

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

بوزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université MUSTAPHA Stambouli

Mascara



جامعة مصطفى أسطمبولي

معسكر

Faculté des Sciences Exactes

Département de Chimie

Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Eau

THESE de DOCTORAT en SCIENCES

Spécialité Chimie

Intitulée

Synthèse, caractérisation et fonctionnalisation de matériaux hybrides conducteurs à base de l'aniline et l'aniline substituée avec des oxydes métalliques.

Présentée par : DAIKH Samia

Le : 09/04/2019

Devant le jury :

Président	M ^r . BOUCHEKARA Mohammed	Pr	U. Mustapha Stambouli de Mascara
Examineur	M ^r . FERRAHI Issam Mohammed	Pr	U. d'Oran 1
Examineur	M ^r . BOUSALEM Smain	Pr	C.U Ain Temouchent
Examineur	M ^r . MEGHABAR Rachid	Pr	U. d'Oran 1
Examineur	M ^r . SAHNOUN Mohammed	Pr	U. Mustapha Stambouli de Mascara
Encadreur	M ^r . BENYOUCEF Abd Alghani	Pr	U. Mustapha Stambouli de Mascara

Année Universitaire : 2018-2019

Avants propos

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Génie des Procédés et Chimie des Solutions, Université de Mustapha Stambouli Mascara.

Je tiens à témoigner ma reconnaissance à M. **BOUCHEKARA Mohamed** professeur à l'université de Mustapha Stambouli de Mascara qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à M.**MEGHABAR Rachid**, Professeur à l'Université d'Es-Senia à Oran, pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je remercie vivement M. **FERRAHI Mohammed Issam**, Professeur à l'Université d'Es-Senia à Oran d'avoir accepté de participer à ce jury.

Je remercie aussi chaleureusement M. **BOUSALEM Smain** professeur au centre universitaire d'Aïn Témouchent d'avoir accepté de participer à ce jury.

Mes remerciements vont à M. **M^r. SAHNOUN Mohammed** professeur à l'université de Mustapha Stambouli de Mascara, qui a accepté la charge d'examineur.

Je suis très reconnaissante à monsieur **BENYOUCEF Abdelghani**, professeur à l'Université de Mustapha Stambouli de Mascara, pour avoir encadré cette thèse en me laissant une grande liberté et beaucoup d'autonomie. Je le remercie également pour sa disponibilité, la pertinence de ses remarques, la confiance qu'il m'a toujours témoignée et pour sa rigueur notamment lors de la rédaction de cette thèse.

J'adresse mes plus vifs remerciements à monsieur **CHOULI Faiza**, M.C.A à l'Université de Mustapha Stambouli de Mascara pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail. Son expérience, m'a aidé dans l'accomplissement de ce travail.

Dédicaces

Ce travail est dédié à :

- A la mémoire très chère maman
- A mon très cher père
- A mes chers frères et sœurs
- A mon cher époux
- A mes petits princes Mohamed et Anes
- A toutes mes amies
- A mes collègues
- Et a tous ceux qui me sont chers

SOMMAIRE GENERAL

Avants propos

Dédicaces

LISTE DES ABREVIATIONS

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE 7

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1- POLYMERES CONJUGUÉS	11
I. 1.1. Généralités sur les polymères conjugués	11
I. 1. 2. Synthèse des polymères conjugués	12
I. 1. 2. 1. Voie chimique	12
I.1. 2. 2. Voie électrochimique	13
I.1. 3. Structure électronique des polymères conjugués	13
I. 1. 4. Dopage des polymères conjugués	15
I. 1. 5. Applications des polymères conjugués	16
I. 1. 6. Propriétés physiques des polymères conducteurs	18
I. 1. 7. Conductivité	19
I. 1. 8. Polyaniline (PANI) parmi les polymer conducteurs	21
I. 1. 8. 1. Synthèse de Polyaniline	22
I. 1. 8. 2. Influence du milieu sur les propriétés optiques de la PANI	22
I. 1. 8. 3. Mécanisme de polymérisation de la PANI	23
I. 1. 8. 4. Dopage de la PANI	24
I.1.8.5. Les propriétés physico-chimiques de la polyaniline	25
I.1.8.6.Caractérisation de la PANI par UV	27

I.1.8.7. Effet de la longueur de conjugaison	27
I.1.8.8. L'influence des paramètres de synthèse sur les propriétés	28
I.1.8.9. Influence de la température de réaction	28
I.1.8.10. Influence du temps de réaction	29
I.1.8.11. Influence de la concentration de la solution Acide	29
I.1.8.12. Influence du rapport molaire du monomère /oxydant	30
I. 1. 9 Le p-anisidine (PPA) parmi les polymères conducteurs	30
I.2.Les nanocomposites	32
I.2.1.Description des nanocomposites	32
I.2.2.Classifications des nanocomposites	32
I.2.2.1 Définition	32
I.2.2.2 Classification des nanocomposites suivant la matrice	33
I.2.2.3 Classification suivant Les différents types de renforts ou charges	34
Les nanoparticules	
I.2.2.4.Propriétés des nanocomposites	34
I.2.3. Les applications des nanocomposites	35
I.3.Description des nanoparticules (les charges)	35
I.3.1.Oxydes métalliques	37
I.3.1.1 Définition d'oxydes métalliques	37
I.3.1.2. Les deux types d'oxyde métallique	38
I.3.1.3. Propriétés des nanoparticules des oxydes métalliques	38
I.3.1.4. Application des oxydes métalliques	39
I.3.2. L'oxyde de zinc	40
I.3.2.1. Les propriétés électromécaniques du cristal de ZnO	41
I.3.2.2. Propriétés optiques	41
I.3.2.3.Propriétés chimiques et catalytiques	45

I.3.2.4 Applications de l'oxyde de zinc	45
I.3.3. L'alumine (Al ₂ O ₃)	47
I.3.3.1. Propriétés et intérêt industriel	47
I.3.3.2. Structures et génération des différentes variétés d'Alumine	48
I.3.3.2.1. La phase alpha	48
I.3.3.2.2. La phase gamma	49
I.3.3.2.3. Les phases eta, delta et theta	49
I.3.3.2.4. La phase κ	49
I.3.3.3. Les différentes applications d'alumine	49
I.3.4. Les oxydes de cuivre	50
I.3.4.1. La cuprite Cu ₂ O	50
C. Propriétés physiques de Cu ₂ O	52
I.3.4.2. La ténorite Cu O	52
I.3.4.2. Application de Cu O	55
I.3.4.3.1. Choix de méthode d'élaboration	57
Références bibliographiques	59

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

II.1. produits et matériels	67
II.2. Synthèse des nanocomposites	67
II.2.1. Synthèse des nanocomposites obtenus par homopolymérisation in situ oxydative.	67
II.2.2. Synthèse des composites obtenus par copolymérisation in situ oxydative	68
II.3. Techniques D'analyse Et De Caracterisation Utilisees	68
II.3.1. Les diagrammes de diffraction des rayons X	68
II.3.1.1 Principe de la diffraction des rayons X	69
II.3.1.2 Champs d'application	72
II.3.2 Spectrométrie UV-vis	72

II.3.2.1 Principe de l'UV-vis	72
II.3.2.2 Instrumentation dans l'UV-vis	73
II.3.3.3 Spectrométrie infrarouge	74
II.3.3.1 Généralités	74
II.3.3.2 Principe de la spectrométrie infrarouge	75
II.3.3.3 Spectromètres à transformée de Fourier (FTIR)	76
II.3.3.4 Interprétation des spectres IR	77
II.3.4 La microscopie électronique à transmission (TEM)	77
II.3.5 L'analyse thermique	78
II.3.5.1 Principe d'analyse thermogravimétrique(ATG)	79
II.3.6. Voltamogrammes cycliques	80
II.3.6.1 .Principe de la méthode	81
II.3.7.Calcul de conductivité électrique	82
II.3.7.1 Principe de la méthode	82
Références bibliographiques	84

CHAPITRE III : CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES (POLYMERE / ZnO)

III.1. Introduction	86
III.2. Synthèse des nanocomposite polymère/ZnO	87
III.3. CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES (POLYMERE/ZnO)	88
III.3.1. Caractérisations des nanocomposites à base d'ANILINE dopé par l'acide chlorhydrique et / ou le chlorure de zinc	88
III.3.1.1. Rendement massique	88
III.3.1.2. Caractérisations par diffraction des rayons X (DRX)	89
III.3.1.3. Caractérisations par Spectroscopie IR	91
III.3.1.4. Caractérisations par spectroscopie UV-Vis	93
III.3.1.5. Analyse thermogravimétrique (TGA)	96

III.3.1.6. Microscopies électroniques à transmission (TEM)	97
III.3.1.7. Propriétés électrochimiques	98
III.3.1.8. Caractérisation de la conductivité électrique	99
III.3.1.9. Mécanisme de formation des nanocomposites (polymère/ ZnO)	100
III.3.2. Caractérisations des nanocomposites à base de p-anisidine dopé par l'acide chlorhydrique et / ou le chlorure de zinc	101
III.3.2.1. Détermination du rendement massique	101
III.3.2.2. Caractérisation par diffraction des rayons X	102
III.3.2.3. Caractérisations par Spectroscopie IR	103
III.3.2.4. Études par spectroscopie UV-Vis	104
III.3.2.5. Propriétés électrochimiques	105
III.3.3. Caractérisations des nanocomposites à base de copolymère de l'aniline avec le p-anisidine dopé par l'acide chlorhydrique et / ou le chlorure de zinc	107
III.3.3.1. Détermination du rendement massique	107
III.3.3.2. Caractérisation par diffraction des rayons X .	107
III.3.3.3. Caractérisations par Spectroscopie IR	109
III.3.3.4. Études par spectroscopie UV-Vis	111
III.5.4. Propriétés électrochimiques	112
Conclusion	114
Références bibliographiques	116

CHAPITRE IV : CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES (POLYMERE / Al₂O₃)

IV.1. Introduction	119
IV.2. synthèse de nanocomposites polymère/ Al ₂ O ₃	119
IV.3. CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES (POLYMERE/Al ₂ O ₃)	121
IV.3.1. Caractérisation des nanocomposites à base d'ANILINE	121
IV.3.1.1. Détermination du rendement massique	121
IV.3.1.2. Caractérisation par diffraction des rayons X	121

IV.3.1.3. Caractérisations par Spectroscopie IR	123
IV.3.1.4. Propriétés électrochimiques	125
IV.3.1.5. Analyse par spectroscopie UV-visible	127
IV.3.1.6. Microscopie électronique à transmission (MET)	128
IV.3.2. Caractérisation des nanocomposites à base de para-anisidine	129
IV.3.2.1. Détermination du rendement massique	129
IV.3.2.2. Caractérisation par diffraction des rayons X	129
IV.3.2.3. Caractérisations par Spectroscopie IR	130
IV.3.2.4. Propriétés électrochimique	132
IV.3.2.5. Analyse par spectroscopie UV-visible	134
IV.3.3. Caractérisation des nanocomposites à base de (ANI co PA)	135
IV.3.3.1. Détermination du rendement massique	135
IV.3.3.2. Caractérisation par diffraction des rayons X	135
IV.3.3.3. Caractérisations par Spectroscopie IR	136
IV.3.3.4. Propriétés électrochimique	137
IV.3.3.5. Analyse du spectre UV-visible	139
IV.4. Conclusion	140
Références bibliographiques	141

CHAPITRE V : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES NANOCOMPOSITES À BASE DE P-ANISIDINE ET L'ANILINE AVEC CuO

V.1. Introduction	142
V.2. Synthèse de nanocomposites polymère/ CuO	143
V.3. CARACTÉRISATION DES NANOCOMPOSITES (POLYMERE/CuO)	144
V.3.1. Caractérisation des nanocomposites à base d'ANILINE	144
V.3.1.1. Détermination du rendement massique	144
V.3.1.2. Caractérisation par diffraction des rayons X	145
V.3.1.3. Analyses UV–VIS	147

V.3.1.4. Caractérisations par Spectroscopie IR	147
V.3.1.5. Propriétés électrochimiques	149
V.3.2. Caractérisation des nanocomposites à base de para-anisidine	150
V.3.2.1. Détermination du rendement massique	150
V.3.2.2. Caractérisation par diffraction des rayons X	151
V.3.2.3. Caractérisations par Spectroscopie IR	152
V.3.1.3. Analyses UV–VIS	155
V.3.2.3. Propriétés électrochimiques	156
V.3.3. Caractérisation des nanocomposites à base de (ANI coPA)	157
V.3.3.1. Détermination du rendement massique	157
V.3.3.2. Caractérisation par diffraction des rayons X	158
V.3.2.3. Caractérisations par Spectroscopie IR	159
V.1.2.4. Analyse par spectroscopie UV-visible	161
V.3.3.5. Propriétés électrochimique	163
V.4. Conclusion	164
Références bibliographiques	166
CONCLUSION GENERALE	169
ABSTRACT	
RESUME	
الملخص	

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Principales familles de polymères conjugués.....	12
Figure I.2: Evolution des niveaux d'énergie, de la simple molécule d'éthylène possédant une seule double liaison (niveaux discrets) au poly (acétylène) possédant n doubles liaisons conjuguées (structure en bandes.....)	15
Figure I.3: représentation dans le modèle de bande des différents matériaux isolant, conducteur et semiconducteur.....	16
Figure I.4: Conductivité électrique de quelques polymères et des métaux.....	20
Figure I.5: Motifs réduit et oxydé de la PANI.....	21
Figure I.6 : Mécanisme de polymérisation d'aniline.....	24
Figure I.7: Le dopage de la polyaniline.....	25
Figure I.8: Modèle du polaron localisé.....	28
Figure I.9: Variation du rendement de la PANI en fonction du temps	29
Figure I.10 : Définition morphologique de nanocomposites:(1) Composite à renforts de dimension inférieure ou égale au nanomètre. (2) Matériaux résultant de mélanges multiphasiques, avec une répartition en tailles caractéristiques, voisine de la centaine de nanomètres, voire inférieure.....	33
Figure I.11: Structure de bande du ZnO (la référence 0 correspond au maximum d'énergie de la bande de valence).....	42
Figure I.12 : Courbe de dispersion des indices de réfraction n_e (a) et n_o (b).....	44
Figure I.13: Structure de l'Alumine.....	48
Figure I.14 : Représentation schématique de la structure cristallographique de Cu ₂ O.....	51
Figure I.15: Représentation schématique de la structure cristallographique de Cu O : les sphères grises représentent les ions Cu ²⁺ et les sphères rouges les ions O ²⁻	53
Figure II.1 : L'équipement Bruker CCD-Apex.....	69
Figure II.2 : Schéma représentant les géométries de diffraction de Bragg symétriques et asymétriques avec les deux conditions possibles d'incidence pour une réflexion asymétrique.....	70
Figure II.3: Schéma représentant la géométrie coplanaire d'une mesure de diffraction.....	70
Figure II.4: Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plan réticulaire.....	71
Figure II.5 : Représentation schématique d'un spectrophotomètre de type monofaisceau à onochromateur.....	73
Figure II.6 : Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.....	76
Figure II.7 : a) TG (%) : perte de masse absolue (g)/masse de l'échantillon (g) et b) DTG (%/min) : dérivée du signal TG par rapport au temps	78
Figure II.8 : Schéma de principe d'ATG.....	80
Figure II.9 : Schéma du dispositif électrochimique.....	80
Figure II.10 : Potentiostat pour le contrôle de la potentiel de l'électrode par rapport à un électrode de référence.....	82
Figure II.11 : Montage de mesure de résistivité avec une sonde quatre pointes.....	83
Figure III.1: Schéma de préparation de nanocomposites PANI/ZnO.....	88

Figure III.2 : Schémas de diffraction DRX de nanoparticules de ZnO, de PANI, de PANI / ZnO (dopé par HCl-ZnCl ₂), de PANI / ZnO (dopé par HCl) et de nanocomposites PANI / ZnO (dopés par ZnCl ₂)	88
Figure III.3 : Spectres d'adsorption FTIR de nanoparticules de PANI pur, de ZnO, de PANI / ZnO (dopé au HCl-ZnCl ₂), de PANI / ZnO (dopé au HCl) et de nanocomposites PANI / ZnO (dopés au ZnCl ₂).....	92
Figure III.4 : Spectres UV-vis des nanocomposites PANI pure, PANI / ZnO (dopés par HCl-ZnCl ₂), PANI / ZnO (dopés au HCl) et PANI / ZnO (dopés au ZnCl ₂).....	94
Figure III.5 : Analyse thermique(ATG) de nanoparticules de ZnO, PANI pur, PANI / ZnO (dopé par HCl-ZnCl ₂), PANI / ZnO (dopé par HCl) et PANI / ZnO (dopé par ZnCl ₂) obtenues dans une atmosphère d'azote au chauffage taux de 10 ° C / min	96
Figure III.6: Images TEM de nanoparticules et de nanocomposites: (A) ZnO; (B) PANI / ZnO (dopé au HCl-ZnCl ₂); (C) PANI / ZnO (dopé au HCl); (D) PANI / ZnO (dopé ZnCl ₂).....	97
Figure III.7 : Réponses électrochimiques des nanocomposites Polyaniline / ZnO dopé par Hcl et /ou ZnCl ₂ et le polymère pur polyaniline.....	99
Figure III.8 : Schémas de diffraction DRX de nanoparticules de ZnO, de PANIS, de PANIS / ZnO (dopé par HCl-ZnCl ₂), de PANIS / ZnO (dopé par HCl) et de nanocomposites PANIS / ZnO (dopés par ZnCl ₂).....	102
Figure III.9 : Spectres d'adsorption FTIR de nanoparticules ZnO ,de PANIS pur , de PANIS / ZnO (dopé au HCl-ZnCl ₂), de PANIS / ZnO (dopé au HCl) et de nanocomposites PANIS / ZnO (dopés au ZnCl ₂).....	103
Figure III.10 : Spectres UV-vis des nanocomposites PPA pure, PPA / ZnO (dopés par HCl-ZnCl ₂), PPA / ZnO (dopés au HCl) et PPA / ZnO (dopés au ZnCl ₂).....	105
Figure III.11: Réponses électrochimiques des nanocomposites Poly (p-anisidine)/ ZnO dopé par Hcl et /ou ZnCl ₂ et le polymère pur poly(p-anisidine).....	106
Figure III.12: Les spectres de diffraction DRX de nanoparticules de ZnO, de co(ANI-ANIS), de co(ANI-ANIS)/ ZnO (dopé par HCl-ZnCl ₂), de co(ANI-ANIS) / ZnO (dopé par HCl) et de nanocomposite co(ANI-ANIS) / ZnO (dopés par ZnCl ₂).....	108
Figure III.13: Spectres d'adsorption FTIR de nanoparticules de ZnO, de co(ANI-ANIS), de co(ANI-ANIS)/ ZnO (dopé par HCl-ZnCl ₂), de co(ANI-ANIS) / ZnO (dopé par HCl) et de nanocomposite co(ANI-ANIS) / ZnO (dopés par ZnCl ₂).....	109
Figure III.14 : Spectres UV-vis des nanocomposites de co(ANI-ANIS), de co(ANI-ANIS)/ ZnO (dopé par HCl-ZnCl ₂), de co(ANI-ANIS) / ZnO (dopé par HCl) et de nanocomposite co(ANI-ANIS) / ZnO (dopés par ZnCl ₂).....	111
Figure III.15: Réponses électrochimiques des nanocomposites Poly (p-anisidine)/ ZnO dopé par Hcl et /ou ZnCl ₂ et le polymère pur poly(p-anisidine)	113
Figure IV.1: Schéma de préparation des nanocomposites polymère/Al ₂ O ₃	120
Figure IV.2: Spectres DRX d'Al ₂ O ₃ , de PANI pur et des nanocomposites PANI/Al ₂ O ₃ aVec différentes quantités d'Al ₂ O ₃ (1 g, 1.5g et 2 g).....	122
Figure IV.3 : Spectres FT-IR d'Al ₂ O ₃ , de PANI pur et des nanocomposites PANI/Al ₂ O ₃ aVec différentes quantités d'Al ₂ O ₃ (1 g, 1.5g et 2 g).....	124
Figure IV.4 : Réponses électrochimiques de PANI pur et des nanocomposites PANI/Al ₂ O ₃ avec différentes quantités d'Al ₂ O ₃ (1 g, 1.5g et 2 g).)	126
Figure IV.5: Spectres UV-Vis de PANI pur et des nanocomposites PANI/Al ₂ O ₃ avec différentes quantités d'Al ₂ O ₃ (1 g, 1.5g et 2 g).....	127

