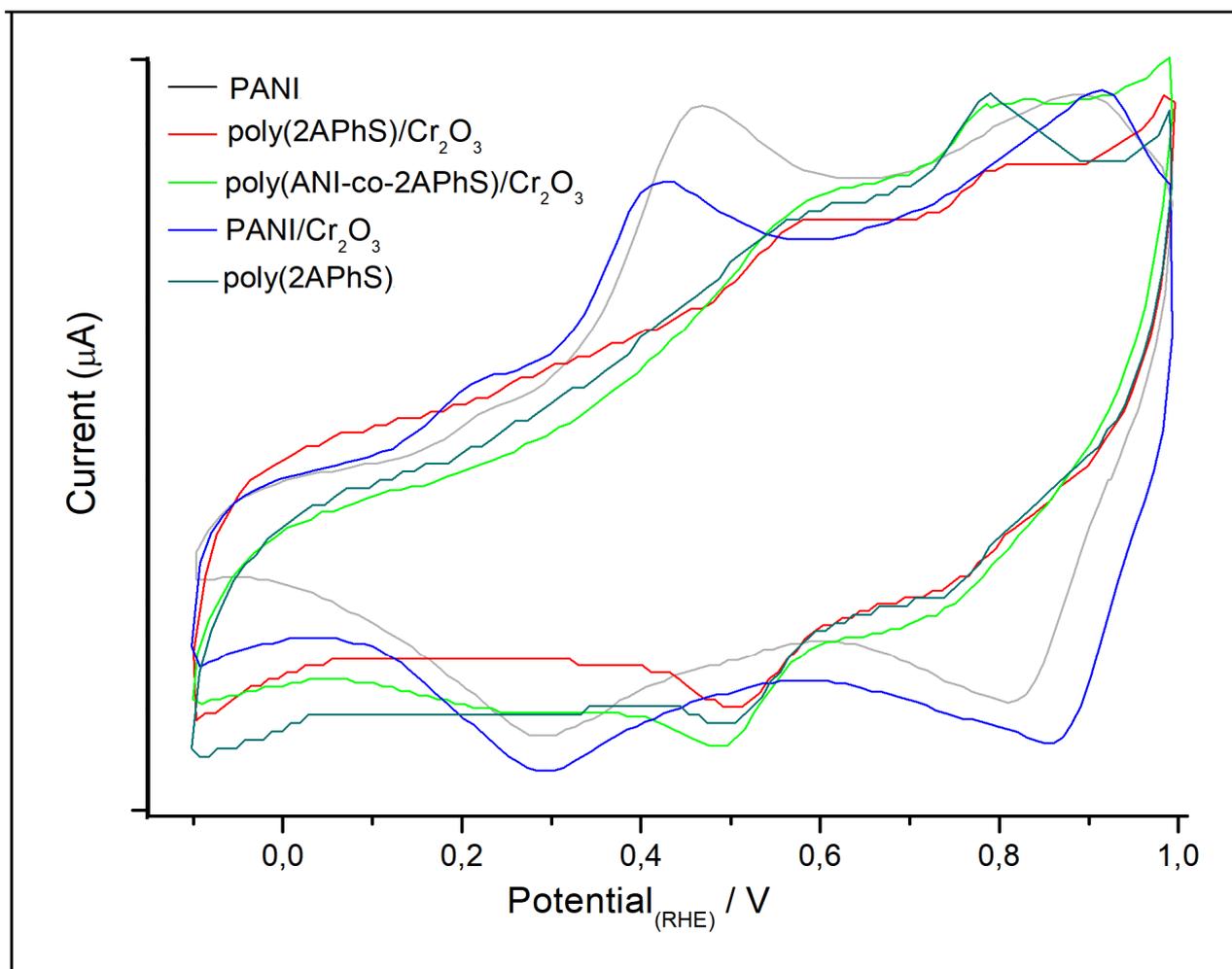
Le tableau V.3. Montre la position des bandes de chaque matériau.