Figure IV.6: Les images MET de (a) les nanoparticules d'Al ₂ O ₃ et des nanocomposites: (b) PANI/Al ₂ O ₃ (1g), (c) PANI/Al ₂ O ₃ (1.5g), (d) PANI/Al ₂ O ₃ (1g).....	128
Figure IV.7: Spectres DRX d'Al ₂ O ₃ , de PPA pur et des nanocomposites PPA/Al ₂ O ₃ avec différentes quantités d'Al ₂ O ₃ (1 g, 1.5g et 2 g).....	130
Figure IV.8: Spectres FT-IR d'Al ₂ O ₃ , des nanocomposites et de poly (p-anisidine) pure.....	131
Figure IV.9: Réponses électrochimiques de PPA pur et des nanocomposites PPA/Al ₂ O ₃ avec différentes quantités d'Al ₂ O ₃ (1 g, 1.5g et 2).....	133
Figure IV.10: Spectres UV-Vis de PANI pur et des nanocomposites PANI/Al ₂ O ₃ avec différentes quantités d'Al ₂ O ₃ (1 g, 1.5g et 2 g).	134
Figure IV.11: Spectres DRX d'Al ₂ O ₃ , de copolymère (ANI-PPA) pur et des Nanocomposites à base de (ANI coPA) avec différentes quantités d'Al ₂ O ₃ (1g, 1.5g et 2g).....	136
Figure IV.12: Spectres IR d'Al ₂ O ₃ , de copolymère (ANI-PPA) pur et des nanocomposites à base de (ANI coPA) avec différentes quantités d'Al ₂ O ₃ (1g, 1.5g et 2g).....	137
Figure IV.13 : Réponses électrochimiques de copolymère (ANI-PA) pur et des nanocomposites à base de (ANI coPA) avec différentes quantités de Al ₂ O ₃ (1g, 1.5g et 2g).....	138
Figure IV.14 : Spectres UV-Vis de copolymère (ANI-PA) pur et des nanocomposites à base de (ANI coPA) avec différentes quantités d'Al ₂ O ₃ (1 g, 1.5g et 2 g).....	139
Figure V.1: Les Spectres DRX de CuO, Poly aniline pur, et des nanocomposites Poly (aniline)/ CuO avec différentes quantités de CuO (0.2g, 1g et 2g).....	145
Figure V.2 : Les spectres UV-vis de CuO, Poly (aniline) pur, et des nanocomposites Poly (aniline)/ CuO avec différentes quantités de CuO.....	147
Figure V.3. : Spectres IR de CuO, de copolymère (ANI-PPA) pur et des nanocomposites à base de (ANI coPA) avec différentes quantités de CuO (1 g, 1.5g et 2 g).....	148
Figure V.4 : Réponses électrochimiques des nanocomposites PANI/ CuO avec différentes quantités de CuO (1g, 1.5g et 2g).....	150
Figure V.5 : Les Spectres DRX de ZnO, PPA pur, et des nanocomposites PPA/ CuO avec différentes quantités de ZnO (0.2g, 1g et 2g).....	152
Figure V.6: Spectres FT-IR de CuO, de PANI pur et des nanocomposites PANI/ CuO avec différentes quantités de CuO (0.2 g, 1g et 2 g).....	153
Figure V.7 : Spectres UV-Visible des nanocomposites PPA/CuO avec différentes quantités de CuO (0.2g, 1g et 2g).....	155
Figure V.8 : Réponses électrochimiques des nanocomposites PPA/ CuO avec différentes quantités de CuO (1g, 1.5g et 2g).....	157
Figure V.9 : Spectres DRX de CuO, de copolymère (ANI-PPA) pur et des nanocomposites à base de (ANI co PA) avec différentes quantités de CuO (0.2g, 1g et 2g).....	158
Figure V.10: Spectres FT-IR de CuO et des nanocomposites à base de poly(ANI coPA) avec différentes quantités de CuO (0.2g, 1g et 2g).....	160
Figure V.11: Spectres UV-Visible des nanocomposites à base de (ANI coPA) avec différentes quantités de CuO (0.2g, 1g et 2g).....	162
Figure V.12: Réponses électrochimiques des nanocomposites à base de (ANI coPA) avec différentes quantités de CuO (0.2g, 1g et 2g).....	163

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1. Domaines d'application des polymères conjugués (PC)	17
Tableau I.2. Identification de la substance (p- anisidine)	31
Tableau I.3. Quelques propriétés physicochimiques de p-anisidine.....	32
Tableau I.4. Liste des principaux oxydes métalliques	38
Tableau I.5. Comparaison du gap de différents semi-conducteurs couramment utilisés dans l'industrie de la microélectronique	43
Tableau I.6. Propriétés de l'oxyde de zinc	44
Tableau I.7. Données cristallographiques de la cuprite.....	51
Tableau I.8. Propriétés physiques de Cu ₂ O	52
Tableau I.9. Données cristallographiques de la ténorite.....	53
Tableau I.10. Les propriétés électriques de Cu O.....	54
Tableau I.11. Les propriétés physiques de CuO.....	55
Tableau II.1. Les Produits utilisés.....	67
Tableau II.2. Les masses des monomères utilisés.....	68
Tableau II.3. Les masses des monomères utilisés.....	68
Tableau III.1. Conditions des réactions pour les synthèses des nanocomposites polymère/ZnO.....	88
Tableau III.2. Rendements des nanocomposites synthétisés à base de PANI dopé par l'acide chlorhydrique et / ou le chlorure de zinc.....	88
Tableau III.3. Tailles de cristallites de plan 100 de pics nanoparticules de ZnO, de PANI / ZnO (dopé par HCl-ZnCl ₂), de PANI / ZnO (dopé par HCl) et de nanocomposites PANI / ZnO (dopés par ZnCl ₂)	90
Tableau III.4. FTIR pics de nanoparticules de ZnO, PANI pur (HCl), PANI / ZnO (dopé par HCl-ZnCl ₂), PANI / ZnO (dopé au HCl) et nanocomposites PANI / ZnO (dopés au ZnCl ₂).....	93
Tableau III.5. Propriétés spectrales d'absorption UV-vis (λ_1 et λ_{onset}), énergie de bande interdite optique (E_g) et conductivité électrique de PANI pur, (dopé par HCl-ZnCl ₂) PANI / ZnO, (dopé par HCl) PANI / ZnO et nanocomposites PANI / ZnO (dopés au ZnCl ₂).....	96
Tableau III.6. Rendements des nanocomposites synthétisés à base de p-anisidine dopé par l'acide chlorhydrique et / ou le chlorure de zinc	101
Tableau III.7. Réponses électrochimiques des nanocomposites Poly (p-anisidine)/ ZnO dopé par HCl et /ou ZnCl ₂ et le polymère pur poly(p-anisidine)	106
Tableau III.8. Rendements des nanocomposites synthétisés à base de co(ani-anis) dopé par l'acide chlorhydrique et / ou le chlorure de zinc.	107
Tableau III.9. Réponses électrochimiques des nanocomposites à base de copolymère de l'aniline avec le p-anisidine dopé par l'acide chlorhydrique et / ou le chlorure de zinc....	110
Tableau III.10. Les bandes caractéristiques des nanocomposites de co(ANI-PA), de co(ANI-PA)/ZnO(dopé par HCl-ZnCl ₂), de co(ANI-PA)/ZnO (dopé par HCl) et de nanocomposite co(ANI-PA)/ZnO(dopé par ZnCl ₂).....	112

Tableau III.11. réponses électrochimiques des nanocomposites à base de copolymère de l'aniline avec le p-anisidine dopé par l'acide chlorhydrique et/ou le chlorure de zinc.....	113
Tableau IV.1. Conditions des réactions pour les synthèses des nanocomposites polymère/ Al_2O_3	120
Tableau IV.2. Rendements des nanocomposites synthétisés à base d'aniline avec les masses d' Al_2O_3 (1g, 1.5g et 2g)	121
Tableau IV.3. Les pics caractéristiques IR des : nanoparticules d' Al_2O_3 , de PANI pur et des nanocomposites PANI/ Al_2O_3 avec différentes quantités d' Al_2O_3 (1g, 1.5g et 2).....	124
Tableau IV.4. Rendements des nanocomposites synthétisés à base de poly(p-anisidine) avec les masses d' Al_2O_3 (1g, 1.5g et 2g).....	126
Tableau IV.5. Attribution du principal potentiel Ox/Red de la Voltamétrie cyclique de PPA pur et PPA / Al_2O_3 avec différentes quantités d' Al_2O_3	128
Tableau IV.6. Les bandes caractéristiques de PANI, poly(p-anisidine) et des nanocomposites (homopolymère/ Al_2O_3) avec différentes quantités d' Al_2O_3	129
Tableau IV.7. Rendement des réactions pour la synthèse des nanocomposites à base de copoly(aniline –para anisidine) avec différentes quantités d' Al_2O_3	132
Tableau IV.8. Attribution du principal potentiel Ox/Red de la Voltammétrie cyclique de copolymère (ANI-PA) pur et des nanocomposites à base de (ANI coPA) avec différentes quantités de Al_2O_3 (1g, 1.5g et 2g).....	133
Tableau IV.9. les bandes caractéristiques de PANI, poly (p-anisidine) et des nanocomposites (homopolymère/ Al_2O_3) avec différents quantités d' Al_2O_3	134
Tableau IV.10 : Rendement des réactions pour la synthèse des nanocomposites à base de copoly (aniline –para anisidine) avec différents quantités d' Al_2O_3	135
Tableau IV.11 : Attribution du principal potentiel Ox/Red de la Voltammétrie cyclique de copolymère (ANI-PA) pur et des nanocomposites à base de (ANI coPA) avec différents quantités d' Al_2O_3 (1g,1.5g, 2g).....	138
Tableau V.1. Conditions des réactions pour les synthèses des nanocomposites polymère/ CuO	144
Tableau V.2. Rendements des nanocomposites synthétisés à base d'aniline avec les quantités de CuO (0.2g, 1g et 2g).	144
Tableau V.3. Attribution du principal potentiel Ox/Red de la voltamétrie cyclique des nanocomposites PANI/ CuO avec différentes quantités de CuO (1g, 1.5g et 2g).	150
Tableau V.4. Rendement des réactions pour la synthèse des nanocomposites à base de para-anisidine avec différentes quantités de CuO	151
Tableau V.5. Principales bandes d'absorption.....	154
Tableau V.6. Les bandes caractéristiques des nanocomposites PPA/ CuO avec différentes quantités de CuO (0.2g, 1g et 2g).....	156
Tableau V.7. Attribution du principal potentiel Ox/Red de la voltamétrie cyclique des nanocomposites PPA/ CuO avec différentes quantités de CuO (1g, 1.5g et 2g).	157
Tableau V.8. Rendement des réactions pour la synthèse des nanocomposites à base de copoly(aniline –para anisidine) avec différentes quantités de CuO	158
Tableau V.9. Attribution du principal potentiel Ox/Red de la voltamétrie cyclique des nanocomposites à base de (ANI coPA) avec différentes quantités de CuO (1g, 1.5g et 2g).....	163

ABSTRACT

In the present work, the composites with matrix (aniline and / or para-anisidine) were synthesized by chemical polymerization using ammonium persulfate as oxidant with a molar fraction of monomer: oxidizing equal to 1 by using inorganic support as reinforcements. Firstly the composites were prepared with zinc oxide (ZnO) and we studied the influence of the dopant. Secondly they were synthesized with Aluminum oxide (Al₂O₃) and we studied the influence of the quantity of this charge on the properties of these composites, and finally we used copper oxide (CuO). The resulting products were characterized by X-ray diffraction (XRD); fourier transform infrared (FT-IR); UV-visible (UV-vis); thermal analysis (TGA) and transmission electron microscopy (TEM). The electrochemical response was studied by cyclic voltammetry, The UV-vis; TEM and FT-IR analysis showed a strong interaction between the charge and the polymer which increases their stability; this is confirmed by thermal analysis (TGA) which shows the thermal stability of the composite (polymer/ZnO ,polymer/Al₂O₃ and polymer/ CuO) , it is higher than that of pure polymers. Although the incorporation of nanoparticles reduces the electric conductivity of the polymer, the resulting nanocomposites still keep high conductivities. Moreover the electrochemical behavior of polymer/ZnO, polymer/Al₂O₃, and polymer/ CuO shows that these nanocomposites exhibits a redox processes indicate that the polymerization on (ZnO, Al₂O₃, CuO) nanoparticles produces electroactive polymers. The polymer layer adhered well to the nanoparticles and can be used as practical applications.

Keywords

Hybrid nanomaterials, nanocomposites, nanoparticles, conductive polymers, functionalization, polymerization, Aniline, Substituted aniline, metal oxides, Zinc oxide, copper oxide, Aluminum oxide, Electrochemical properties.

RESUME

Dans ce travail, des nanocomposites à matrice (aniline et / ou para-anisidine) ont été synthétisés par polymérisation chimique in situ, en utilisant le persulfate d'ammonium comme oxydant et avec une fraction molaire de monomère : oxydant égale à 1. En premier on a préparé des nanocomposites avec le renfort d'oxyde de zinc (ZnO) et nous avons étudié l'influence du dopant. En second on a synthétisé des nanocomposites avec l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) et nous avons étudié l'influence de la quantité de cette charge sur les propriétés de ces nanocomposites et finalement nous avons utilisé l'oxyde de cuivre (CuO), les produits résultants ont été caractérisés par UV-visible (UV-vis) ; infrarouge à transformé de fourrier (FT-IR) ; diffraction de rayons X (DRX), Microscopie électronique à transmission (MET) et analyse thermique (ATG). La réponse électrochimique a été étudiée par la voltamétrie cyclique. Les analyses UV-vis ; MET et FT-IR montrent une forte interaction entre les renforts utilisés et les matrices polymères ce qui augmente leur stabilité, ceci est confirmé par l'analyse thermique (ATG) qui montre que la stabilité thermique des nanocomposites (polymère / ZnO, polymère / Al_2O_3 et polymère / CuO) est élevée que celle des polymères purs. Bien que l'incorporation de nanoparticules réduise la conductivité électrique du polymère, les nanocomposites résultants conservent encore de fortes conductivités. Par ailleurs, le comportement électrochimique des nanocomposites présente des processus redox indiquant que la polymérisation sur les nanoparticules (ZnO, Al_2O_3 et CuO) produit des polymères électroactifs. La couche de polymère adhère bien aux nanoparticules se qui permet d'utiliser ces nanocomposites dans des applications pratiques.

Mots-clés

Nanomatériaux hybrides, Nanocomposites, Nanoparticules, polymères conducteurs, fonctionnalisation, polymérisation, Aniline, Aniline substituée, oxydes métalliques, Oxyde de zinc, Le chlorure de zinc, Propriétés électrochimiques.

الملخص

في هذا العمل، تم تركيب مجموعة من المركبات نانوكومبوزيت *nanocomposites* بتركيبية أساسية من (عن طريق البلمرة الكيميائية و ذلك باستعمال كبريتات *anisidine* و *aniline* و *anisidine* وشبه الأنيلين المبلمرات الأمونيوم كمؤكسد و مع جزء من المونومار (*monomère*): المؤكسدة يساوي 1 في البداية تم تركيب نانوكومبوزيت بإضافة أكسيد الزنك ودرسا تأثير المنشطات. في نانوكومبوزيت). وأخيرا تم تركيب *AL2O3* المرحلة الثانية تم تركيب نانوكومبوزيت بإضافة أكسيد الألومنيوم (*CuO*. بإضافة أكسيد النحاس)

تم تحليل المواد الناتجة ب: *vis-UV, IR-FT, DRX, ATG*. كما تمت دراسة الاستجابة الكهروكيميائية بواسطة *voltammetry* دوري . تحليل الأشعة *vis-UV, IR-FT, XPS* أظهرت قوى تجاذب جيدة بين المبلمرات المستخدمة و المواد تعزيزات *renforts* مما يزيد استقرارها ، هذا ما يؤكد التحليل الحراري (*TGA*) (*polymère/CuO* و *polymère/AL2O3* و *ZnO* الذي أظهر أن الاستقرار الحراري للنانوكومبوزيت) تم جيدة ، حيث (*polymère/*) هو أعلى من المبلمرات النقية. علاوة على ذلك، لوحظ وجود استجابة كهروكيميائية الحصول على أقصى ذروة في أكسدة البوليانيلين *CA/PANI V 0.97*. في هذه العملية انوديك يترافق مع عملية الكاثودية التي تحدث على مستوى *V 0.86*

الكلمات الرئيسية: بوليأنيلين، المبلمرات الناقلة للكهرباء، *nanocomposites*، مونتموريونيت، الكربون النشط و *voltammetry* دوري.

INTRODUCTION GENERALE

Ces dernières années, une recherche intensive a été menée dans le domaine des polymères conjugués et notamment en électronique plastique mettant à profit leurs propriétés particulières. Cette classe de matériaux offre un certain nombre d'avantages comparée à leurs équivalents inorganiques, parmi lesquels le contrôle précis de leurs propriétés grâce à une fonctionnalisation appropriée, une mise en œuvre aisée par voie liquide, la possibilité de réalisation de dispositifs sur substrats souples et la diminution des coûts de fabrication [1,2].

Les polymères conducteurs sont une classe de métaux synthétique qui combinent les propriétés chimiques et mécaniques de polymères avec les propriétés électroniques des métaux et des semi-conducteurs [3]. Les polymères conducteurs typiques comprennent le polyacétylène, polyaniline, polypyrrole, polythiophène, poly (para phénylène), poly (phénylène vinylène) et polyfurane [4]. Dans un passé récent les chercheurs ont étudié la polyaniline pour sa facilité de synthèse, sa stabilité environnementale, sa facilité de transformation en protection cathodique, et électronique spécial, optique, et ses propriétés magnétiques [5]. Malgré ces avantages, la polyaniline a certaines limites quand il s'agit à ses applications car il n'est ni soluble dans les solvants organiques ainsi que l'eau [6]. Afin de surmonter de tels inconvénients, des tentatives ont été faites en utilisant la conception moléculaire, la modification de la structure monomère, l'utilisation de dopant acide fonctionnalisé, la formation de mélanges / composites, et la copolymérisation [7].

Récemment, la synthèse de matériaux nanocomposites hybrides organiques-inorganiques a attiré beaucoup d'attention de la part de nombreux chercheurs en raison des propriétés physiques et du large potentiel d'applications dans divers domaines. Les nanocomposites polymères ont suscité un grand intérêt en raison de leurs nouvelles propriétés dérivées de la combinaison réussie des caractéristiques des constituants d'origine dans un seul matériau [8,9]. Certains nanocomposites polymères/nanoparticules ont déjà été rapportés dans les littératures [10,11]; il est prévu d'obtenir un nouveau nanomatériau présentant des comportements synergétiques ou complémentaires entre le polymère et le matériau inorganique.

Les nanocomposites polymère/oxyde métallique présentent un grand intérêt car ils permettent de combiner les propriétés du matériau inorganique (propriétés optiques,

INTRODUCTION GENERALE

magnétiques, ...) avec celles du polymère (facilité de mise en œuvre, souplesse, légèreté, contrôle de la balance hydrophile/hydrophobe, ...). Ainsi, l'incorporation de particules inorganiques dans la matrice polymère permet d'obtenir des propriétés que le polymère ne pourrait présenter seul. Par exemple, les particules inorganiques sont utilisées comme agents de renforcement dans les matrices de polymères. Afin d'augmenter les possibilités d'utilisation de ces matériaux, il est important de comprendre la relation qui existe entre la structure et les propriétés physiques du matériau [12].

Dans ce projet, nous avons centré notre travail sur l'élaboration de matériaux nanocomposites à réseau polymère et avec l'utilisation de différents renforts par la polymérisation in-situ.

La thèse comporte Cinq chapitres : le premier chapitre est un rappel bibliographique sur les polymères conjugués, puis à la description des nanocomposites, ensuite une description des nanoparticules (les charges) enfin Généralités sur les oxydes métalliques.

Le deuxième chapitre sera consacré aux techniques expérimentales utilisées dans cette thèse, ainsi que les produits préparés pour atteindre notre objectif.

Le troisième chapitre de ce mémoire sera consacré pour les résultats et discussion sur la caractérisation des nanocomposites polymère/ZnO commençant par caractérisation physicochimique (Diffraction des rayons X (DRX), Spectroscopie FT-IR et Spectroscopie UV-Visible), L'analyse électrochimique (voltamétrie cyclique) suivie par thermogravimétrie (TGA) et la microscopie électronique à transmission, Ce chapitre traite également l'étude de l'effet du dopant sur les propriétés des nanocomposites..

Nous verrons dans le quatrième chapitre, la synthèse des nanocomposites polymère/ Al_2O_3 , Ce chapitre, traite également l'étude de l'effet de la quantité du renfort sur les propriétés des nanocomposites .La caractérisation de ces nanocomposites était par DRX, FT-IR, UV-visible et la voltammétrie cyclique.

Le cinquième chapitre de ce manuscrit est consacré à la préparation des nanocomposites à renfort oxyde de cuivre, Ce chapitre, traite également l'étude de l'effet de la quantité du renfort sur les propriétés des composites. La caractérisation de ces

INTRODUCTION GENERALE

nanocomposites était par DRX, FT-IR, UV-visible, la microscopie électronique à transmission et la voltammétrie cyclique.

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale dans laquelle nous dégageons l'ensemble des résultats significatifs que nous avons obtenus durant ce parcours de travail ensuite une évocation des perspectives que nous devons adopter.