**Tableau V.3.** Les bandes caractéristiques de Pani, poly(2APhS)et les nanocomposites poly(2APhS)/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pani/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Poly(Ani-co-2APhS) / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les polymères et les nanocomposites	La longueur d'onde	
	Transition $\pi - \pi^*$	Transition $n - \pi^*$
Pani	335	630
poly(2APhS)	317	612
Pani/ Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	318	450
poly(2APhS)/ Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	298	525
Poly(Ani-co-2APhS) / Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	315	444

#### V.1.1.5. Propriétés électrochimiques

La figure suivante présente les voltammogrammes cycliques obtenus dans une solution HClO<sub>4</sub> (1M) utilisée comme électrolyte de Pani, poly(2APhS)et les nanocomposites poly(2APhS)/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pani/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Poly(Ani-co-2APhS) / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



*Figure V.4 : Réponses électrochimiques de Pani, Poly(2APhS) et les nanocomposites poly(2APhS)/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pani/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Poly(Ani-co-2APhS)/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

Les réponses électrochimiques de ces produits sont illustrées dans le tableau VI.4.

**Tableau V.4. :** Attribution du principal potentiel Ox/Red de la voltamétrie cyclique de Pani, Poly(2APhS) et les nanocomposites poly(2APhS)/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pani/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Poly(Ani-co-2APhS)/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

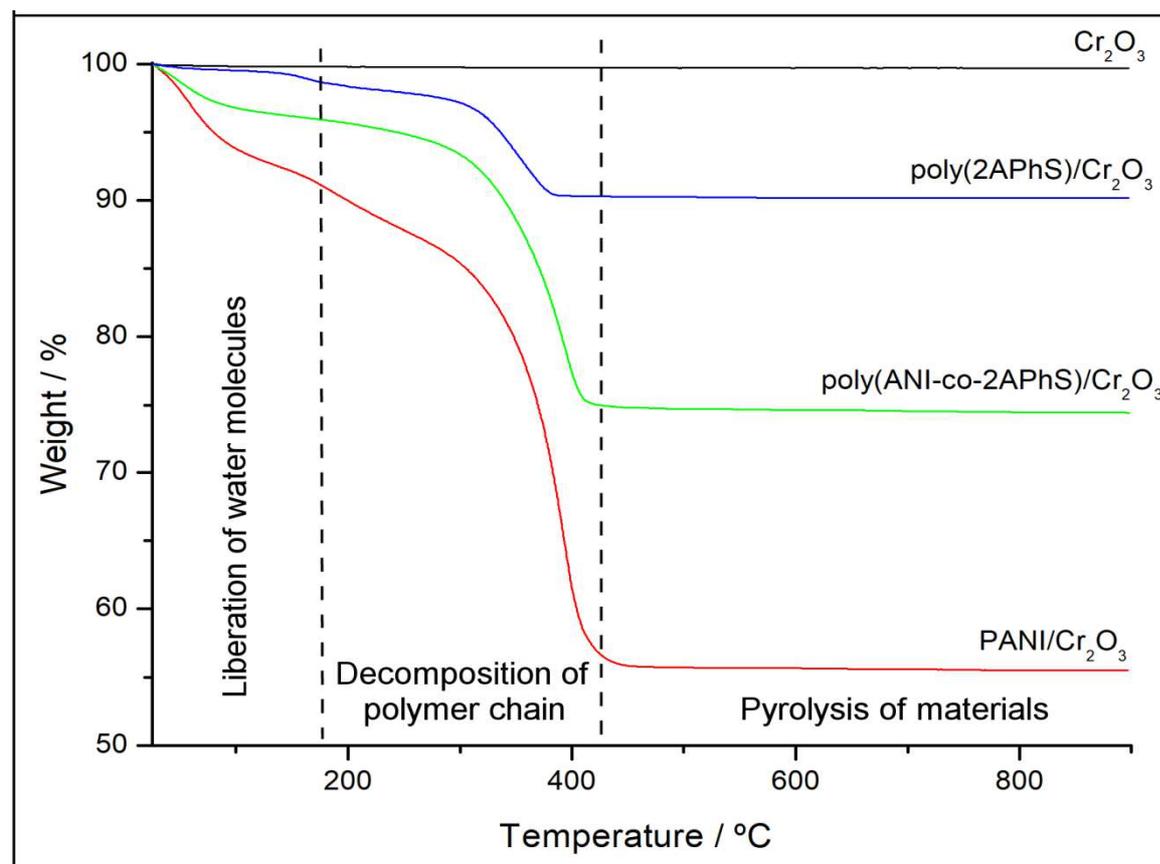
Produit	E <sub>ox1</sub>	E <sub>red1</sub>	ΔEp <sub>1</sub>	E <sub>ox2</sub>	E <sub>red2</sub>	ΔEp <sub>2</sub>
Pani	0,46	0,28	0,18	0,86	0,82	0,04
Poly(2APhS )	0,56	0,49	0,07	0,78	0,74	0,04
Pani/ Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,41	0,30	0,11	0,91	0,86	0,05
poly(2APhS)/ Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,57	0,50	0,07	0,80	0,77	0,03
Poly(Ani-co-2APhS) /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,58	0,49	0,09	0,79	0,74	0,05