Références bibliographiques

- [1] P. Renaud. Thèse doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I, (2004).
- [2] M.G. Varnamkhasti, E. Shahriari. *Superlattices and Microstructures* 69 (2014) 231.
- [3] A. Gok and S. Sen, *J.Appl.Polym.Sci.* 102 (2006) 935.
- [4] X. Lu, W. Zhang, C. Wang, T. Wen, and Y. Wei, *Progress .Polym.Sci.* 36 (2011) 671.
- [5] A. Liu, L. H. Bac, J.-C. Kim, and L. Liu, *J. Nano.Sci.Nano.Tech.* 12(2012) 6031.
- [6] M. Yari and S. Sedaghat, *J.Phys.Theo.Chem.* 5 (2009) 189.
- [7] U. S. Waware and S. S. Umare, *Reac.Func.Polym.* 65(2005) 343.
- [8] A. Gok, M. Omatsova, J. Prokes, *Euro.Polym.J.* 43(2007) 2471.
- [9] M.R. Chandra, P.S.P. Reddy, T.S. Rao, S.V.N. Pammi, K.S. Kumar, K.V. Babu, C.K. Kumar, K.P.J. Hemalatha, *J. Phys.Chem.Soli.* 105 (2017) 99.
- [10] M.R. Nabid, M. Golbabaee, A.B. Moghaddam, R. Dinarvand, R. Sedghi, *Inter. J. Elect.Chemi.Sci.*3 (2008) 1117.
- [11] S.W. Phang, M. Tadokoro, J. Watanabe, N. Kuramoto, *Current. App.Phys.* 8 (2008) 391.
- [12] I. RADJA, Thèse de doctorat.Université de Mustafa Stambouli Mascara , (2016).

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1- POLYMERES CONJUGUÉS

I. 1.1. Généralités sur les polymères conjugués

Le développement des polymères conjugués a commencé au début des années 1970 avec la mise en évidence d'une conductivité de type métallique ($\sim 10^3$ S/cm) pour le polynitrure de soufre [(S= N) X]. Cette propriété remarquable suscita en effet l'intérêt de la communauté scientifique, qui a proposé rapidement d'autres composés pouvant présenter des propriétés analogues. C'est ainsi qu'en 1977, les professeurs MacDiarmid, Heeger et Shirakawa [1, 2], découvrent qu'il était possible de moduler la conductivité du polyacétylène moyennant l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou accepteuses d'électrons (c'est le phénomène de dopage) faisant alors passer le polymère de l'état isolant à celui de conducteur. Depuis lors l'imagination des chercheurs a permis la création de nombreux polymères conjugués stables présentant des conductivités électriques élevées. Les travaux de ces trois pionniers ont d'ailleurs été récompensés par un prix Nobel en 2000 [2].

Les polymères conducteurs électroniques désignent des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges (électrons ou trous). Leur particularité est de posséder une structure conjuguée permettant la délocalisation des électrons le long du squelette macromoléculaire. Cette conjugaison consiste, en première approximation, en l'alternance sur le squelette de liaisons simples avec des liaisons doubles. Il existe trois principaux types de matériaux conducteurs à base de polymères conjugués [3].

Le premier type entre dans la classe des polymères conducteurs composites ou encore appelés polymères conducteurs extrinsèques. Ils sont composés d'une matrice constituée d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice constituée soit des particules métalliques [4,5], soit de polymères conducteurs intrinsèques [6], soit de carbone [7,8] afin d'augmenter la conductivité électrique. Ce type de composite trouve des applications dans les encres conductrices pour circuits imprimés, les protections anticorrosion, l'emballage ou encore les supports antistatiques.

Le second type est constitué par les polymères dits conducteurs ioniques. Dans ces polymères organiques, par ailleurs isolants électroniques, les charges sont transportées par des ions. Les oxydes de polyéthylène, dans lesquels est dissout un sel de lithium, est

utilisés comme électrolyte solide pour la première fois par Michel Armand dès les années 80 [9].

Le dernier type de polymères conducteurs, fait référence aux polymères électroniques intrinsèques. Ils sont composés de chaînes carbonées le long desquelles il y a alternance de simples et de doubles liaisons. Cette conjugaison permet l'établissement d'un réseau π délocalisé, responsable de la conductivité électrique. La conductivité étant de type polaronique, la mobilité des porteurs majoritaires (électrons ou trous suivant le type de conductivité n ou p) est généralement faible [10].

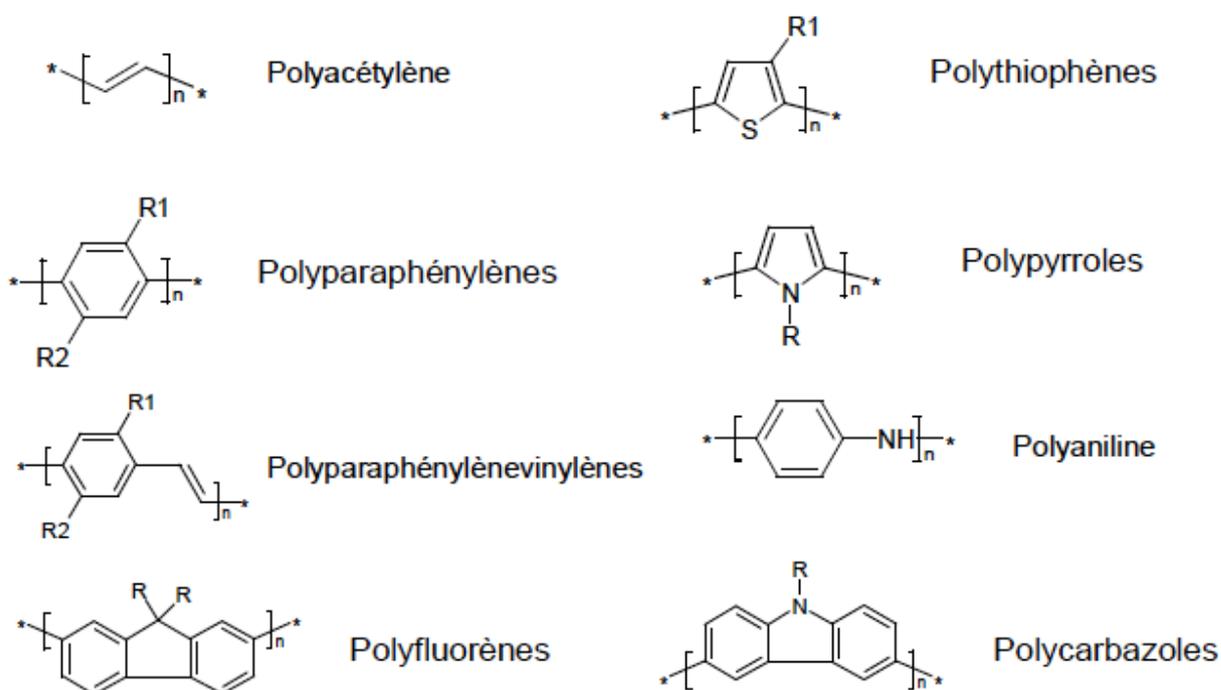


Figure I.1 : Principales familles de polymères conjugués [11].

Les principales classes de polymères conducteurs organiques sont les polyacétylènes, les poly pyrroles, les poly thiophènes, les polyanilines et les polyvinyles de paraphénylène (PVPP) illustrés sur la figure I.1 [11].

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 [12].

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/féricinium), il est alors possible de déterminer les niveaux HOMO et LUMO du polymère [13, 14].

I.1. 3. Structure électronique des polymères conjugués

La structure électronique des polymères π conjugués peut être décrite par une structure de bande. Pour expliquer cette structure de bande, partons du cas simple du poly acétylène comparé à des composés modèles appropriés, comme illustré sur la Figure I.2. Si on considère la molécule d'éthylène, l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital) et l'inoccupée de plus basse énergie (LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital) sont les orbitales liante L et antiliante L^* . L'ajout de motifs $\text{CH}=\text{CH}$ conduit à une augmentation du nombre d'orbitales moléculaires de type L ainsi qu'à une diminution de la différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO due à un plus fort recouvrement orbitalaire. Ainsi, quand le nombre de motifs est élevé, les niveaux liants et antiliants discrets sont de moins en moins discernables et on peut décrire le système par deux bandes énergétiques séparées par une

bande interdite ou gap énergétique : la bande issue de la HOMO est appelée Bande de Valence (BV) et celle issue de la LUMO, Bande de conduction (BC). Qualitativement, il en va de même pour la structure électronique des autres polymères conjugués, la détermination de la structure exacte augmentant avec la complexité de la chaîne macromoléculaire (structure chimique, conformations). A l'état neutre, la bande de valence des polymères conjugués est pleine et la bande de conduction est vide. Si le gap est grand, la probabilité pour qu'un électron ait assez d'énergie pour se trouver dans la bande de conduction est quasiment nulle : le matériau est isolant. Si le gap est petit, l'agitation thermique peut permettre à certains électrons de passer dans la bande de conduction : le matériau est semi conducteur. Si on peut réduire ce gap à une valeur inférieure à l'énergie thermique, ou introduire des charges dans la bande de conduction de façon significative, on obtient un conducteur électronique.[15]

Des modifications chimiques de la structure du polymère permettent de moduler la valeur du gap ainsi que la position des bandes de valence et de conduction, notamment lors du greffage de groupements électro-donneurs ou électro-accepteurs qui modifient la densité électronique de la structure conjuguée. Cependant ce genre de modification sur les polymères conjugués n'a pas à ce jour permis d'obtenir un métal synthétique. C'est donc l'ajout de charge qui permet d'obtenir de fortes conductivités [15].

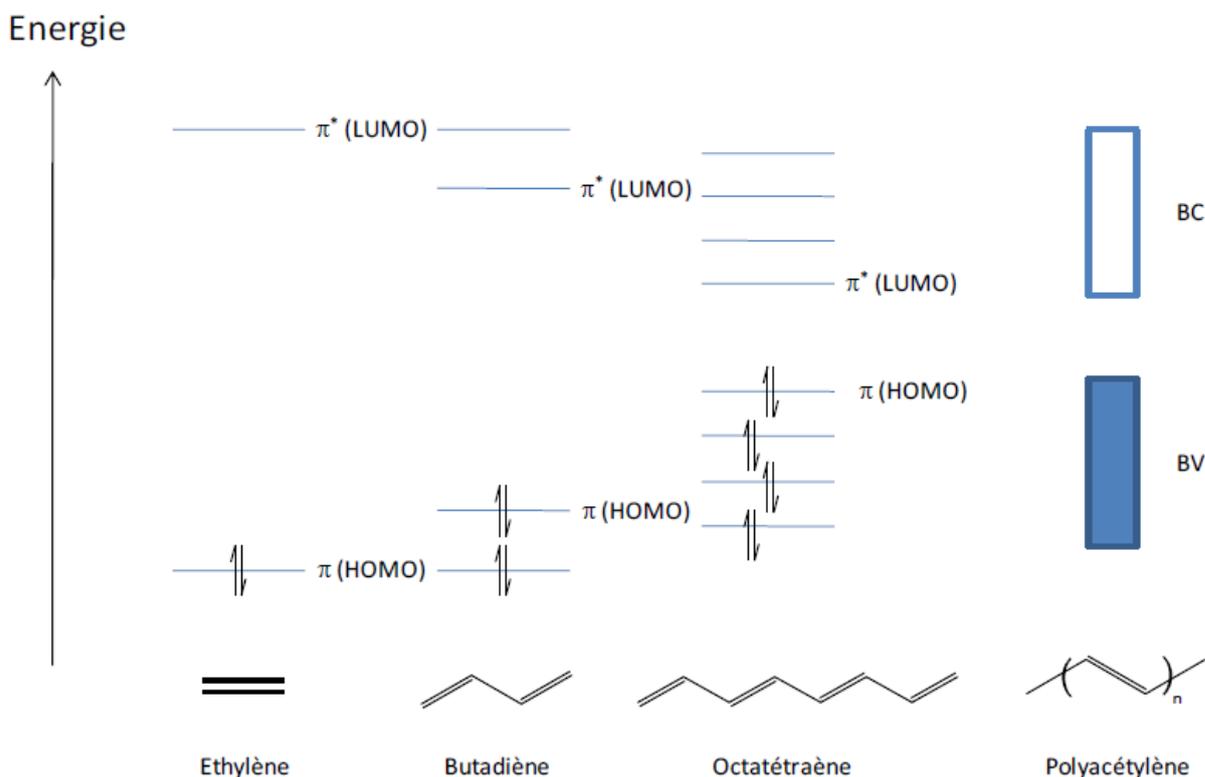


Figure I.2 : Evolution des niveaux d'énergie, de la simple molécule d'éthylène possédant une seule double liaison (niveaux discrets) au poly (acétylène) possédant n doubles liaisons conjuguées (structure en bandes) [15].

I. 1. 4. Dopage des polymères conjugués

On appelle dopage le processus qui consiste à introduire des charges sur la chaîne pour obtenir un état conducteur, et ce bien que les phénomènes mis en jeu dans le cas des conducteurs organiques soient tout à fait différents.

Le dopage des polymères conjugués peut se résumer en une réaction d'oxydation ou de réduction, et dans certains cas en une réaction acide/base. Le dopage redox peut alors être de type n ou de type p selon qu'on introduit des charges négatives ou positives.

Le dopage de type n (ou p) correspond à une réduction (ou une oxydation), c'est-à-dire à un ajout (ou retrait) d'électrons transformant les chaînes en polyanions (ou polycations). Dans les deux cas, la neutralité du système est assurée par l'ajout de contre-ions en quantité adéquate. Ce dopage peut s'effectuer soit chimiquement au moyen d'un réducteur (ou oxydant) adapté accompagné d'une source de contre ions, soit par électrochimie par réduction cathodique ou oxydation anodique, également en présence

d'un électrolyte contenant les contre ions nécessaires à la conservation de l'électroneutralité du système [16].

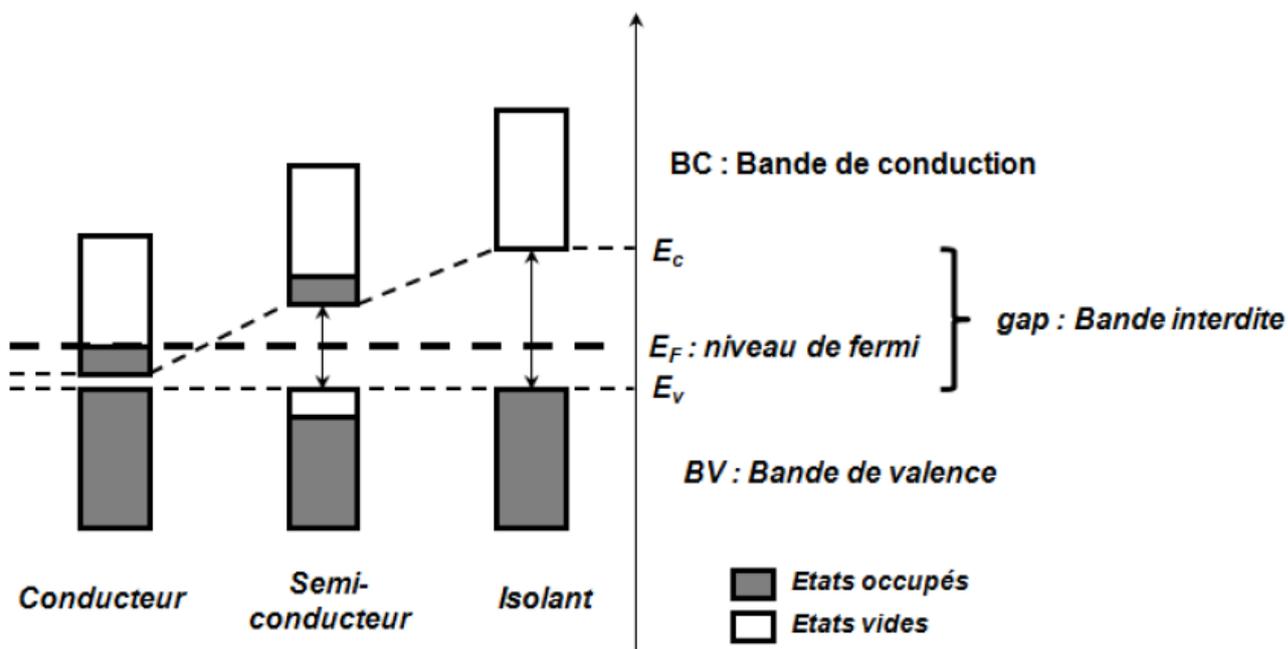


Figure I.3 : Représentation dans le modèle de bandes des différents matériaux isolant; conducteur et semi-conducteur.

Le dopage protonique offre également l'avantage de présenter une plus grande souplesse d'utilisation car un grand nombre de dopants peut être envisagé, à partir du moment où ces derniers présentent une fonction acide. Ainsi la PANI a d'abord été dopée par des acides inorganiques comme H_2SO_4 ou HCl . Cependant ce dopage conduisait à des poudres infusibles, insolubles dans les solvants usuels et de conductivité n'excédant pas quelque dizaines de $S.cm^{-1}$ [17].

Afin d'améliorer la solubilité de la PANI furent alors synthétisées des PANI greffées par des groupements pendants alkyles et alkoxy.

I. 1. 5. Applications des polymères conjugués

Les polymères conducteurs (PC) grâce à leurs propriétés physico-chimiques remarquables sont applicables dans divers domaines allant de la physique à la chimie en passant par l'électrochimie. On les retrouve principalement dans le domaine du stockage d'énergie, des semi-conducteurs organiques, de la protection des semi-conducteurs contre

la photocorrosion et dans celui de la catalyse, la synthèse électrochimique et l'électroanalyse. Quelques applications des polymères conjugués sont données dans le Tableau I.1.

Applications utilisant les polymères conjugués à l'état neutre	Applications utilisant le dopage et le dédopage des polymères conjugués
Électronique plastique (Transistors, cellules Photovoltaïques) Dispositifs d'affichage (DEL) Laser polymère	Dispositifs électrochromes Peinture conductrice Revêtement anticorrosion Électronique plastique (Électrodes et circuits) Blindage électromagnétique Revêtement antistatique Capteurs chimiques, Biochimiques, thermiques Batteries rechargeables

Tableau I.1 : Domaines d'application des polymères conjugués (PC) [18].

Le nombre croissant de brevets déposés pour des dispositifs à base de polyélectrolytes conjugués reflète leur intérêt croissant comme dispositifs électroniques, parmi ces application on cite :

➤ Blindage électromagnétique/revêtement antistatique

La prolifération d'appareils électroniques voit émerger la nécessité de protéger les appareils afin d'éviter les interférences électromagnétiques. Cette fonction est traditionnellement assurée par des métaux comme le cuivre. Cependant avec la miniaturisation des dispositifs, il est parfois difficile de déposer du cuivre entre les composants, les blindages sont peu flexibles et surtout ont une masse élevée. Les polymères conducteurs et plus particulièrement la PANI présentant une forte conductivité et une forte constante diélectrique, peuvent répondre à ce besoin tout en étant moins dense, plus flexible et moins sujet à la corrosion [19].

➤ Revêtement anticorrosion

La corrosion d'un métal est un phénomène de dégradation qui consiste en l'oxydation de celui-ci par un oxydant qui est lui-même réduit. L'utilisation de la PANI non dopée comme couche protectrice contre la corrosion des métaux montre que la PANI déposée électrochimiquement réduisait de façon significative le taux de corrosion de l'acier en milieu acide. L'interprétation de ce phénomène est qu'au contact de la PANI (à l'état Eméraldine Base (EB)), le fer de l'acier s'oxyde en oxyde de fer Fe_2O_3 stable formant une couche protectrice qui empêche les oxydations ultérieures : c'est une passivation. A l'interface le métal est donc oxydé et la PANI (EB) est réduite en Leucoéméraldine Base (LEB) [20].

La PANI retrouve alors son état Eméraldine Base stable par réoxydation depuis la surface au contact avec l'oxygène de l'air. La PANI aide donc à la formation et la stabilisation de cette couche d'oxyde.

➤ Capteurs/Détecteurs chimiques

Transduction en signal électrique ou optique. Ces dispositifs sont basés sur le fait que lorsqu'une interaction moléculaire se crée entre la PANI et certaines molécules, la conformation de la chaîne de polymère est modifiée ce qui provoque un changement significatif des propriétés optiques ou électriques du matériau. Il a par exemple été observé que la conductivité électronique augmente avec le taux d'humidité, la polyaniline peut donc être utilisée dans des indicateurs d'humidité. De même l'adsorption de gaz fait varier la conductivité de la PANI qui peut alors être utilisée comme détecteur de gaz (NO_2 , H_2S , SO_2 , CO_2 , éthanol, amines). Selon la nature de la PANI utilisée, il est également possible de détecter des ions métalliques et des molécules biologiques. Parmi les détecteurs biologiques on peut mentionner les détecteurs de sucres tels que le glucose, ou des neurotransmetteurs comme la dopamine [21].

I. 1. 6. Propriétés physiques des polymères conducteurs

Les matériaux à l'état solide possèdent une bande de valence (BV) où se trouvent tous les électrons et une bande de conduction (BC) avec des orbitales libres où les électrons peuvent se déplacer librement. La différence d'énergie entre ces bandes constitue

la largeur de la bande interdite ou « bande gap » (E_g), qui peut influencer sur les propriétés électriques des matériaux organiques.

Ces matériaux sont isolants quand la largeur de bande interdite E_g est supérieur à 2-3 eV ne permettant pas le saut des électrons libres. Dans le cas des métaux, l'énergie entre les bandes de valence et de conduction est nulle, ce qui permet la libre circulation des électrons au sein du matériau. Les polymères conjugués non dopés sont généralement des isolants, car la largeur de la bande interdite est grande. Le dopage rend cependant ces polymères semi-conducteurs en créant des porteurs de charge [22].