D'après les résultats, il est clair que les nanocomposites Pani/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et poly(2APhS)/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présentent de meilleures propriétés de supercapacité que Pani et Poly(2APhS ) seul.

#### V. 1.1.6. Analyse thermique (ATG)

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

La figure V.5 montre les courbes ATG de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et les nanocomposites poly(2APhS)/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pani/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Poly(Ani-co-2APhS) / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figure V.5:** Analyse thermique (ATG) des nanoparticules de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et les nanocomposites poly(2APhS)/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pani/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Poly(Ani-co-2APhS) / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

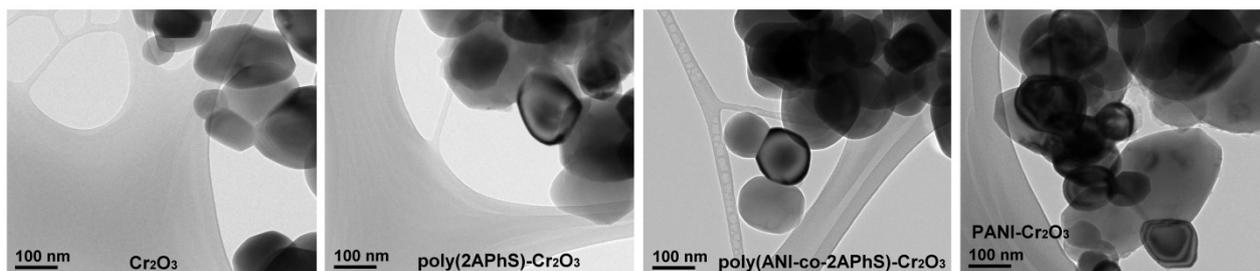
Le Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activé présente deux étapes distinctes de perte de masses. La première étape de la perte de masse entre 25 et 150 °C est attribuée à la perte de molécules d'eau adsorbée. La deuxième étape se produit dans l'intervalle de température de 150 à 900°C. Cela peut être dû à la décomposition complète progressive des nanoparticules.

Le thermogramme des nanocomposites poly(2APhS)/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pani/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Poly(Ani-co-2APhS) / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> indique trois étapes majeures de perte de masse. La première étape à environ 150 °C est considérée comme un stade initial de déshydratation et en raison de la désorption de l'eau absorbée à la surface du polymère dopé [20]. La perte de masse au deuxième stade qui commence après 150 °C jusqu'à 400 °C indique

la rupture de la chaîne de polymère [21]. Au dessus de 400 ° C, les résultats obtenus sont associés aux pyrolyses des matériaux.

#### V.1.1.7. Microscopie électronique à transmission (TEM)

Les images TEM des nanoparticules de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et les nanocomposites poly(2APhS)/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pani/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Poly(Ani-co-2APhS) / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont représentées sur la figure VI.6.