I. 1. 7. Conductivité

Afin de bien comprendre le phénomène de conduction électronique, il est nécessaire de faire appel à la théorie des bandes. Dans le cas des matériaux isolants, la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par une bande interdite (E_g), qui correspond à une énergie supérieure à 2 eV [23, 24]. Dans le cas des semi-conducteurs, la largeur de la bande interdite, se situant à une énergie voisine de 1 eV. Donc, pour les isolants et les semi-conducteurs, une augmentation de température favorisera le nombre de sauts d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, ce qui a comme conséquence d'augmenter la conductivité de ces matériaux. Dans le cas des conducteurs, la situation est très différente puisque leurs atomes possèdent une bande de valence partiellement remplie. Pour simplifier, on peut dire que l'énergie de la bande interdite est nulle. Le passage de la bande de valence vers la bande de conduction s'effectue sans barrière d'énergie à franchir, donc les électrons sont libres de circuler sans obstacle, ce qui confère aux conducteurs des conductivités élevées. Contrairement aux isolants et semi-conducteurs, l'augmentation de température sera légèrement néfaste sur la conductivité de ces matériaux puis qu'elle n'augmente pas le nombre d'électrons libres et d'autre part, diminue la mobilité des électrons par une augmentation du désordre dans le matériau.

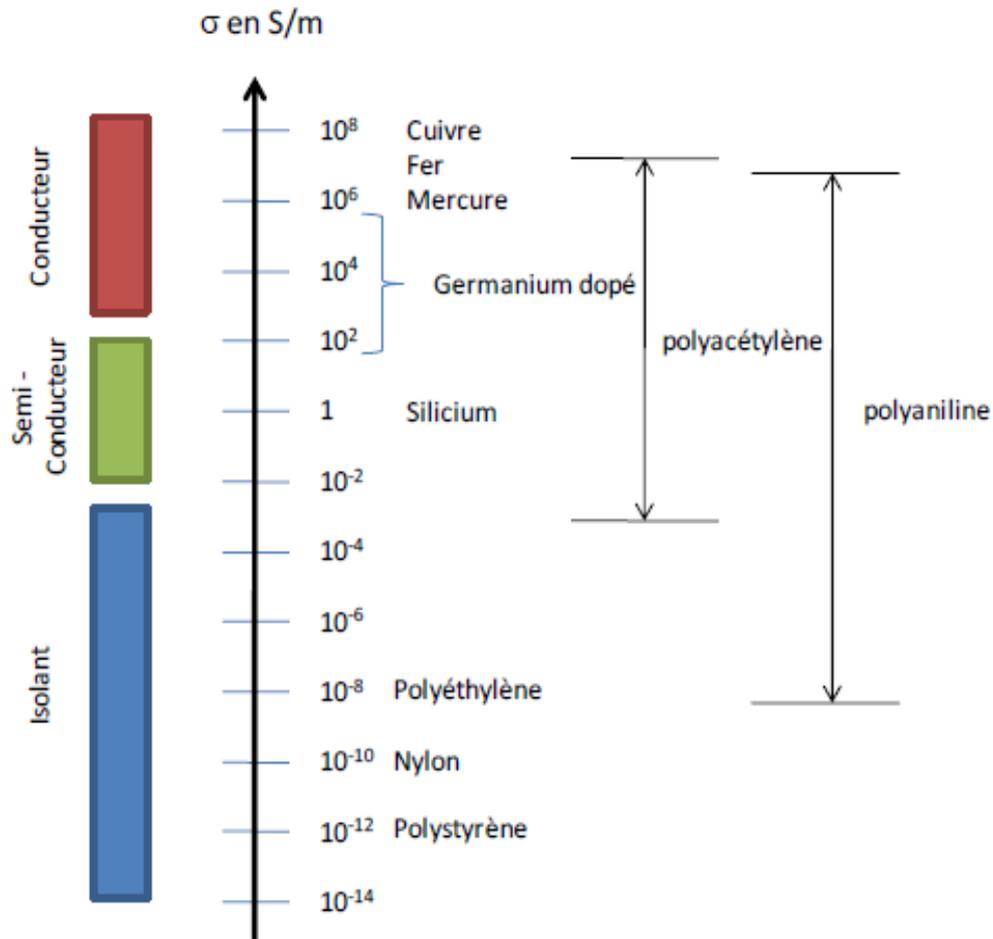


Figure I.4: Conductivité électrique de quelques polymères et des métaux [24].

Toutefois, cette théorie des bandes ne permet pas d'expliquer toutes les subtilités du mécanisme de conduction au sein des polymères conjugués. Pour mieux comprendre le phénomène, voyons comment un polymère conjugué devient conducteur. La forme neutre des polymères aromatiques est pratiquement isolante, pour rendre le matériau conducteur, il faut d'abord introduire des défauts électroniques directement dans le système π -conjugué de la chaîne principale du polymère. C'est le transport de ces défauts de charge dans la chaîne principale et également entre les chaînes du polymère, qui sera responsable de la conductivité électronique observée lors de l'application d'un champ électrique. Les conductivités électroniques des polymères conjugués les plus connus comparées à celles des matériaux inorganiques connus présentées dans la figure. I.4 [24].

I. 1. 8. Polyaniline (PANI) parmi les polymères conducteurs

La PANI est un semi-conducteur dont le gap théorique est estimé à 1.4 eV, valeur qui est légèrement inférieure à celles mesurées expérimentalement, de l'ordre de 2.0 eV. La PANI existe sous différents états d'oxydation selon le degré d'oxydation des atomes d'azote (Figure I.5).

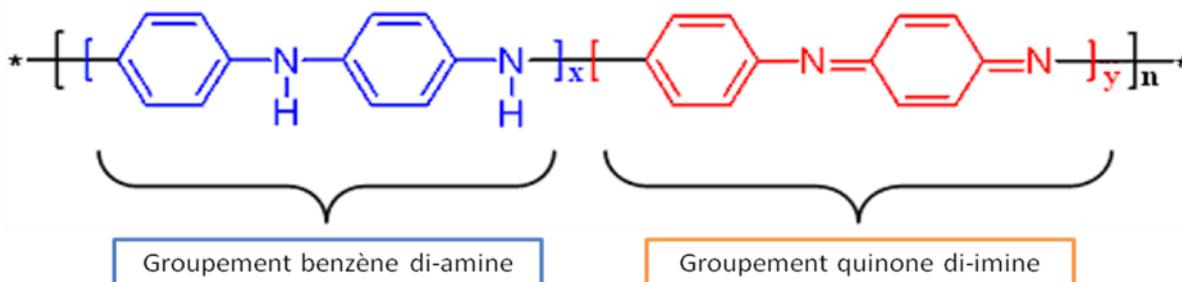


Figure I.5: Motifs réduit et oxydé de la PANI.

Les trois états principaux sont :

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

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

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

La forme conductrice de la PANI est un sel d'éméraldine qui peut être obtenu par dopage redox à partir de la forme leucoéméraldine lors de réactions d'oxydation chimique ou électrochimique, comme pour la plupart des polymères conjugués. Lors du dopage redox, le nombre d'électrons de la chaîne varie alors que le nombre de protons reste inchangé [25].

Dopage protonique (acido-basique)

$x = 1 ; y = 0$ leucoéméraldine

$x = 1 ; y = 1$ éméraldine

$x = 0$; $y = 1$ pernigraniline

I. 1. 8. 1. Synthèse de polyaniline

La chimie de la polyaniline est beaucoup plus compliquée que celle des autres polymères conducteurs. Ce matériau peut être préparé à divers états d'oxydation.

a- Synthèse chimique

Divers agents oxydants en solution aqueuse sont utilisables : le bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) [26, 27], persulfate d'ammonium $[(NH_4)_2S_2O_8]$ [27, 28], le tri chlorure ferrique ($FeCl_3$) [27], peroxyde d'hydrogène H_2O_2 [29, 30], l'iodure de potassium KI [31]. Le rapport monomère/oxydant optimal n'est pas connu, mais une forte quantité d'oxydant entraîne une dégradation du polymère. La réaction est généralement effectuée en milieu acide ($0 < pH < 2$). L'aniline a été polymérisée en présence de l'acide chlorhydrique (HCl) et le persulfate d'ammonium $[(NH_4)_2S_2O_8]$ [27, 32], le polymère obtenu est soluble dans le N-méthylpyrrolidinone (NMP) et le diméthylsulfoxyde (DMSO) [33, 34], ayant une masse moléculaire égale à 325000 g/mole [35].

b- Synthèse électrochimique

L'oxydation anodique de l'aniline peut être réalisée sur différents matériaux : platine, fer, cuivre, zinc, plomb...etc, à courant constant, à température ambiante. La polymérisation par voie électrochimique de ce type de polymère conducteur présente des inconvénients. Les quantités de polymère obtenues sont minimales, la technique est coûteuse, mais la particularité de ce processus c'est qu'il permet la synthèse des films de polymères conducteurs bien spécifiques, qui ne peuvent pas être synthétisés par d'autres voies [25].

I. 1. 8. 2. Influence du milieu sur les propriétés optiques de la PANI

La couleur de la PANI peut tout d'abord être régulée par le taux d'oxydation de la PANI et donc par une différence de potentiel. En effet, la PANI est transparente à l'état totalement réduit, puis bleu vert à l'état semi oxydé et bleu noir à l'état totalement oxydé et peut donc être utilisée dans des dispositifs dont on souhaite changer la couleur ou la transparence par un stimulus électrique comme par exemple dans les vitres intelligentes" qui se teintent pour faire baisser la luminosité selon la tension appliquée. Sur le même

principe, les octodes sont des dispositifs permettant de mesurer optiquement le pH. En effet, le taux de dopage de la PANI est dépendant du pH du milieu d'une part, et d'autre part la variation du taux de dopage modifie le spectre d'absorption UV-vis Proche [36].

IR : une variation de pH peut donc être caractérisée par des changements spectraux. Un des avantages de ce système vient du fait que les changements spectraux les plus significatifs induits par le dopage se produisent dans le proche infrarouge (PIR), une zone où peu de composés absorbent. Le suivi du pH du milieu consiste alors à mesurer la valeur de l'absorbance d'une ou quelques longueurs d'ondes sélectionnées dans le PIR [37, 38].

I. 1. 8. 3. Mécanisme de polymérisation de la PANI

Les mécanismes de polymérisation chimique de l'aniline se fait par étapes, c'est une polycondensation.

La première étape de la polymérisation est l'oxydation du monomère en un cation radical stabilisé par résonance (Figure I.6).

Pour la seconde étape, le couplage d'un cation-radical avec une molécule de monomère, l'aniline.

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

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

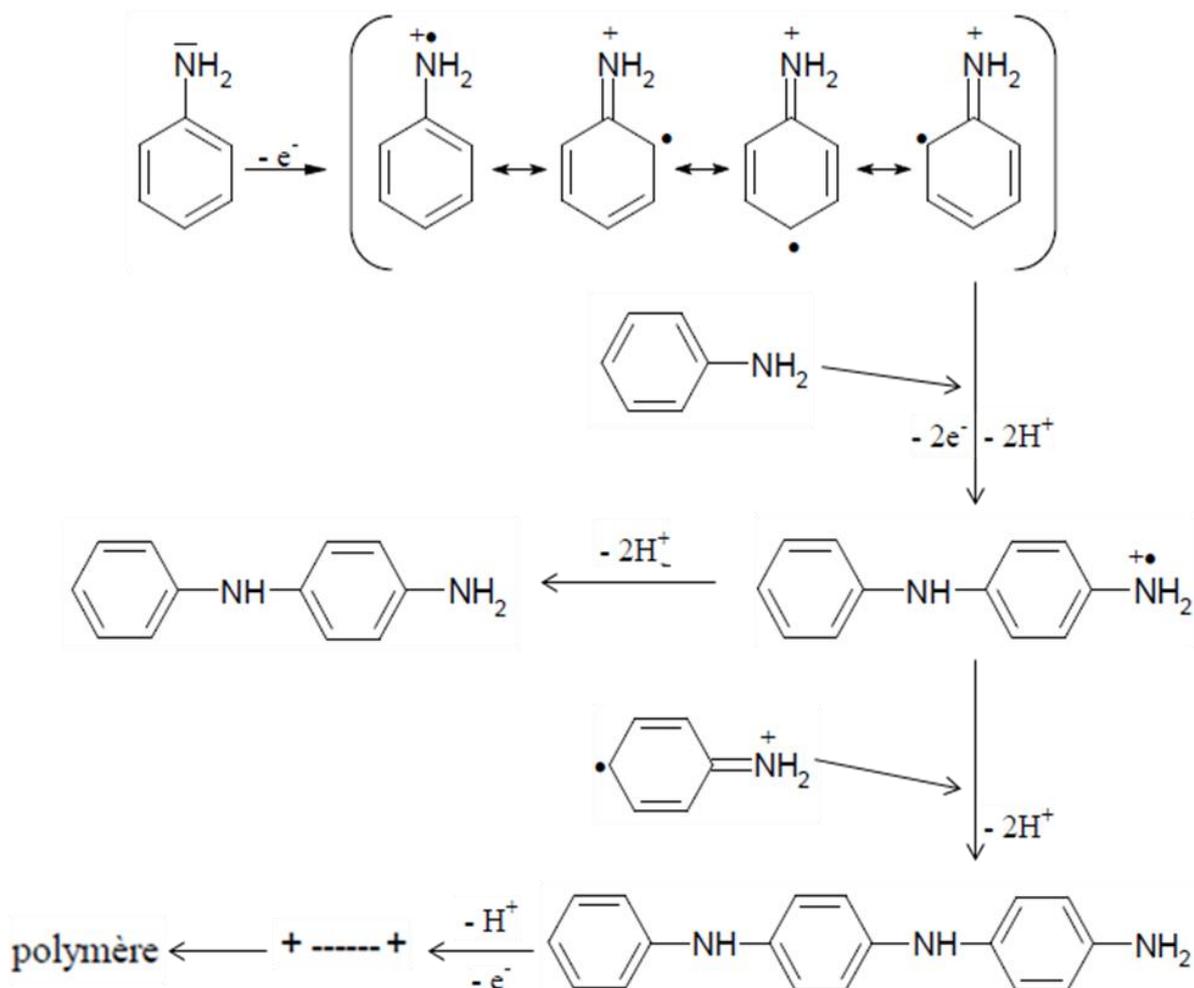


Figure I.6 : Mécanisme de polymérisation d'aniline [38].

I. 1. 8. 4. Dopage de la PANI

Il est possible d'accroître de plusieurs ordres de grandeur la conductivité électrique des polymères conjugués en les dopants. Le dopage chimique, qui est un processus réversible [38], consiste à :

- Extraire des électrons par oxydation de la chaîne polymère pour obtenir un défaut d'électrons (dopage de type p)

Ou

- Injecter des électrons par réduction de la chaîne polymère pour obtenir un excès d'électrons (dopage de type n)

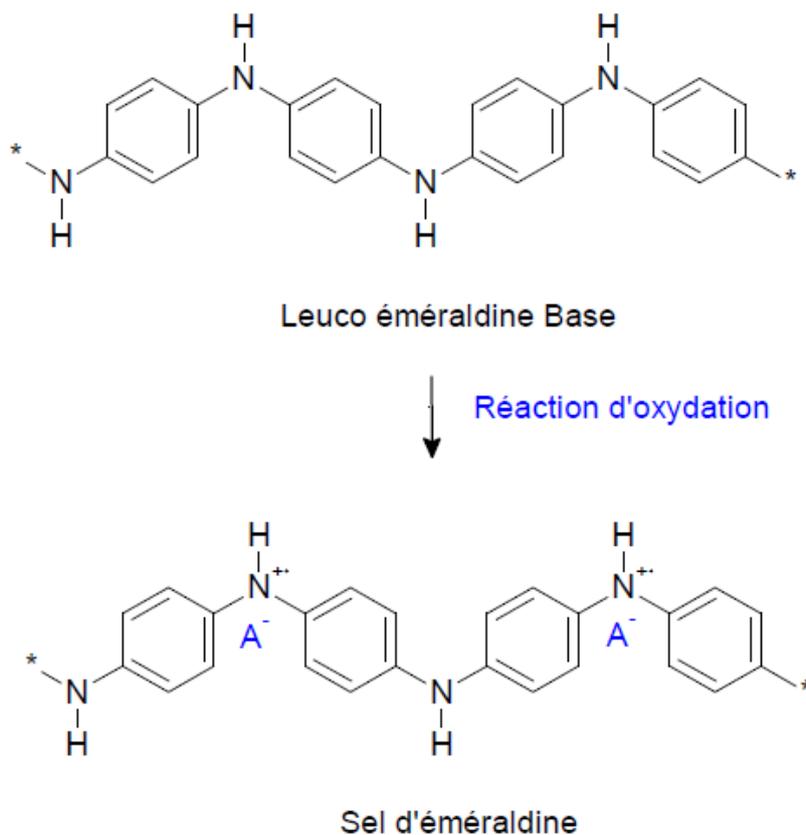


Figure I.7 : Le dopage de la polyaniline

I.1.8.5. Les propriétés physico-chimiques de la polyaniline

Que ce soit l'état neutre ou conducteur, la polyaniline est un polymère simple et peu coûteux à produire. Pour son utilisation industrielle, la polyaniline doit posséder une excellente stabilité à l'air et doit être facile à mettre en œuvre. La stabilité chimique et thermique du PANI-EB et PANI-ES furent démontrées à maintes reprises dans littérature [95], mais la mise en œuvre de ce polymère demeure difficile en raison de problèmes d'instabilité et d'insolubilité. Comme plus part des autres polymères conducteurs, la polyaniline possède un système π -conjugué aromatique qui rend sa structure très rigide. De plus, la présence de fortes interactions interchaînes accentue la rigidité du système, de sorte que la polyaniline est insoluble dans la plus part des solvants organiques. Il existe seulement quelques solvants capables de solubiliser le polymère, et ce dans de très faibles proportions. Parmi ceux-ci, on note le méthylpyrrolidinone [39], certains solvants aminés [40], ainsi que l'acide sulfurique concentré [41]. Dans les deux premiers cas, le polymère ne peut être dissout que sous la forme émeraaldine base puisqu'il y a déprotonation de la

polyanilineéméraldine sel dans ces solvants plutôt basiques. La solubilité du PANI- EB dans le N –méthylpyrrolidinone permet de produire le polymère sous forme de film et de fibre [42],qu'on a pu doper une fois le solvant évaporé. Cependant, on nota la formation d'agrégats gélatineux lorsque les concentrations excèdent 4à 6% de polyaniline dans ce solvant [43]. Il n'y a que dans l'acide sulfurique concentré qu'il est possible d'obtenir la polyaniline dissoute sous la forme éméraldine sel. Il demeure très difficile de dissoudre la polyaniline protonée dans un autre solvant. Une des raisons associée à ce phénomène est taux de cristallinité très élevé du polymère lorsqu'il est dopé. Des études en diffraction des RayonX confirmèrent un pourcentage de cristallinité très élevé de 50% pour le PANI-ES, comparativement à un taux quasiment nul pur le PANI-EB. Or, il est bien connu qu'il est plus difficile de dissoudre les structures cristallines que les structures amorphes des polymères.

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

Il y a même quelques chercheurs qui affirment que cette transition au –delà de la température de dégradation du polymère [44]. Les seuls résultats valables furent obtenus à l'aide de l'analyse mécanique dynamique, qui montra la présence d'une transition de type α , associée à la transition vitreuse, qui varie en fonction du pourcentage de N–méthylpyrrolidinone résiduel dans les films de polyaniline [45]. De toute évidence, il semble que la température de transition vitreuse soit difficile à caractériser de sorte qu'on ne peut espère observer un ramollissement du polymère.

Afin de résoudre les problèmes d'insolubilité et d'infusibilité reliés à la forte rigidité de la polyaniline, on synthétisera plusieurs dérivés du polymère portant des substituants flexibles sur la chaîne principale. L'incorporation de groupement, tel que les groupements –CH₃, –OCH₃, –Cl et –SO₃H en position 2 et 3 des cycles aromatiques, ainsi que sur les atomes d'azote du polymère, permet de dissoudre la polyaniline dans plusieurs solvants organiques et même dans l'eau [46]. Cette nouvelle stratégie entraîna la caractérisation de nouveaux matériaux, si bien qu'on identifia la température de transition

vitreuse et la température de fusion pour plusieurs d'entre eux. De plus, la diffraction des Rayon X et la spectroscopie RMN vinrent aider à élucider les différentes structures des composés alors formés. On nota que présence de ces substituants flexibles entraîne la formation de structures lamellaires et de domaines cristallins liquides, ainsi que des comportements thermochromes [47]. Cependant, on nota rapidement une diminution importante de la conductivité électrique qui vint diminuer l'intérêt de modifier la structure de base de la polyaniline [48].

I.1.8.6. Caractérisation de la PANI par UV

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

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

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

- La forme éméraldine sel (ES) est verte

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

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

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

- La forme PG (totalement oxydée) présente une bande à 4.6 eV (loin dans l'UV, visible sur vos spectres), due à la transition π - π^* de la forme quinoïde [141]

I.1.8.7. Effet de la longueur de conjugaison

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

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

Le spectre UV-Visible de la PANI dans sa forme sel dissoute dans le (NMP) montre de la bande située à 360 nm, 440 nm et 807 nm

Ces bandes sont caractéristiques de la polyaniline protonée [49]. Elles correspondent aux transitions électroniques π - π^* (bande à 360 nm), π -polaron (bande à 440 nm) et polaron- π^* (bande large à 807 nm) (Figures I.8).

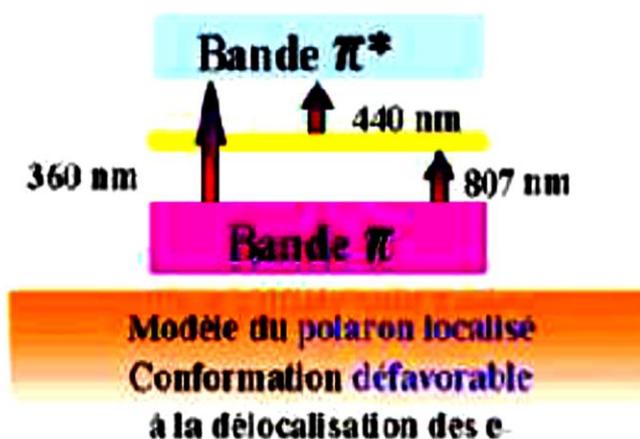


Figure I.8 : Modèle du polaron localisé.

I.1.8.8. L'influence des paramètres de synthèse sur les propriétés

D'après des travaux antérieurs réalisés au Laboratoire de Chimie Organique, Macromoléculaire et des Matériaux Université de Mascara et les résultats de la littérature [50,51] on note quelques influences des paramètres de synthèse sur les propriétés.

Nous avons adopté pour cette étude la synthèse par voie oxydante standard, décrite par Mac Diarmid et al. [52] comme méthode de synthèse de nos échantillons.

I.1.8.9. Influence de la température de réaction

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

température de synthèse augmente la cristallinité de la polyaniline et par conséquent la conductivité [53].

Nous avons également observé que la température a une influence prononcée sur d'autres propriétés du produit obtenu, en particulier, sur le rendement de réaction qui diminue d'une façon exponentielle quand la température de réaction augmente [54]. De ce fait nous avons opté pour une température de réaction de 5°C pour optimiser la conductivité en prenant en considération la stabilité thermique de la PANI.

I.1.8.10. Influence du temps de réaction

Le temps de réaction nécessaire pour la polymérisation est d'une heure et demie. En effet selon Erdem et al. [55] le rendement augmente rapidement avec le temps de réaction pendant la première heure. Au-delà de 5h, il n'y a plus de variations observées (Figure I.9).

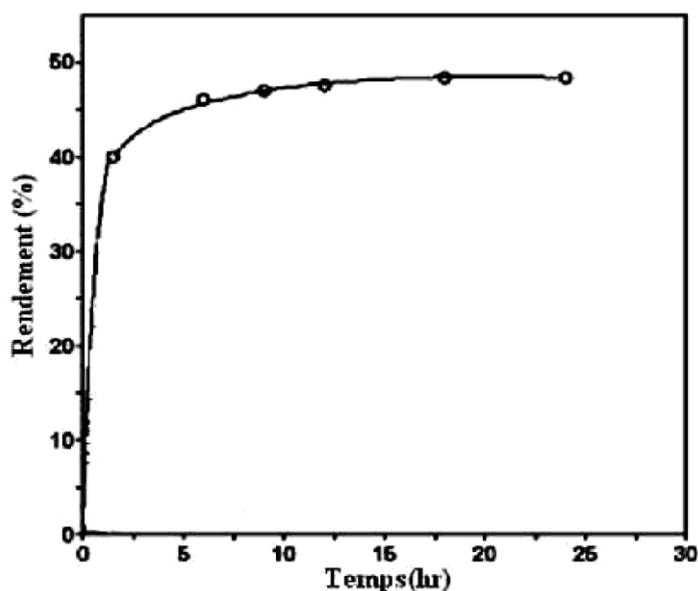


Figure I.9 : Variation du rendement de la PANI en fonction du temps [55].

I.1.8.11. Influence de la concentration de la solution Acide

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

L'utilisation d'un milieu acide fort HCl permet d'avoir un produit doté d'une conductivité électrique élevée. Des concentrations plus élevées en acide (supérieures à 2M) conduisent à un résultat inverse pour ce paramètre [56].

Stejskal a relié la conductivité au degré de cristallinité qui croit avec la concentration de la solution HCl utilisée [57].

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

À des pH inférieurs à 2 elle est présente principalement sous sa forme conductrice [58,59].

I.1.8.12. Influence du rapport molaire du monomère /oxydant

Un autre facteur important influençant les propriétés du polymère résultant est le rapport molaire monomère /oxydant. En règle générale le rapport molaire monomère/oxydant, aniline ou chloroaniline/persulfate d'ammonium $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ doit être inférieur ou égal à 1,2 [60].

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

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

I. 1. 9 Le p-anisidine (PPA) parmi les polymères conducteurs

Le PPA est un dérivé substitué de l'aniline avec le groupe méthoxy (-OCH₃) en position para. Le PPA a été choisi comme contrepartie pour cette étude afin d'explorer la possibilité de l'utiliser comme une alternative à PANI pour l'application technologique [61]

Identification de la substance (p- anisidine) [62]

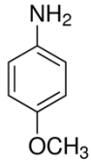
Substance chimique	PARA-ANISIDINE C ₇ H ₉ NO
Synonymes	1-AMINO-4-METHOXYBENZENE 4-AMINOANISOLE 4-METHOXYANILINE 4-METHOXYBENZENAMINE AMINO-1 METHOXY-4 BENZENE AMINO-4 ANISOLE Anisidine (para-) METHOXY-4 ANILINE METHOXYANILINE (PARA-) P-AMINOANISOLE p-Anisidine P-ANISYLAMINE P-METHOXYANILINE P-METHOXYBENZENEAMINE P-METHOXYPHENYLAMINE
Formule moléculaire	C ₇ H ₉ NO
Structure moléculaire	
Utilisation et sources d'émission	Fabrication de colorants

Tableau I.2. Identification de la substance (p- anisidine)

Propriétés physico-chimiques

	Valeurs
Poids moléculaire [g/mol]	123.15 g/mol
Hydrosolubilité à 25°C [mg/L]	3900
Point d'ébullition	entre 240°et 243° C
Point de fusion	entre 56°et 60 ° C.
Densité 20°	1,089 g.cm ⁻³

*Tableau I.3. Quelques propriétés physicochimiques de p-anisidine [62]***I.2. Les nanocomposites****I.2.1. Description des nanocomposites**

Le terme 'nanocomposite' est de création récente mais le concept n'est pas nouveau pour deux raisons principales. [63]

a. Nanocomposites naturels

Une large variété de nanostructures et nanocomposites existe déjà dans la nature comme les os, les toiles d'araignée ; Les **nanobiocomposites naturels** ont une structure à l'échelle du nanomètre, à l'image de celle de certains coquillages, dite de brique et mortier constituée de protéines organiques et de particules de carbonate de calcium.

b. Nanocomposites synthétiques historiques

L'idée d'améliorer les propriétés des matériaux en combinant deux phases aux propriétés différentes n'est pas nouvelle, même au niveau nanométrique. En 1917, le noir de carbone a été introduit dans la composition des pneumatiques dont la durée d'utilisation a été ainsi multipliée par cinq. Les nanocomposites à matrice polymère et à renforts d'argile font figures de leaders au niveau des premières applications : les processus de mise en forme des polymères sont largement maîtrisés et peu coûteux; les argiles naturelles sont faciles à extraire et sont des candidates idéales pour des nanorenforts.

I.2.2. Classifications des nanocomposites

I.2.2.1 Définition : Le terme nanocomposite est défini de nombreuses manières. Cependant, une caractéristique reste commune : la taille nanométrique du ou des renfort(s)

(Figure I-13) dans la matrice (1) ou des domaines multiphasiques qui constituent le composite (2).

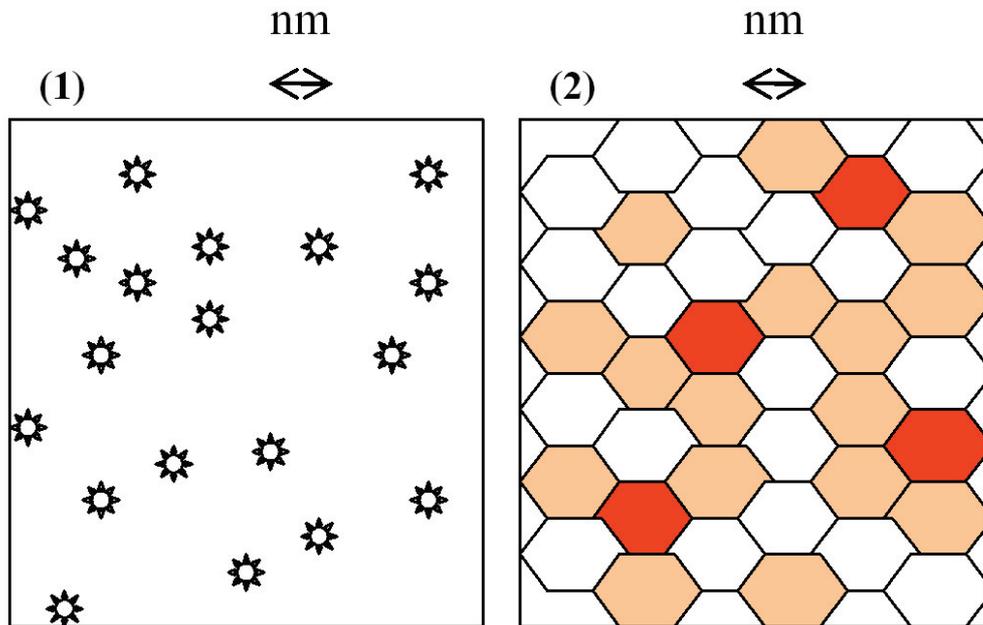


Figure I-10: Définition morphologique de nanocomposites:(1) Composite à renforts de dimension inférieure ou égale au nanomètre. (2) Matériaux résultant de mélanges multiphasiques, avec une répartition en tailles caractéristiques, voisine de la centaine de nanomètres, voire inférieure.

I.2.2.2 Classification des nanocomposites suivant la matrice:

Classiquement les nanocomposites sont classés suivant la nature de la matrice et l'ordre croissant de la température d'utilisation.

a. nanocomposites 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. Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine de températures ne dépassant pas 200 à 300 °C.

b. nanocomposites à matrice métallique

Un domaine de températures allant, jusqu'à 600 degrés dont certains procédés de fabrication, s'inspire 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 composite* se sont développés grâce à la facilité et à la maîtrise des procédés de fabrication ainsi qu'à leur faible coût.

c. nanocomposites à matrice céramique

Pour des applications à plus haute température (1000 degrés) comme les oxydes, les carbures ou les nitrures. L'utilisation des céramiques est limitée notamment par leur ténacité à la rupture, leur résistance à la fatigue et aux chocs thermiques.

I.2.2.3 Classification suivant Les différents types de renforts ou charges

Les renforts ont au moins une de leurs dimensions morphologiques inférieure à 100 nm et peuvent être classés en fonction de leur géométrie (Figure I.14).

Les nanoparticules

Les premières nanoparticules ont été utilisées il y a plus de cent ans. Les améliorations et nouvelles méthodes visent à obtenir un meilleur contrôle de la taille, de la morphologie et des propriétés de surface.

Les nanotubes et nanofibres

Ont un diamètre inférieur à 100 nm et un rapport longueur/diamètre d'au moins 100. Une avancée plus récente est venue des nanotubes de carbone avec leurs exceptionnelles propriétés mécaniques et électriques. Ils peuvent être utilisés avec une grande variété de matrices polymères (polyamide, polyester, polycarbonate, polystyrène, ...). La dispersion des nanotubes dans le polymère.

Plaques/lamelles/feuilles: Ce sont des matériaux constitués de couches d'épaisseur de l'ordre du nanomètre et avec un rapport de forme, dans les deux autres dimensions, d'au moins 25. Parmi ce type de matériaux, les argiles sont peut-être les plus connues, elles sont naturelles donc faciles à extraire. Leur structure a été étudiée et déterminée il y a de nombreuses années [64].

I.2.2.4. Propriétés des nanocomposites

a. Propriétés thermiques Les principales améliorations recherchées par l'incorporation de charges inorganiques, telles que les argiles ou les oxydes, à des polymères sont la stabilité thermiques et la tenue au feu. La stabilité thermique est généralement évaluée par analyse thermo gravimétrique (ATG) sous atmosphère inerte ou oxydante. De manière générale, la

température de dégradation des polymères est augmentée après l'incorporation de silicates lamellaires exfoliée [57-59], ce qui valorise ces polymères et permet leur utilisation à de plus hautes températures.

b. Propriétés barrière L'incorporation de charges inorganiques aux polymères est apparue prometteuse en matière de propriétés barrières aux gaz et aux fluides. Les premières études montrant l'intérêt de réaliser des nanocomposites afin d'augmenter les propriétés barrières ont été réalisées par Yano et al. [65,66]. L'introduction de quelque pourcent en poids de nanocharges lamellaires dans une matrice polyamide a diminué fortement la perméabilité à l'oxygène, à l'hydrogène et la vapeur d'eau.

I.2.3. Les applications des nanocomposites

Même si les nanocomposites sont très présents au niveau de la recherche, peu sont viables commercialement. Cependant, certaines applications accélèrent la transition notamment dans l'automobile, le conditionnement (packaging) ou la tenue au feu. La plupart de ces applications concernent les matériaux à matrice polymère car les procédés de fabrication sont largement maîtrisés et à faible coût [67]. Ils sont aussi très utilisés dans le domaine de l'électricité et de l'électronique (composantes électriques et cartes de circuits imprimés).

I.3. Description des nanoparticules (les charges)

La physique du solide décrit habituellement des matériaux qui ont, dans les trois dimensions de l'espace, un très grand nombre d'atomes, par exemple sur 1 mm^3 on a en moyenne plusieurs millions d'atomes selon chaque direction. Pour la description du matériau on peut alors considérer qu'il y a une infinité d'atomes dans toutes les directions, ce qui simplifie grandement les modèles théoriques. Ainsi on arrive bien à comprendre les matériaux, en particulier ceux cristallisés, puis à prédire leurs propriétés optiques, mécaniques, thermiques, électriques et magnétiques [68]

Les nanoparticules possèdent des propriétés physico-chimiques particulières [69], cela est due en partie au nombre d'atomes en surface qui n'est pas négligeable par rapport à celui présent dans le cœur de la particule. Dans ces conditions, il est évident que la surface joue un rôle dans la connaissance des propriétés des nanoparticules.

Les semi-conducteurs, sous forme nanométrique, ont des propriétés électroniques et optiques qui diffèrent de celles du microcristal par le fait de confinement quantique des excitations électroniques dans un volume réduit: c'est un domaine de dimensions pour lequel on observe le passage des propriétés du cristal massif à celle de la molécule.

Les charges sont caractérisées par :

Les nanoparticules d'oxydes métalliques offrent des possibilités d'applications très vastes. Elles disposent en effet de propriétés particulièrement intéressantes, mais elles sont aussi connues pour être carcinogènes. Citons l'exemple du TiO_2 qui permet à la fois de répondre à des besoins en photocatalyse mais aussi d'assurer le blanchiment des vinaigrettes et de certaines confiseries chocolatées. L'origine de ces propriétés exceptionnelles est à chercher dans la nature quantique du comportement des nanoparticules. Deux effets apparaissent. Le premier est lié à la forte proportion des atomes de surface relativement à ceux de volume. Les particules nanométriques, en raison du faible nombre d'atomes dont elles sont constituées, présentent un rapport surface sur volume qui peut atteindre 50% pour les particules de 2 nm. Les contraintes énergétiques différentes qui gouvernent le comportement des atomes de surface dont l'environnement n'est que partiellement occupé, conduisent à des changements dans les propriétés structurales et physicochimiques de ces matériaux. Le second effet est dû au confinement des particules élémentaires (électrons, photons, magnons) sur des distances comparables à leur longueur d'onde, effet quantique qui induit des propriétés nouvelles liées aux changements de la structure électronique du matériau. Les nanostructures d'oxydes métalliques qui ont été créées sont en nombre pléthorique, mais les plus couramment utilisées, car produites à très grande échelle, sont probablement, les oxydes de titane et les oxydes de fer. Les oxydes de cuivre sont bien placés avec des utilisations en tant que catalyseurs dans les combustibles de fusées [133], comme matériaux constitutifs de supraconducteurs [134], de thermoélectriques [135], de céramiques [136], etc. Ils sont aussi présents dans les mémoires magnétiques [137], dans certains capteurs de gaz [138], dans les batteries lithium-ion [139] ou dans les cellules solaires. Rappelons que, historiquement, la première cellule solaire à base de Cu_2O a été fabriquée dès 1920 [140].

I.3.1 Oxydes métalliques

Un métal est un corps simple, doué en général d'un éclat spécial dit métallique. Il est un bon conducteur de la chaleur et de l'électricité à la température ordinaire [70], il est malléable et ductile, et il possède deux propriétés chimiques caractéristiques : la formation d'oxydes et d'hydroxydes basique lorsque le métal est au degré d'oxydation +1 ou +2 et la formation de cations simples (hydratés) en solution aqueuse [71]. La plupart des métaux réagissent avec l'oxygène. Et tout métal qui réagit au contact du dioxygène (à chaud ou à froid) subit une oxydation pour devenir un oxyde métallique.

Métal + dioxygène Oxyde métallique

Les oxydes ont des propriétés diélectriques, magnétiques et optiques ainsi qu'une activité chimique qui leur donne un rôle déterminant dans des domaines variés, comme la catalyse, le stockage des données, la microélectronique, ou les matériaux nucléaires. La connaissance des propriétés structurales et électroniques des oxydes est un pas très important pour la réalisation de matériaux plus performants et fiable [72].

I.3.1.1 Définition d'oxydes métalliques

Un oxyde métallique en générale est un corps constitué d'atomes métalliques et d'atomes d'oxygène ($M_1xM_2yO_z$), où M est le symbole chimique de l'atome de Métal considéré, O le symbole de l'atome d'oxygène, "x" et "y" et "z" des entiers naturelles.

Exemples :

- Oxyde d'Aluminium : Al_2O_3 , alumine.
- Oxyde de Zinc : ZnO .
- Oxydes de Cuivre : CuO , oxyde de cuivre II.
- Oxydes de Fer : Fe_2O_3 , oxyde de Fer III.
- Oxyde d'étain : SnO_2 , dioxyde d'étain.
- Titanate de baryum : $BaTiO_3$.

Nous pouvons classer les oxydes métalliques, soit selon la nature de la conduction par électrons ou par trous, ou selon que les oxydes métalliques soient simples ou complexes.

I.3.1.2. Les deux types d'oxyde métallique

a. oxydes métalliques types n et de types p

Il existe deux grandes familles d'oxydes métalliques (Tableau 1.4). La première concerne les types P (conduction par trous). Ils sont reconnus relativement instables à cause de leur tendance à échanger des oxygènes de leur réseau facilement avec l'air. Pour autant, les types P sont utilisés pour certaines applications comme les capteurs d'oxygène à haute température [73,74, 75].

La seconde famille regroupe les types N (conduction par électrons). Ils remplissent la majorité des applications de type capteurs de gaz car ils sont plus stables et ont des propriétés plus favorables à la chimisorption.

Oxyde métallique de type n	Oxyde métallique de type p
SnO ₂	NiO
WO ₃	PdO
ZnO	La ₂ O ₃
TiO ₂	TeO ₂
In ₂ O ₃	Ag ₂ O
Ta ₂ O ₅	BaTiO ₃

Tableau I.4 : liste des principaux oxydes métalliques.

b. oxydes métalliques simples et complexes

Les oxydes métalliques sont classés en deux grandes catégories : oxydes métalliques simples sont constitués par un métal comme : SnO₂, TiO₂, SiO₂, et oxydes métalliques mixtes sont constitués par deux ou plusieurs métaux comme : BaTiO₃, CaTiO₃, Mg₂SiO₄,.....

I.3.1.3. Propriétés des nanoparticules des oxydes métalliques

La plupart des oxydes métalliques auxquels nous nous intéressons dans l'équipe (SnO₂, TiO₂, ZnO, ...) sont des semi-conducteurs à grand gap dont la conductivité est dépendante de la nature du gaz environnant. Cette propriété trouve son origine dans des phénomènes d'adsorption- désorption à la surface des grains d'oxydes. Ces phénomènes

sont généralement accompagnés de transferts électroniques entre la molécule adsorbée et le matériau semi-conducteur, modifiant sa conductivité.

Ainsi, la présence d'un gaz réducteur (CO, hydrocarbures, H₂, vapeurs d'alcool...), va entraîner une augmentation de la conductivité de l'oxyde métallique alors que la présence d'un gaz oxydant (NO₂, O₃) se traduira par un comportement inverse. Les phénomènes sont réversibles et peuvent donc être exploités pour la détection de gaz. Le seuil de détection ainsi que la rapidité et de la reproductibilité de la réponse sont étroitement dépendants du matériau utilisé et tout particulièrement de sa composition, de sa morphologie qui doit être contrôlée à l'échelle nanométrique et de son état de surface.

I.3.1.4. Application des oxydes métalliques

Les oxydes métalliques ont également des applications liées directement à leurs propriétés. Ces applications sont nombreuses elles concernent divers domaines de la technologie, notamment en microélectronique, industrie photovoltaïque, capteurs de gaz, anticorrosion, peintures, biotechnologie, photo catalyse, nanotechnologie. Dans cette dernière, les oxydes métalliques nanostructures représentent un secteur d'activité en constante évolution. Ils ont participé à la miniaturisation des systèmes dans lesquels ils sont intégrés, et nous ne pourrions jamais être en mesure de citer tous ces systèmes.