**Figure V.6** images TEM des nanoparticules de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et les nanocomposites poly(2APhS)/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pani/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Poly(Ani-co-2APhS) / Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Il a été confirmé que les nanoparticules Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont incorporée dans les polymères par TEM .La structure de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peuvent être clairement observés dans la figure.

## Conclusion

Des nanocomposites hybrides sont préparés par la polymérisation oxydative in situ en utilisant des monomères (2APhS et/ou ANI), (3ClAni et/ou ANI) et une charge de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Les analyses DRX, UV-visible et FT-IR montrent une forte interaction entre le polymère et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et confirment la présence des nanoparticules de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et du polymère dans les produits obtenus, Les analyses DRX montrent la structure cristalline des nanocomposites (polymère/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 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 de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la matrice polymère obtenu.

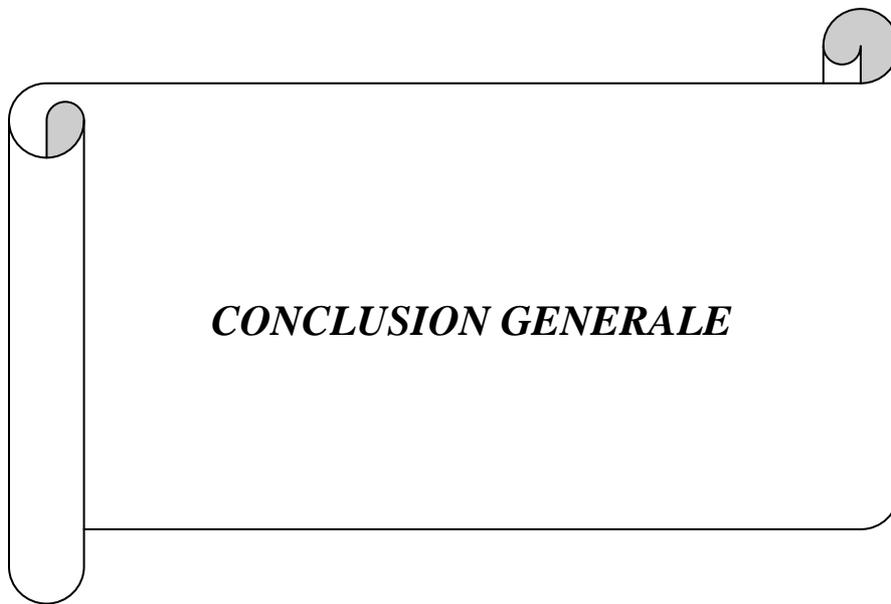
Nous avons étudié la stabilisé thermique des nanocomposites, nous pouvons conclure que les nanocomposites sont stabilisés thermiquement par la présence de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la matrice polymère.

D'après les résultats obtenus le PANI/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présente un rendement très important et le nanocomposite à matrice poly (2APhS) donne le meilleur rendement par rapport aux PANI et ses copolymères.