Les propriétés des oxydes métalliques sont aussi liées fortement aux méthodes d'élaboration et aux techniques, paramètres, et conditions de préparation et de dépôt. La maîtrise de ces techniques et de ces paramètres permette l'obtention d'un oxyde métallique avec des propriétés physico- chimiques bien déterminées. Pour l'obtention des propriétés nano structurales plusieurs paramètres doivent être maîtrisés comme la taille, la forme la composition et le degré d'agglomération des nanoparticules lesquels peuvent prendre différentes formes.

Lorsqu'ils sont obtenus sous forme finement divisée, les cristallites d'oxydes doivent en particulier présenter les caractéristiques suivantes :

- Une composition chimique bien définie.
- Une taille homogène.
- Une morphologie adaptée aux applications.

Les oxydes métalliques nanostructures comme tous les nanomatériaux se constituent de nano objets qui peuvent se présenter sous différentes configurations: monolithes, poudres, particules, fibres ou tubes, couches minces ou de constituants structurels. [76]

I.3.2.L'oxyde de zinc

Le matériau ZnO existe sous forme naturelle, sous le nom de « Zincite », mais peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massive.

C'est un semi-conducteur II-VI à large bande interdite directe dont la couleur varie suivant les impuretés qu'il contient et en fonction de son écart à la stœchiométrie.

L'oxyde de zinc pur ou allié avec d'autres métaux ou oxydes n'a cessé de susciter l'intérêt des chercheurs et des industriels, à cause du fait qu'il présente des propriétés toujours phénoménales couvrant un très large domaine d'utilisation.

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc étaient axées sur les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique (crèmes antisolaires, pansements dentaires...). Actuellement, de nouvelles voies de recherche en optoélectronique suscitent un vif intérêt pour ce matériau à cause de sa possession d'une multitude de propriétés: grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, large bande interdite, constante diélectrique moyennement forte, haute résistivité,...etc. Il est en outre important de noter que sa forme est pigmentaire et il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets. [77]

Le ZnO est un semi-conducteur à large bande interdite (3.37 eV à 300K), il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge (IR). Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications comme par exemple les varistances (dispositifs électroniques à base de céramique polycristallin possédant des caractéristiques courant-tension non linéaires), employées pour bloquer les surtensions électriques. Il peut également trouver des applications en optoélectronique, cathodoluminescence, photoluminescence, électroluminescence, en photocatalyse, pour la dépollution d'eau et tant que substrat pour la fabrication de couches minces de GaN, ou comme matériau piézoélectrique, ainsi que d'autres utilisations très variées.

Les principaux avantages du ZnO sont :

- Un effet piézoélectrique élevé ($e_{33}=1.2 \text{ C/m}^2$) qui le situe parmi le plus élevé de tous les semi-conducteurs.
- Une conductivité thermique élevée ($\sigma= 0.54 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$).
- La plus grande énergie de liaison d'exciton que de tous les semi-conducteurs ($E_I=60 \text{ MeV}$ à 550 K).
- Une mobilité μ de dérive qui sature à des champs plus élevés que GaN (matériau le plus attractif pour les dispositifs à haute fréquence).
- Un module de cisaillement très élevé ($\sim 45.5 \text{ GPa}$) ce qui indique la stabilité du cristal (par exemple : 18.35 GPa pour ZnSe, 32.6 GPa pour GaAs et 51.37 GPa pour Si).

I.3.2.1. Les propriétés électromécaniques du cristal de ZnO

La structure du cristal de ZnO appartient au groupe de symétrie $C^4_{6v}(P_{63mc})$. Le cristal à base de ce matériau présente des propriétés de piézoélectricité, c'est-à-dire que sous l'effet d'une tension mécanique le cristal se polarise (effet direct) et inversement, l'application d'un champ électrique conduit à une déformation du cristal (effet inverse).

I.3.2.2. Propriétés optiques

A. Construction des bandes dans ZnO

On rappelle que la structure électronique de bande de l'oxygène et du zinc est :

O : $1s^2 2s^2 2p^4$, Zn: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO.

La figure I.29 illustre la structure de bande du ZnO. La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ [21].

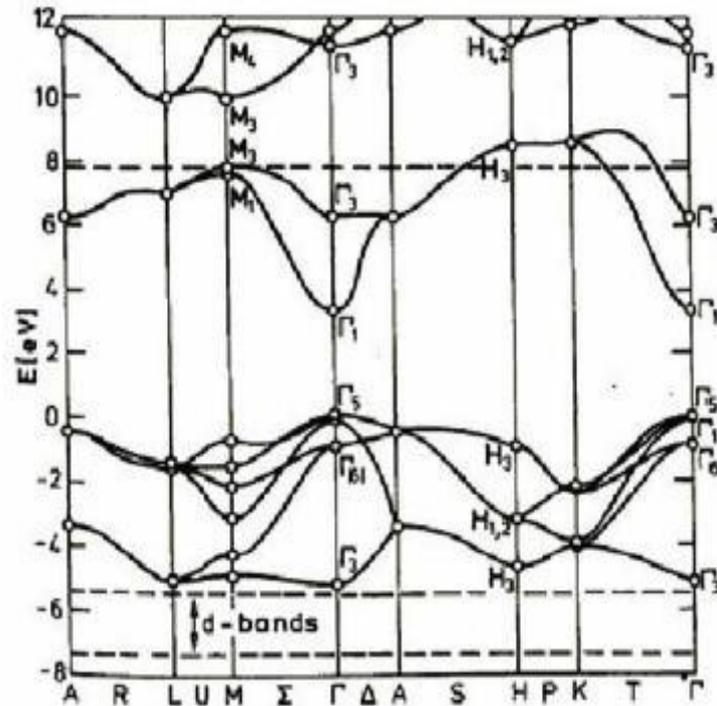


Figure I.11. Structure de bande du ZnO (la référence 0 correspond au maximum d'énergie de la bande de valence)

B. Propriétés optiques

La largeur de la bande interdite est de l'ordre de 3.37eV, supérieure à celle des semi-conducteurs classiques (tableau I.5), c'est un paramètre fondamental pour les applications de type émission de lumière (diodes et lasers). Il est possible de modifier largement les propriétés de l'oxyde de zinc par dopage :

- Soit en s'écartant de la stœchiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [78].
- Soit en substituant les atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III: F-, Cl- par exemple).

Le gap de ZnO dépend faiblement de la température T et est donné par la loi empirique [79] suivante :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T}$$

$E_g(0)$: Energie du gap a 0K, qui est de l'ordre de 3.4392 eV, T temperature en K, α et β sont des constantes :

α : est une constante de l'ordre de $5,70.10^{-4}$ eV/K.

β : représente la température de Debye, de l'ordre de 420 K).

Composé	Si	GaAs	ZnO	GaN
Energie du gap (eV) à 300K	1.12	1.41	3.37	3.20

Tableau I.5 Comparaison du gap de différents semi-conducteurs couramment utilisés dans l'industrie de la microélectronique [80]

La conductivité thermique de ZnO est relativement importante par rapport à celle des autres oxydes ($234 \text{ mW.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ environ). De nombreux auteurs [81], ont trouvé que la conductivité augmente avec la température et pensent qu'elle résulte de l'augmentation du nombre d'électrons produits par l'ionisation d'atomes de zinc interstitiels.

Il est intéressant de noter ici que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du Zn [82]. Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait considérablement l'absorption d'oxygène qui a été une des causes principales de limitation de l'utilisation de ZnO comme conducteur transparent.

En pratique, on obtient uniquement par dopage une semiconductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de 10^{20} atomes/cm³), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de $10^{-4}\Omega.\text{cm}$) [26].

L'indice de réfraction (n) est un paramètre important lorsque l'on désire fabriquer des systèmes optoélectroniques. La structure du cristal de ZnO est de type hexagonal compact, ce qui conduit à une anisotropie des propriétés physiques. Dans le cas de l'indice de réfraction on obtient deux indices différents selon l'orientation du cristal, l'un note n_o (polarisation E// a l'axe c du cristal) et l'autre note n_e (polarisation E \perp a l'axe c du cristal).

La figure I.30 montre la dispersion des indices de réfraction n_o et n_e en fonction de la longueur d'onde [83]. L'indice de réfraction de ZnO sous la forme massive est égal à 2.0 [84]. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1.7 et 2.2 selon les auteurs [85, 86]. L'amélioration de la stœchiométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [87, 88].

L'oxyde de zinc dope entre dans la classe des oxydes transparents dits TCO (transparent conductive oxide).

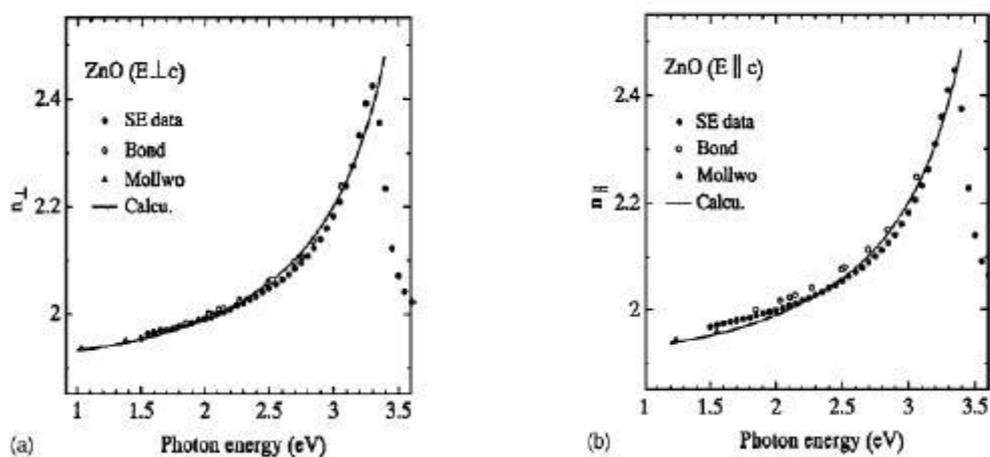


Figure I.12 : Courbe de dispersion des indices de réfraction n_e (a) et n_o (b)

Le tableau I.6 résume les principales propriétés citées auparavant :

Propriétés	Valeur
Densité	5.606
Point de fusion	1975°C
Conductivité thermique	0.6 ; 1-1.2
Coefficient de dilatation linéaire (/C)	$a_0 : 6.5 \cdot 10^{-6}$ $c_0 : 3.0 \cdot 10^{-6}$
Constante diélectrique statique	8.656
Indice de réfraction	2.008
Energie de gap	3.37 eV gap direct
Concentration des porteurs intrinsèques	$< 10^6 \text{ cm}^{-3}$
Energie de liaison des excitons	60 meV
Masse effective des électrons	0.24 m_0
Masse effective des trous	0.59 m_0

Tableau I.6 Propriétés de l'oxyde de zinc [89]

I.3.2.3. Propriétés chimiques et catalytiques

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en position interstitiels,...) [90].

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [91, 92]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [93], ou encore l'oxydation des phénols [94]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [95].

Des travaux plus récents ont étudié de nouvelles mises en forme de ZnO (ZnO poreux) pour des applications en tant que catalyseurs ou capteurs avec de bonnes propriétés chimiques. Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de $Zn(OH)_2$. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH_3 et $Zn(OH)_2$ par activation ultrasonique en milieu aqueux [96]. Nous citerons également les travaux de N. Boulares [97] où ZnO était reconnu plus efficace que TiO_2 dans la dépollution de l'eau contenant le polluant : monolinuron $C_9H_{11}N_2O_2Cl$.

I.3.2.4 Applications de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques et chimiques susceptibles d'aboutir à de nombreuses applications.

A. Utilisation des poudres de ZnO

L'industrie de caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% de la marche. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et au ralentissement au vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre

les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension [98]. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection des dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension [99].

Enfin ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation.

A. Utilisation de ZnO en couche mince

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques [100], l'oxyde de zinc en couche mince a de multiples applications, il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques [101], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [102]. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont récemment été faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface ; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé [103]. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz. [104]. Nanto et al. [105] montrent que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz de type diméthylamine et triéthylamine.

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettent de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles [106, 107].

D'autres travaux montrent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes [108] utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la

transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen et al. [109] ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques.

Récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour les applications dans les dispositifs photovoltaïques [110]. Des revêtements d'oxyde de zinc peuvent être déposés sur des polymères et permettent ainsi d'augmenter leur durabilité. Des travaux réalisés montrent la grande efficacité des couches minces de ZnO déposées par pulvérisation cathodique pour protéger le poly-éthylène-téréphtalate (PET) [111] ou le poly-éther éther cétone (PEEK) [112] contre la photodégradation. Le polycarbonate utilisé pour le vitrage plastique des automobiles peut aussi être protégé par des couches minces de ZnO déposées par PECVD [113]. D'autres polymères, comme le polyester [114] et le poly-éthylène-naphthalate (PEN) [115], revêtus de ZnO par pulvérisation cathodique magnétron peuvent être utilisés dans l'affichage des dispositifs électroniques comme les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires

I.3.3. L'alumine (Al₂O₃)

I.3.3.1. Propriétés et intérêt industriel

L'alumine ou oxyde d'aluminium a pour formule Al₂O₃, lorsqu'elle est sous la forme anhydre. Elle présente un polymorphisme structural remarquable avec les variétés α -, γ -, δ -, θ , κ -, ϵ -, η -, χ -Al₂O₃. On la trouve à l'état naturel dans la bauxite, sous forme hydratée, mélangée à de l'oxyde de fer. On la trouve aussi comme minerai sous forme de corindon (α -Al₂O₃). On la prépare généralement par déhydroxylation des oxyhydroxydes γ -AlO(OH) (boehmite) et α -AlO(OH) (diaspore) ou des hydroxydes α -Al(OH)₃ (bayerite) et γ -Al(OH)₃ (gibbsite).

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

L'alumine est un composé très dur : seul le diamant et quelques produits de synthèse ont une dureté supérieure. A température ambiante, elle est inattaquée par les composés chimiques courants. Elle fond à plus de 2000°C [116]. L'alumine très pure peut être utilisée jusqu'à 1700°C. Elle est étanche aux gaz jusqu'à 1300°C [117]. La

combinaison d'un coefficient thermique élevé, d'une faible dilatation thermique et d'une résistance élevée à la compression permet une bonne tenue aux chocs thermiques. On l'utilise donc comme matériau réfractaire, par exemple pour le revêtement de fours ou comme creusets, tubes et gaines de thermocouples soumis à des chocs thermiques. L'alumine offre également une bonne isolation électrique à température élevée et une bonne résistance à l'usure, ce qui permet de l'utiliser comme matériau d'outillage.

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

Dans un article paru en 1998, Lévine et Brandon font une mise au point sur le polymorphisme de l'alumine et les séquences de transition entre les différentes phases [118].

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

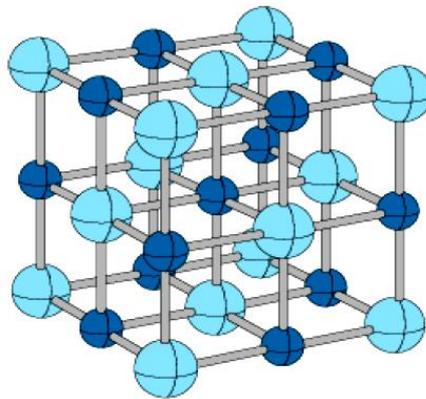


Figure I.13 : Structure de l'Alumine

I.3.3.2.1. La phase alpha

La phase alpha a une structure rhomboédrique. Les ions O²⁻ forment un empilement hexagonal compact. Les cations Al³⁺ occupent 2/3 des sites octaédriques. Cette phase est stable au-delà de 1150°C. La transformation qui aboutit à sa formation est exothermique et irréversible.

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

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

I.3.3.2.3. Les phases eta, delta et theta

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

I.3.3.2.4. La phase kappa

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

I.3.3.3. Les différentes applications d'alumine

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

- Chimique : utilisation comme barrière antidiffusion pour protéger le substrat contre un environnement hostile ou corrosif.
- Mécanique : protection contre l'usure et l'érosion par des particules solides ;
- Thermique : couche de protection thermique.

- Corrosion et oxydation : protection de l'acier contre la corrosion à haute température.
- Electronique : couche de passivation, oxyde de grille, masquage en Photolithographie.
- Optique : réalisation de guide d'onde optique dans le visible et l'infrarouge et protection des capteurs solaires.
- Biomatérial : films biocompatibles pour des applications orthopédiques.

I.3.4. Les oxydes de cuivre

- Les deux principaux oxydes de cuivre correspondent à l'état d'oxydation I (Cuprite) et à l'état d'oxydation II (Ténorite) du cuivre. Notons qu'il existe également un troisième oxyde de cuivre appelé la paramélaconite. Cet oxyde correspond à une valence mixte du cuivre $CuICuII$. Il est métastable et donc très peu observé.
- Les deux matériaux sont deux semi conducteurs de type p avec une bande interdite 1,2 eV [119] pour le Cu_2O et 2,09 eV pour CuO et présentent une série des propriétés intéressantes qui peuvent être entièrement exploitées dans plusieurs champs. des applications ont été envisagées en cellules solaires[120], catalyseurs [121-122], supraconducteurs, systèmes de stockage magnétiques [123], détecteurs de gaz [124-125], photo thermiques et systèmes photoconducteurs les changements de la structure électronique
- de ces semi conducteurs à l'échelle nanomètre influencent de manière significative sur leurs propriétés dues aux effets de confinement quantique.

I.3.4.1. La cuprite Cu_2O

- *a. Structure cristallographique*
- L'oxyde de cuivre monovalent ou cuprite cristallise dans le groupe d'espace $Pn3m$. Les ions oxygène définissent un réseau cubique centré dans lequel les ions cuivreux occupent le centre de la moitié des cubes d'arêtes $a/2$ (Figure I.14).

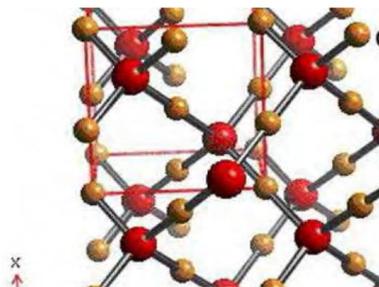


Figure I.14 .Représentation schématique de la structure cristallographique de Cu_2O [126].

La structure fortement symétrique du réseau cristallin d'oxyde cuivreux Cu_2O (structure cubique).

La figure consiste des ions Cu situés sur la maille conventionnelle CFC a la position $\frac{1}{2}$ et des ions situés sur la maille CC a la position $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Dans cette structure les atomes de cuivre sont coordonnés linéairement à deux atomes d'oxygène, formant ainsi un réseau tridimensionnel « d'haltères » O-Cu-O, comme dans la de lafossite CuFeO_2 . Les caractéristiques structurales de Cu_2O sont reportées dans le tableau.

	Cu_2O
Groupe d'espace	$Pn\bar{3}m$
Paramètre de maille (Å)	$a = 4.2696$
Volume (Å ³)	77.83
Volume molaire (cm ³ .mol ⁻¹)	23.44
Masse volumique (g.cm ⁻³)	6.106
Z	2

Tableau I.7. Données cristallographiques de la cuprite .

b. Propriétés électriques

Les propriétés de la cuprite et notamment ses propriétés électriques ont été abondamment étudiées. Cet oxyde, massif ou en couche mince, est un semi-conducteurs de type p avec un band-gap E_g de l'ordre de 2 eV. Ce mode de conduction a été attribué à la présence, à température ambiante, de

Lacunes de cuivre .Cet oxyde peut donc s'écrire Cu_{2-y}O .

C. Propriétés physiques de Cu₂O

Densité	6.10g/cm ³
la masse moléculaire	143.092g/mol
constante de la maille à température ambiante	4.27°A
point de fusion	1235°C
Constante diélectrique relative	7.5
la masse d'électron dans la bande de conduction	0.98me
la masse de trou dans la bande de valence	0.58me
longueur de la liaison Cu –O	1.85°A
longueur de la liaison O-O	3.68°A
longueur de la liaison Cu - Cu	3.02°A
largueur de la bande interdite (E g)	2.09eV

Tableau I.8 : Propriétés physiques de Cu₂O [51].

I.3.4.2. La ténorite Cu O

a. Structure cristallographique

L'oxyde Cu O ou ténorite se distingue des monoxydes de métaux de transition *3d* par sa Structure monoclinique. Il s'agit d'un solide ionique noir ayant comme température de fusion et d'évaporation 1064 et 1100°C respectivement. Dans cette structure, le cuivre se situe au centre de plans carrés définis par des anions oxygène (Figure I.27). La ténorite cristallise dans le groupe d'espace *C2/c* avec des paramètres de maille définis dans le Tableau II.4.

CuO	
Groupe d'espace	$C2/c$
Paramètre de maille (Å)	$a = 4.6883$
	$b = 3.4229$
	$c = 5.1319$
Volume (Å ³)	81.22
Volume molaire (cm ³ .mol ⁻¹)	12.21
Masse volumique (g.cm ⁻³)	6.505
Z	4

Tableau I.9. Données cristallographiques de la ténorite.

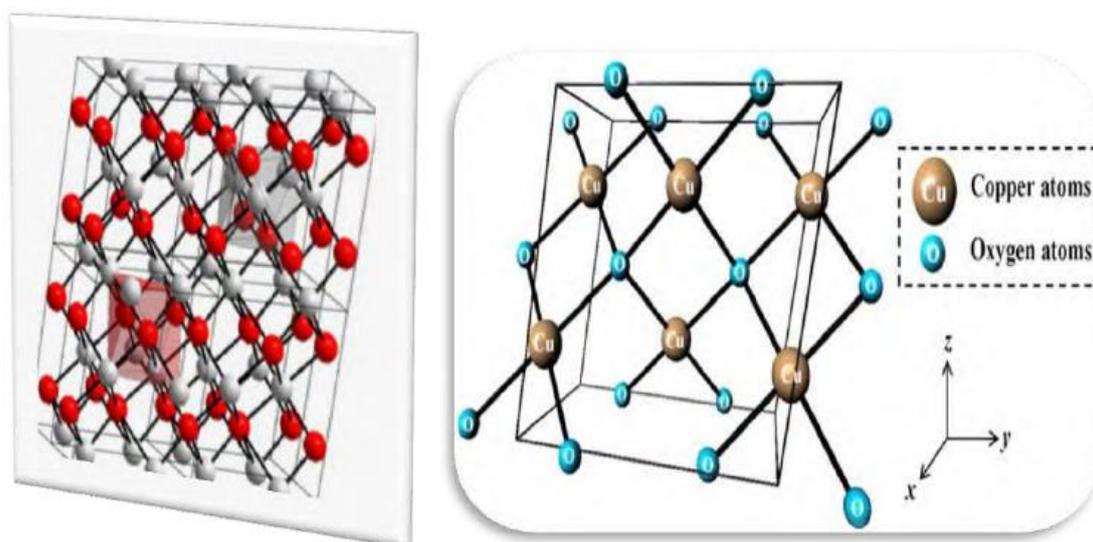


Figure I.15. Représentation schématique de la structure cristallographique de Cu O : les sphères grises représentent les ions Cu²⁺ et les sphères rouges les ions O²⁻ [128].

la maille élémentaire de CuO ($a=4,6837\text{Å}$, $b=3,4226\text{Å}$, $c=5,1288\text{Å}$, $\beta=99,54^\circ$) [129-130]comporte des ions coordonnés par quatre (4) ions (dans une configuration planaire approximativement carrée.

b. Propriétés électriques

L'oxyde de cuivre Cu O est également un semi-conducteur de type p avec un band-gap E_g Compris entre 1.2 et 1.4 eV. Cu O montre généralement un faible Conductivité. De

grandes variations dans les valeurs de résistivité ont été reportées ainsi qu'une forte dépendance de la résistivité en fonction de la méthode d'élaboration de 1 à 107 W.cm. Les films préparés par pulvérisation ou PECVD montrent de faibles résistivités, 10W.cm et 0.5-5W. cm ,respectivement, qui ont été attribuées soit à une non-stoechiométries, soit à une conduction aux joints de grains .L'évolution de la conductivité avec la température montre cependant un comportement original pouvant être utilisé en tant que composant clé pour les verres semi-conducteurs ou bien encore les capteurs de gaz à base de semi-conducteurs .Les possibles raisons de ce comportement sont : la faible quantité d'impureté dans le composé et sa stabilité en température dans une atmosphère à faible pression partielle d'oxygène.

Preparation Method	Crystallinity	Conduction Type	Resistivity (ohm.cm)	Carrier Concentration (cm ⁻³)
Sintering	Polycrystalline	P-type	16.0	4*10 ¹⁸
Sputtering	Polycrystalline	P-type	10 ⁻² -- 10	
Sintering	Polycrystalline	P-type	2400 at 300 K 15 at 773 K	
CVT	Single crystal	P-type	2* 10 ³	
CVT	Single crystal	P-type	10 ³	

Tableau I.10. Les propriétés électrique de Cu O [131].

C. Les propriétés physiques de Cu O

Les propriétés importantes de Cu O est qu'il est capable d'absorber relativement un grand nombre de l'oxygène en volume et sur la surface ,cette oxygène excessif sur la surface ou dans le volume confère au semi conducteur , le comportement de type « p » et les propriétés de catalyse d'oxydation de Cu₂ O , quand le Cu O est irradié par la lumière visible dans les milieux aqueux , ces espèces excessives de l'oxygène sont libres lui faisant un matériel unique pour la devisions photocatalitique H₂ O en H₂ et O₂ ,et dans le tableau suivant en citons quelque propriétés physique de Cu O.

Densité	632g/cm ³
Constantes de maille à la température ambiante	a=4.96° A , b=3.42° A ,c=5.13° A B=99.54° A
Point de fusion.	1134°C
Constante diélectrique relative	12
La masse d'électron à la bande de conduction	(0.16-0.46) m _e
La masse de trou dans la bande de valence	(0.54-3.7) m _e
Longueur de la liaison Cu O	1.95 A
Longueur de la liaison O - O	2.62 A
Longueur de la liaison Cu -Cu	2..3 A
Largeur de la bande interdite à température ambiante	1.2 eV

Tableau I.11. Les propriétés physiques de CuO [131].

I.3.4.2. Application de Cu O

Le développement important d'appareils électroniques, la multiplication de leurs fonctionnalités et leur miniaturisation explique l'intérêt croissant porté au micro sources d'énergie parmi lesquelles figurent les micros batteries au lithium. Rigoureusement, une batterie est une juxtaposition d'éléments quels qu'ils soient ; par extension une batterie d'accumulateurs est une juxtaposition d'accumulateurs. Bien qu'impropre, nous utiliserons le terme micro batterie qui est maintenant

D'usage courant et qui dérive de l'anglicisme «microbattery ». Dans ce cas, ce terme ne désigne qu'un seul élément d'accumulateur. Les microbatteries au lithium sont constituées d'un empilement de couches minces et ont une épaisseur n'excédant pas la dizaine de micromètres pour une surface allant du mm² au cm². Leur principe de fonctionnement est analogue à celui d'un accumulateur au lithium mais elles sont caractérisées par une capacité surfacique nettement plus faible. Une autre spécificité des microbatteries est le recours à des procédés de dépôt identiques à ceux utilisés en Microélectronique lors de la préparation des différentes couches minces les constituant.

Les microbatteries au lithium font l'objet de recherches académiques depuis 1983 mais on assiste ces dernières années à un regain de l'activité de recherche.

Les applications envisagées pour les microbatteries sont nombreuses, telles que l'alimentation de systèmes permettant le stockage de données, l'alimentation des étiquettes dites intelligentes, la sécurisation des cartes à puce, l'alimentation de micro-capteurs autonomes ,de plus, les microbatteries sont principalement conçues pour une utilisation rechargeable, mais des systèmes non rechargeables (micropiles) à plus forte capacité spécifique peuvent être envisagés pour certaines applications (suivi de colis, alimentation d'horloge à temps réel,...). Actuellement, la principale limitation des microbatteries au lithium est leur capacité surfacique, qui n'excède pas 200 μ A h. cm⁻². Les recherches se poursuivent donc afin d'améliorer leurs performances. En ce qui concerne l'électrolyte solide, celles-ci visent à augmenter leur conductivité ionique et à diminuer leur énergie d'activation, pour améliorer les performances des microbatteries à basse température [132].

I.3.4.3. Synthèse de Cu O

Portons un intérêt particulier aux deux techniques d'élaborations de poudre d'oxyde de cuivre Cu O par la méthode colloïdale. Celle-ci est une alternative relativement simple qui utilise des moyens non compliqués et non coûteux, sa mise en œuvre est localement réalisable. Elle présente également la possibilité d'élaborer des poudres à faible température et à grande échelle industrielle à partir des avantages cités précédemment, nous avons sélectionné ce procédé d'élaboration.

Et la deuxième méthode d'élaboration est la méthode de chimie douce (sol gel) est utilisée aussi des moyens simples et non coûteux. Et nous citons à la suite quelques méthodes de synthèses des nanoparticules d'oxyde de cuivre. Dans le présent travail nous visons essentiellement l'élaboration des matériaux « oxyde métallique à grains nanométrique par deux voies sol gel et colloïdale ».

I.3.4.3.1. Choix de méthode d'élaboration

a. Voie chimie douce (sol gel et colloïdale)

Cette méthode permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (nanolithes, films minces, fibres, poudres). La mise en forme se faisant à partir d'une solution, des films minces pourront être déposés sur une grande variété de substrats. De plus des technologies de production de masse telles que le moulage peuvent être envisagées.

L'élaboration de matériau à basse température et à pression atmosphérique permet de réduire potentiellement les coûts de fabrication.

Les nombreux paramètres de synthèses sur lesquels il est possible d'agir pour contrôler la structure permettent par exemple d'obtenir des matériaux très poreux jusqu'à (90%) de porosité.

Possibilité de faire réagir des précurseurs métalliques entre eux pour générer des matériaux nouveaux multicomposants inaccessibles par d'autres voies. L'utilisation de précurseur liquides volatils permet d'atteindre des matériaux de grande pureté. Ainsi, ces composites permettent d'accéder à des propriétés optiques et mécaniques modulables.

La possibilité de dopage, c'est-à-dire l'insertion des éléments actifs, relativement simple

Références bibliographiques

- [1] Aldssi, 1989 ; Former et Chance, 1986 ; Potember et Col, 1987.
- [2] Shirakawa, H.; Louis, E.J. ; MacDiarmid, A.G. ; Chiang, C.K and Heeger, A.J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 578 (1977).
- [3] Megherbi, A, "*Thèse Doctorat* ", Université d'Oran (2007).
- [4] Buvet, R.; Néel, J.; Sigwalt, P. *Chimie Macromoléculaire I*. Paris, HERMANN, **1978**.
- [5] GARREAU S., "*Thèse Doctorat* ", Université de Nantes (2000).
- [6] Nalwa, H.S.; *Handbook of Organic Conductive Molecules and polymers*". Ed Wley; p.1-4 (1997).
- [7] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau and A.G.M. Diarmid, *Phys. Rev. Lett.* 39.1089 (1977).
- [8] G. Heywang, F. Jonas, *Adv. Mater.* 4 (2). 116–118 (1992).
- [9] R.Holze,L.Lippe.*Synth.Met.* 38.99 (1990).
- [10] Yan et al.; *Synt. Met*, 69, 151.
- [11] Adams et al.; *Synt. Met*, 84 (1997) 61.
- [12] Adams et al. ; *Synt. Met.*, 76 (1996) 157.
- [13] Jonas, F.; Kraft, w and Muys,F.; *Macromol. Sym*, 100 (1995) 169.
- [14] Ruckenstein, E and Park, J.S, *Poly. Comp*, 12 (1991) 289.
- [15] Naishadham, K and Kabada, P.K, *IEEE Trans.Micr. Theo. Tech.* 39 (1991) 1158.
- [16] Olmédo,L.; Hourquebie,P and Jousse, F, "Microwave Properties of Conductive Polymers.", in *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Vol. 3, Conductive Polymers: Spectroscopy and Physical Properties.* p. 367, H.S. Nalwa (Ed.); John Wiley and Sons, 1997.
- [17] Iwakura, C.; Kajiya, Y and Yoneyama, F.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*,15 (1988) 1019.
- [18] Abdou, M and Xie, Z. *Synth. Met.*, 52 (1992) 159.

- [19] Fichou, D.; Horowitz, G and Garnier, F.; *Soli. State. Sci.* 107 (1991) 452.
- [20] Chien, J.C.W, in *Polyacetylene : Chemistry Chemistry, Phys.Mat.Sci.*, p. 597, (Ed.); Academic Press (1984).
- [21] Diaz, A.F.; Rubinson J.F and Mark, H.B.; in *Advances in Polymer Science*, p.113, (Ed.); Springer- Verlag, Berlin (1988).
- [22] Shacklette, L.W.; Maxfield, M.; Gould, S.; Wolf, J.F.; Jow, J.R and Baughman, R. H. *Synth. Met.*18 (1987) 611.
- [23] Kabata, T.; Kimura, O.; Yoneyama, S and Ohsawa, T.; *Progress in Batteries & Solar Cells*, 8 (1989) 191.
- [24] Carlberg, J.C and Inganäs, O. *J. Electrochem. Soc.*144 (1997) 61.
- [25] Otero, T. F, "Artificial Muscles, Electrodisolution and Redox Processes in Conducting Polymers.", in *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol. 4, p. 517, H.S. Nalwa (Ed.); John Wiley & Sons (1997).
- [26] Smela, E. *J. Micromech. Microen*, **9** (1999) 1.
- [27] Price, W.E.; Mirmohseni, A.; Too, C.O.; Wallace, G.G and Zhao, H. "Intelligent Membranes", in *Encyclopedia of Polymeric Materials*, p. 3274, B. Raton (Ed.); CRC press (1996).
- [28] Burroughes, J and Bradley, D. *Nature*, 347 (1991) 539.
- [29] Kaminorz, Y.; Smela, E.; Johansson, T.; Brehmer, L.; Andersson, M.R and Inganäs, O. *Synth. Met.*, 113 (2000) 103.
- [30] Roncali, J. *Chem. Rev.*, 92 (1992) 711.
- [31] Sugimoto, R.; S. Takeda, H. B. Gu, and K. Yoshino, *Chem. Express*, **1** (1986) 635.
- [32] Yamamoto, T. and Abla, M. *Synth. Met.*, 100 (1999) 237.
- [32] S. Chuanyu, W. Yu. *Materials Science-Poland*. 32 (2014) 521-525.
- [33] M. Leclerc, K. Faïd, *Adv. Mat.* 9 (1997) 1087
- [34] Groenendaal, L. B.; Friedrich, J.; Freitag, D.; Pielartzik, H. and Reynolds, J. R. *Adv.Mater.*, 12 (2000) 481.
- [35] Roman, L. S.; Andersson, M. R.; Yohannes, T and Inganaes, O. *Adv. Mater.* 9 (1997) 1164.

- [36] Mingna Xiong, Guangxin Gu, Bo You, Limin Wu Preparation and Characterization of Poly(styrene butylacrylate) Latex/Nano-ZnO Nanocomposites J Appl Polym Sci 90 (2003) 1923
- [37] H-S. Hung and S-H. Hsu Biological performances of poly(ether)urethane silver nanocomposites Nanotechnology 18 (2007) 47
- [38] R.A. Hule and D.J. Pochan, Polymer nanocomposites for biomedical applications MRS Bull 32 (2007) 354
- [39] N. Moszner and U. Salz New developments of polymeric dental composites Progress in Polymer Science 26 (2001) 535.
- [95] A.J. Skinner, J.P. LaFemina, Phys. Rev. B, 45 (1992) 3557.
- [39] S. S. Ray, M. Okamoto. Progress in Polymer Science. 28 (2003) 153.
- [40] A. Rachini. Thèse de Doctorat. Université de Haute Alsace, Mulhouse. France (2007)
- [41] K. Yano, A. Usuki, A. Okada. J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem., 35 (1997) 2289.
- [42] A. Xenopoulos, B. Wunderlich. Polymer. 31 (1990) 1260-1268.
- [43] P. Tzeng, C. R. Maupin, J. C. Grunlan. Journal of Membrane Science. 452 (2014) 46.
- [44] S. S. Ray. Environmentally Friendly Polymer Nanocomposites 1st Edition. (2013) 328-345.
- [45] M. Galimberti, V. R. Cipolletti, M. Coombs. *Developments in Clay Science*. 5 (2013) 539.
- [46] R. E. Lee, C. Doumen, K. K. Antoine, B. Johnson. *Plastics, Additives and Compounding*. 4 (2002) 30.
- [47] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Yamigaito. Journal of Polymer Science Part A: *Polymer Chemistry*. 31 (1993) 2493.
- [48] P. B. Messersmith, E. P. Giannelis. Journal of Polymer Science Part A: *Polymer Chemistry*. 33 (1995) 1047.
- [49] S. A. A. Ramazani, F. Tavakolzadeh, H. Baniasad. *Polymer Composites*. 30 (2009) 1388.
- [50] A. A. Shyaa, O. A. Hasan, A. M. Abbas. *J. Saudi Chem. Soc.* 19 (2015) 101.
- [51] R. Suresh, K. Giribabu, R. Manigandan, S. Praveen Kumar, S. Munusamy, S. Muthamizh, V. Narayanan. *Synthetic Metals*. 196 (2014) 151.

- [52] S. S. Umare, B. H. Shambharkar, R. S. Ningthoujam. *Synthetic Metals*. 160 (2010) 1815.
- [53] M. P. Eastman, M. E. Hagerman, J. L. Atruso, E. D. Bain, T. L. Porter. *Clays and Clay Minerals*. 44 (1996) 769.
- [54] A. de Barros, M. Ferreira, C. J. L. Constantino, M Ferreira. *Synthetic Metals*. 197 (2014) 119.
- [55] N. Ballav, P. Saha Sardar, S. Ghosh, M. Biswas. *Journal of Materials Science*. 41 (2006) 2959.
- [56] E. Conwell V. F. Weisskopf, *Phys. Rev.* **77** (1950) 388.
- [57] F. Samyn, S. Bourbigot. *Polymer Degradation and Stability*. 97 (2012) 2217.
- [58] L. F. B. L. Pontes, J. E. G. de Souza, A. Galembeck, C. P. de Melo. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 177 (2013) 1115.
- [59] M. Baudu, P. Le Cloirec, G. Martin. *Chemical Engineering*. 41 (1989) 81.
- [60] N. H. Phan, S. Rio, C. Faur, L. Le Coq, P. Le Cloirec, T. H. Nguyen. *Carbon*. 44 (2006) 2569.
- [61] A. M. Slasli, M. Jorge, F. Stoeckli, N. A. Seaton. *Carbon* 42 (2004) 1947.
- [62] J. T. Cookson. Edited by P. N. Cheremisinoff and F. Ellerbusch, *Ann Arbor Science*. USA. 7 (1978) 241.
- [63] F. Chouli, A. Zehhaf, A. Benyoucef; *Macromol. Res* 22 (2014) 26.
- [64] BELHADJI Djamilia, Thèse de Magistère, Université d'Oran, (2010).
- [65] Grim, R. E.; Clay Mineralogy, Mc Graw Hill, 1968.
- [55] Harrane, A., Thèse de Doctorat en Science, Université d'Oran, (2005).
- [66] Zhu, Z.K.; Yang, y.; Yin, J.; Wang, X.Y.; Ke, Y.C.; Qi, Z.N.; *J. Appl. Polym. Sci* 73, (1999) 2063.
- [67] Yang, y.; Zhu, Z.K.; Yin, J.; Wang, X.Y.; Qi, Z.E.; *Polymer* 40 (1999) 4407.
- [68] Yano, K.; Usuki, A.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O.; *J. Polym. Sci. Part A: Pol. Chem* 31(1993) 2493.
- [69] Yano, K.; Usuki, A.; Okada, A.; *J. Polym. Sci. Part A: Pol. Chem.* 35(1997) 2289.
- [70] Hay, J.N and Shaw, S.J. "A review of Nanocomposites 2000"

- [71] Clément Duval, Raymonde Duval, Dictionnaire de la chimie et de ses applications, Technique et documentation, (1978).
- [72] Shriver Atkins, Trad André Pousse et J. Fisher, Chimie inorganique, université Deboeck, 1993.
- [73] G.Korotcenkov; *Mat.Sci.Eng. B* 139 (2007) 1.
- [74] C. Tropis, Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO₂ nanoparticulaire : Application à la détection de CO et CO₂, Université Toulouse III – Paul Sabatier,(2009).
- [75] P.T.Moseley BCT: Solid states gas sensors. Book. (1987).
- [76] N. Comisso, S. Daolio, G. Mengoli, R. Salmaso, S. Zecchin, G. Zotti; *J. Ele. Chem* 29 (1988) 349.
- [77] A. J. Attias, *Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques, Techniques de l'Ingénieur, traité Électronique*, E 1 862 (2012) 15
- [78] P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, M. Cassir, *Piles à Combustible, Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie électrique* D3340 (2000) 1.
- [79] A. G. Green, A. E. Woodhead; *J. Chem. Soc. Trans.* 97 (1910) 2388.
- [80] R. S. Potember, R. C. Hoffman, H. S. Hu, J. E. Cocchiaro, C. A. Viands, R. A. Murphy, T. O. Poehler ; *Polymer.* 28 (1987) 574.
- [81] E. Genies, "Des plastiques conducteurs". Pour la science. Avril (1988).
- [82] J. C. Dubois, P. Michel, Polymères Conducteurs, Techniques de l'Ingénieur ; *Chem. Soc, Chem. Comm.* 16 (1977) 578.
- [83] H. Shirakawa, E. J. Louis, A.G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J.* 13 (1993).
- [84] A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, H. Shirakawa, For the discovery and development of conductive polymers, (2000).
- [85] M. Aldissi, Makromol; *Chem. Macromol. Symp.* 1 (1989) 24
- [86] H. Shirakawa, *Angew; Chem. Int. Ed* 40 (2001)2574; A. G. MacDiarmid, *Angew; Chem. Int. Ed* 40 (2001) 2581; A. J. Heeger, *Angew; Chem. Int. Ed* 40 (2001) 2591.
- [87] "Hazardous Substances Data Bank."
<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>.