## Références bibliographiques

- [1]. D.O. Cowan and F.M. Wlygul, Chem. Eng. News, 64 (1986) 28.
- [6]. R. Singh, R.P. Tandon, V.S. Panwar, S. Chandra, J. Appl. Phys. 64 (4) (1991) 2504. |
- [7]. S. Kivelson, Phys. Rev. Lett. 46 (1981) 1344. |
- [8]. S.C. Raghavendra, S. Khasim, M. Revanasiddappa, M.V.N. Ambika Prasad, A.B. Kulkarni, Bull. Mater. Sci. 26 (7) (2003) 733.
- [9] M. F. Zhou and L. Andrews, “Infrared spectra and density functional calculations of the CrO<sub>2</sub><sup>-</sup>, MoO<sub>2</sub><sup>-</sup>, and WO<sub>2</sub><sup>-</sup> molecular anions in solid neon,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 111, p. 4230, 1999.
- [10] K. H. Xiang, R. Pandey, J. M. Recio, E. Francisco, and J. M. Newsam, “A theoretical study of the cluster vibrations in Cr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,” *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 104, no.5, pp. 990–994, 2000.
- [11]. B. Vijayakumar<sup>1</sup>, K. O. Anjana and G. Ranga Rao 2015
- [12] Rees C A, Provis J L, Lukeya G C, van Deventer J S J 2007 Langmuir 23 8170
- [13] R.H. Bugmass, L.W. Shacklette; Phys. Rev., B29, 5872 (1989).
- [14] F.R. Díaz, C.O. Sánchez, M.A. del Valle, L. Ugalde, L. Gargallo. Synthesis, characterization and electrical properties of poly[bis-(2-aminophenyl)disulfide] and poly[bis(2-aminophenyl)diselenide]. *Synthetic Metals*. 105 (1999) 161-169.
- [15] Schnitzler, D.C.; Zarbin, A.J.G. Organic-inorganic hybrid materials formed from TiO<sub>2</sub> nanoparticles and polyaniline. *J. Braz. Chem. Soc.* 2004, 15, 378–384.
- [16] Feng, W.; Sun, E.; Fujii, A.; Wu, H.; Nihara, K.; Yoshino, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2000, 73, 2627–2630.
- [17] Libert J, Cornil J, dos Santos D A, Bredas J L 1997 Phy. Rev. B, **56**(14) 8638
- [18] Cho M S, Park S Y, Hwang J Y, Choi H J 2004 Mater. Sci. Engg.: C 24 15
- [19] Glasel H -J, Hartmann E, Hormes J 1999 J. Mater. Sci. 34 1
- [20] R. Ganesan; A Gedanken, *Nanotechnology*, 2008, 19, 435709-435713.

[21] I Dumitrescu; CA Nicolae; AM Mocioiu; RA Gabor; M Grigorescu; M Mihailescu, *UPB Sci. Bull.*, 2009, 71,63-72.



***CONCLUSION GENERALE***

## CONCLUSION GENERALE

---

Les matériaux nanocomposites "organique-inorganique" sont l'objet d'un intérêt immense, en permettant d'assembler à la fois certaines propriétés d'un matériau inorganique et d'un polymère. Cette symbiose, peut aussi amener des propriétés complètement nouvelles et ouvre un vaste champ d'investigations. Dans ce travail, nous avons synthétisé des composites à base de poly(2-aminophényldisulfide) et polyaniline sur différents supports. Les travaux que nous avons menés en vue de synthétiser de ces nanocomposites nous ont permis de mettre au point trois parties, en premier, nous avons réalisé des synthèses avec l'utilisation du dioxyde de silice, en second les nanocomposites ont été préparés avec le carbure de silicium. Enfin on a utilisé l'oxyde de chrome.

Les essais décrits dans les trois chapitres avaient pour but de mettre en évidence la possibilité d'obtenir des nanocomposites avec un bon rendement. Les synthèses de chaque polymère avec différentes charges ont des rendements distincts par exemple la synthèse du nanocomposite à base de PANI présente la valeur la plus importante et surtout quand on a utilisé une quantité de 2 g de SiC. La synthèse des nanocomposites poly(2APhS)/renfort donne la valeur de rendement la plus élevée lorsqu'on a utilisé le carbure de silicium. Cependant les synthèses des composites qui comprennent poly (ANI-co-2APhS) présentent des valeurs importantes si on a ajouté aux eux 2 g de SiC. la quantité des renforts a un effet remarquable sur les valeurs de rendement.

## CONCLUSION GENERALE

---

Les analyses DRX ; FT-IR et UV-vis montre une forte interaction entre le polymère et le renfort ce qui augmente la stabilité de polymère, ceci est confirmé par l'analyse thermique (ATG) qui montre que la stabilité thermique des nanocomposites synthétisés est élevée que celle des polymères purs.

La réponse électrochimique analysée par la voltamétrie cyclique, donne l'observation que la polymérisation dans le dioxyde de silicium et dans le carbure de silicium ainsi dans l'oxyde de chrome produit des polymères électroactifs.