- [88] Updating of data concerning the impact on the aquatic environment of certain dangerous substances, second part, Part IV - Chloroanililes. Office for Official Publications of the European Communities. 1992.
- [89] "Hazardous Substances Data Bank." from <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>.
- [90] S. M. Sayyah, S. S. Abd El-Rehim, M. M. El-Deeb; *J. App. Polym. Sci.* 94 (2004) 941
- [91] Buzarovska, A.; Arsova, I.; Arsov, L.; Serb; *J. Chem. Soc.* 66 (2001) 27.
- [92] Umesh S. Waware, Suresh S. Umare; *Reac. Funct. Poly.* 65 (2005) 343
- [93] LIANG Chenghua. Thèse du doctorat de l'Université du Littoral Côte d'opale. France (2010).
- [94] Amadou Lamine DIOP. Thèse du doctorat de l'Université de PARIS VI - Pierre et Marie Curie (2010).
- [95] A.J. Skinner, J.P. LaFemina; *Phys. Rev. B* 45 (1992) 3557.
- [96] P. Baud, H. Brusset, J. Jousot-Dubien, J. Lamure, P. Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale, ed. M.e. Cies.* 5 (1962) 188.
- [97] M.W. Allen, P. Miller, R.J. Reeves, S.M. Durbin, ; *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 062104.
- [98] X. Gao, X. Li, W. Yu ; *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 1155.
- [99] R.R. Reeber; *J. Appl. Phys.* 41 (1970) 5063.
- [100] J.G. Serrano, A.H. Romero, F.J. Manjon, R. Lauck, M. Cardona, A. Rubio; *Phys. Rev. B.* 69 (2004) 094306.
- [101] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai ; *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 988.
- [102] P. Sharma, A. Gupta, K.V. Rao, F.J. Owens, R. Sharma, R. Ahura, J.M. Osorio Guillen, G.A. Gehing; *Nature Mater.* 2 (2003) 673.
- [103] A.S. Pereira, M. Peres, M.J. Soares, E. Alves, A. Neves, T. Monteiro, T. Trindade, *Nanotechnology.* 17 (2006) 834.
- [104] C. Messaoudi, S. Abd-lefdil, D. Sayah, M. Cadene ; *J. Appl. Phys.* 1 (1998) 181.
- [105] H. Saeki, H. Tabata, T. Kawai, *Chem. Comm.* 120 (2001) 439.
- [106] U. Rössler, *Phys. Rev.* 184 (1969) 733.

- [107] S.J. Pearton, C.R. Abernathy, M.E. Overberg, G.T. Thaler, D.P. Norton, N. Theodoropoulou, A.F. Hebard, Y.D. Park, F. Ren, J. Kim, L.A., Boatner; *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 1.
- [108] C. Wagner, *J. Chem. Phys.* 18 (1950) 69.
- [109] A.F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, C.G., Van de Walle; *Phys. Rev. B.* 61 (2000) 15019.
- [110] D.J. Norris, G. Bawendi, *Phys. Rev. B.* 53 (1996) 16338.
- [111] E.A. Meulenkamp, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 5566.
- [112] I. Shalish, H. Temkin, V. Narayanamurti, *Phys. Rev. B.* 69 (2004) 245401.
- [113] L.S. Vlasenko, G.D. Watkins, *Phys. B.* 376 (2006) 677.
- [114] L.M. Kukreja, S. Barik, P. Misra, *J. Cryst. Growth.* 268 (2004) 531.
- [115] J.O. Winter, N. Gomez, S. Gatzert, C.E. Schmidt, B.A. Korgel; *Colloids Surf. A.* 254 (2004) 147.
- [116] Y. Gu, I.L. Kuskovsky, M. Yin, S. O'Brien, G.F. Neumark, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 3833.
- [117] E. Conwell, V. F. Weisskopf, *Phys. Rev.* 77 (1950) 388.
- [118] B.J. Ayllett, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, ed. P. Press. 1973, University of London. 218.
- [119] T. Minami, H. Nanto, S. Shooji, S. Takata, *J. Appl. Phys* 24 (1985) L781.
- [120] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, S. Takata, *J. Appl. Phys* 25 (1986) L776.
- [121] S. Gueroui, B. Maameri; Mémoire de master en physique université larbi ben m'hidi (oum el bouaghi) (2015).
- [122] H. Fujishima, P.t.A.S.O.F. Control, Editor. 1976: Washington : Electronic Industries Assoc. p. 119-122.
- [123] Z.L. Wang, J. Song, *Science* 312 (2006) 242.
- [124] V. Noack, H. Weller, A. Eychmüller, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 8514.
- [125] J.A. Rodriguez, T. Jirsak, J. Dvorak, S. Sambasivan, D. Fischer, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 319.

- [126] J.X. Wang, X.W. Sun, Y. Yang, Y.C. Lee, O.K. Tan, L. Vayssieres, *Nanotechnology* 17(2006) 4995.
- [127] Z.L. Wang, *Adv. Mater* 15 (2003) 432.
- [128] V. Khenov, M. Klapper, M. Koch, K. Müllen, *Macromolecular Chem Phys* 206 (2005) 95.
- [129] K. Westermark, H. Rensmo, A.C. Lees, J.G. Vos, H. Stiegbahn, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 10108.
- [130] K. Rajeshwar; *Pure and App.Chem* 73 (2001) 1849.
- [131] R. Valaski, N.A.D. Yamamoto, C.D. Canestraro, L. Micaroni, R.M.Q. Mello, W.G. Quirino, C. Legani, C.A. Achete, L.S. Roman, M. Cremona; *Thin.Sol. Films* 519 (2010) 1511.
- [132] K. Tlennakone , K.G.U. Wijayantha ; *J. Phot. Chem and Phot. Boil. A: Chemistry* 113 (1998) 89.
- [133] K. Kishore, M.R. Sunitha. *J. AIAA* 17 (1979) 1118.
- [134] D.A. Goodenough , D. L. Paul ; *Nature Reviews Molecular Cell Biology* 4 (2003) 285.
- [135] G. J. Snyder, E. S. Toberer ; *Mat. Sust. Ener* (2010) 101-110.
- [136] J. Kondo, Y. Asai, S. Nagai; *J. Phys. Soc. Jpn.* 57 (1988) 4334
- [137] Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Tokura; *Nature.* 380 (1996) 141.
- [138] S.T. Shishiyanu, T. S. Shishiyanu, O. I. Lupan; *Sens. Actu. B* 113 (2006) 468.
- [139] D.W. Zhang, T.H. Yi, C.H. Chen; *Nanotechnology* .16(2005) 2338.
- [140] E. H. Kennard, E. O. Dieterich; *Phys. Rev.* 9 (1917) 58.
- [141] A. Bakhoukh. Thèse du doctorat de l'Université de Mustapha Stambouli Mascara (2017).

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

Ce chapitre est consacré aux techniques expérimentales utilisées dans cette thèse, les produits préparés, ainsi que les protocoles de préparation des échantillons que nous présenterons.

II.1. produits et matériels

Le tableau suivant montre tous les produits utilisés dans ce travail.

<i>Les monomers</i>	Aniline (Reidel-de Haen) P-anisidine (Aldrich).
<i>Les supports</i>	Oxyde de cuivre CuO (Sigma-Aldrich 99%), Oxyde d'aluminium Al ₂ O ₃ (Sigma-Aldrich 99%) Oxyde de zinc ZnO(Sigma-Aldrich 99%)
<i>L'acide utilisé (le dopant)</i>	L'acide hydrochlorure HCl (Merck , 37%) Chlorure de zinc (merk)
<i>L'oxydant utilize</i>	Persulfate d'ammonium (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (APS) (Biochem chemopharma)
<i>Dédopant utilize</i>	Hydroxyde d'ammonium NH ₄ OH (Merk)
<i>D'autres produits</i>	L'eau distillée utilisée pour la préparation des solutions et la purification des matériaux résultants, elle est obtenue à partir d'un système Elel-Lab-eau Purelab Ultra. Ethanol utilisé pour le lavage des produits (Merck, 99.5%)

Tableau II.1. Les Produits utilisés

II.2.Synthèse des nanocomposites

II.2.1. Synthèse des nanocomposites obtenus par homopolymérisation in situ oxydative

Les nanocomposites polymères / charges ont été préparés avec différents procédés de polymérisation. Dans un premier temps, les nanoparticules ZnO, Al₂O₃ et CuO ont été dispersées dans HCl (1M) sous agitation mécanique simultanée et sonication pendant 1h pour activer la surface des nanoparticules. Après activation, les particules activées par Hcl ont été séchées dans un four à 110 ° C pendant une nuit et conservées pour des études de caractérisation et de synthèse ultérieures

Ensuite, 0,22 mole de monomère (ANI) ou de p-anisidine et du dopant (sel de ZnCl₂ ou CuCl) ont été dispersés dans 100 ml de HCl (1 M) avec (2,5 g de ZnO, trois masse différente de ZnO et aussi d'aluminium activées par HCl) La solution a été mélangée pendant 30 minutes, puis une quantité appropriée de APS dans une solution de

HCl a été ajoutée goutte à goutte pour commencer la polymérisation chimique de l'ANI. Le rapport molaire d'APS: ANI: dopant était de 1: 1: 1. La polymérisation a été effectuée à 25 ° C sous agitation pendant 24 heures. Les suspensions de nanocomposites PANI / nanoparticules et PPA /nanoparticules noires (dopées au HCl-ZnCl₂, CuCl-Hcl et Hcl) ont été filtrées, lavées avec du méthanol, puis séchées sous vide à 60 ° C pendant 24h [1-2].

Remarque : les masses des monomères sont :

Le volume d'aniline m'	0.509 ml
La masse de P-anisidine m'	0.67 g

Tableau II.2. Les masses des monomères utilisés

II .2.2. Synthèse des composites obtenus par copolymérisation in situ oxydative

C'est la même méthode que l'homopolymerisation sauf qu'on utilise un mélange de monomères pour obtenir un copolymère (le rapport de copolymérisation 50 :50)

Remarque : les masses des monomères sont :

Le volume d'aniline m'	0.25 ml
La masse de P-anisidine m'	0.34 g

Tableau II.3. Les masses des monomères utilisés

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

Dans ce travail, nous étudions les propriétés des nanocomposites synthétisés chimiquement par une polymérisation oxydative in situ. La caractérisation des nanocomposites a été réalisée par FTIR, UV, XRD, TEM et analyse TGA, les conductivités électriques ont été mesurées à partir du graphe à l'aide d'une méthode de sonde à quatre points. Le comportement électrochimique des échantillons a été analysé par voltamétrie cyclique.

II.3.1. Les diagrammes de diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet d'étudier la structure cristalline et l'orientation des cristaux des échantillons.

La diffraction des rayons X de tous les échantillons sont enregistrés à température ambiante en utilisant un diffractomètre à poudre pour rayons X Bruker CCD-Apex avec un rayonnement CuK α (présenté dans la figure II.2.).



Figure II.1. L'équipement Bruker CCD-Apex

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace [3]. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de «diffraction». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau ; la courbe obtenue s'appelle le «diffractogramme» (scan).

II.3.1.1 Principe de la diffraction des rayons X

Dans une expérience de diffraction des rayons X, un ensemble de plans cristallins (hkl) est sélectionné par les conditions d'incidence. La distance interplanairée hkl est déterminée par la loi de Bragg. La diffraction de Bragg de plans parallèles ou inclinés d'un angle φ par rapport à la surface du cristal correspond à des conditions symétriques ($\varphi = 0$)

ou asymétriques ($\varphi \neq 0$), respectivement. La surface du cristal constitue le plan de référence pour les rayons X entrants et sortants [4].

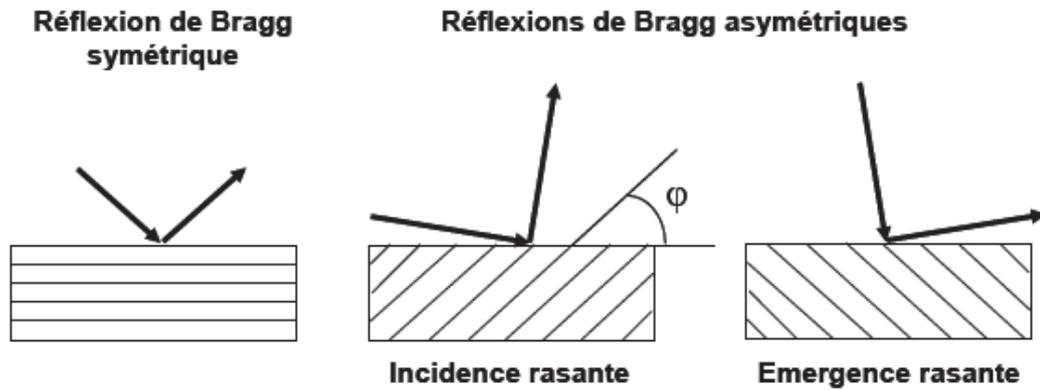


Figure II.2 : Schéma représentant les géométries de diffraction de Bragg symétriques et asymétriques avec les deux conditions possibles d'incidence pour une réflexion asymétrique

Appelons ω l'angle d'incidence que fait un rayon X parallèle et monochromatique par rapport à la surface de l'échantillon (figure II.4). En faisant tourner le cristal autour d'un certain domaine angulaire centré sur l'angle de Bragg des plans cristallins choisis, un profil d'intensité de diffraction $I(\omega)$ est obtenu. Pour une hétérostructure à une couche, le profil d'intensité présente deux pics principaux, correspondant à la diffraction des plans cristallins (hkl) de la couche et du substrat. La séparation angulaire ($\Delta\omega$) correspond à la différence Δd_{hkl} entre les distances interréticulaires de la couche et du substrat [5].

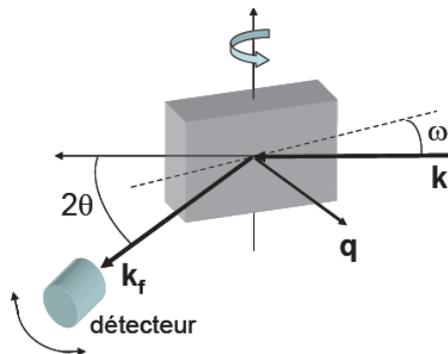


Figure II.3 : Schéma représentant la géométrie coplanaire d'une mesure de diffraction.

La diffraction de Bragg est un phénomène de diffusion élastique avec un transfert de moment entre les radiations incidentes et diffractées. La distribution de l'intensité de diffraction est reportée dans l'espace réciproque (espace des vecteurs d'onde). D'après

le principe de conservation des moments, la loi de Bragg dans l'espace réciproque devient $q = k_f - k_i = q_{khl}$ où q_{khl} est le vecteur du réseau réciproque avec $|q_{khl}| = 2\pi / d_{hkl}$; $q = k_f - k_i$ est le transfert de moment et k_i, k_f , avec, $|k_i, k_f| = 2\pi / \lambda = K_0$ sont les vecteurs d'onde diffractés et incidents respectivement ; λ est la longueur d'onde des rayons X [6, 7].

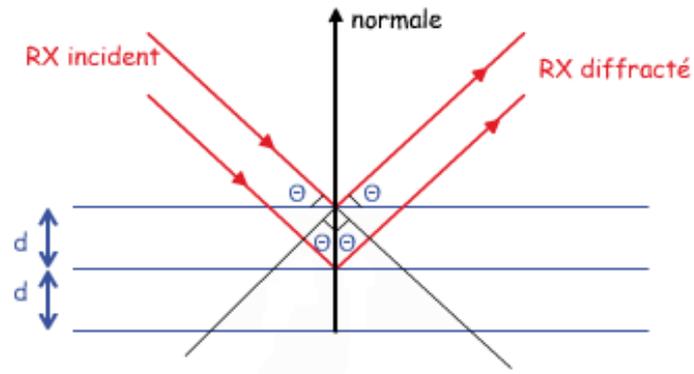


Figure II.4: Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans cristallins.

Un faisceau de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg $\lambda = 2 d \sin\theta$ (1)

Dans cette équation θ est l'angle de diffraction et n est l'ordre de la diffraction [8].

L'espacement d est généralement calculé en utilisant l'équation de Bragg:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (2)$$

La taille moyenne (D) des nanoparticules du système nanocomposites a été calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3)$$

Où λ est la longueur d'onde (0,15406 nm); k est la constante (0,9); β est la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction; θ est la position du pic XRD grand angle.

II.3.1.2 Champs d'application

La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique. Elle ne fonctionne que sur la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés), mais pas sur la matière amorphe (liquides, polymères, verres), toutefois, la matière amorphe diffuse les rayons X, et elle peut être partiellement cristallisée, la technique peut donc se révéler utile dans ces cas-là. Par contre, elle permet de reconnaître des produits ayant la même composition chimique brute, mais une forme de cristallisation différente.

La technique est utilisée pour caractériser la matière. Cela concerne :

- La recherche : lorsque l'on crée un nouveau matériau, que l'on veut connaître le résultat d'une réaction chimique ou physique, en géologie (géochimie) et reconnaître la roche prélevée à un endroit.
- Pour le suivi de production dans une usine (contrôle de la qualité du produit) : dans les cimenteries, les fabriques de céramiques...
- L'industrie pharmaceutique :
 - en recherche : les nouvelles molécules sont cristallisées, et les cristaux sont étudiés par diffractométrie de rayons X,
 - en production : cela sert notamment à vérifier que l'on n'a pas fabriqué une autre molécule de même formule, mais de forme différente (on parle de polymorphisme) [9].

II.3.2 Spectrométrie UV-vis

Nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-visible à double faisceau Hitachi U-3000.

II.3.2.1 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 [10].

II.3.2.2 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.

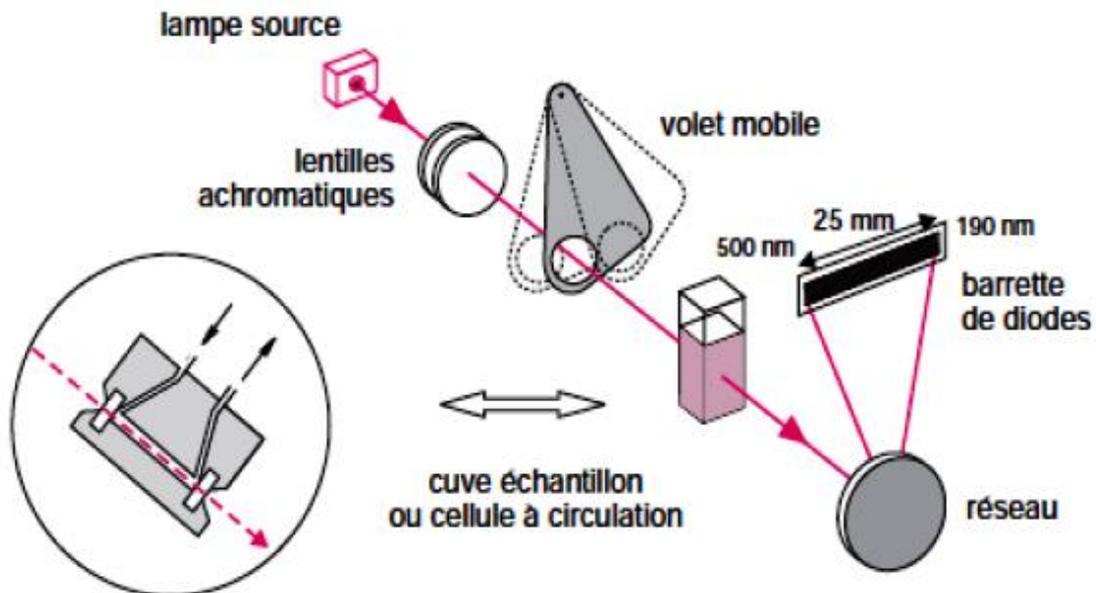


Figure II. 5 : Représentation schématique d'un spectrophotomètre de type monofaisceau à monochromateur [11].

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) [11].

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 :

$$A(\lambda) = \log 1/T(\lambda) = \xi(\lambda) * C * d \quad (4)$$

Avec

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

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.3.3.3 Spectrométrie infrarouge

II.3.3.1 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 (400 à 900 nm) et des ondes hertziennes (1010 à 1011 nm). Le domaine infrarouge s'étend de 0,7 μm à 50 μm . Il est arbitrairement divisé en 3

catégories, le proche infrarouge (0,7 à 2,5 μm), le moyen infrarouge (2,5 à 25 μm) et le lointain infrarouge (25 à 50 μm). Dès 1924, on s'est aperçu que l'énergie du rayonnement moyen infrarouge coïncidait avec celle des mouvements internes de la molécule. Ainsi, la relation entre l'absorption d'un rayonnement moyen-IR par une molécule et sa structure moléculaire sont mises en évidence. Même si les régions du proche IR et de l'IR lointain ont suscité un certain intérêt, l'utilisation de la spectroscopie moyen-IR reste la plus adaptée pour l'élucidation de la composition moléculaire d'un composé [3].

II.3.3.2 Principe de la spectrométrie infrarouge

Une molécule peut être représentée par un ensemble d'atomes liés entre eux par des liaisons chimiques. Sous l'action de l'agitation thermique; les molécules vont être animées de mouvements de translation, de rotation et de vibrations en ce qui concerne leurs liaisons chimiques. Ces vibrations se font à différentes fréquences (n vib) qui dépendent de la nature des liaisons ainsi que de leur environnement. Il est à noter que la plupart des fréquences des vibrations moléculaires correspondent à domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique. Ainsi si on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans ce domaine, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente sera égale à une des n vib de la molécule. Cet état excité ne dure qu'une fraction de seconde et le retour à l'état fondamental libère l'énergie absorbée sous forme de chaleur. Les mesures par transformée de Fourier des absorbances permettent d'effectuer le dosage à des teneurs et quantités de matière très faibles. Cette technique permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre deux atomes, d'effectuer l'analyse de la composition chimique et d'accéder directement à la structure moléculaire des matériaux analysés [4].

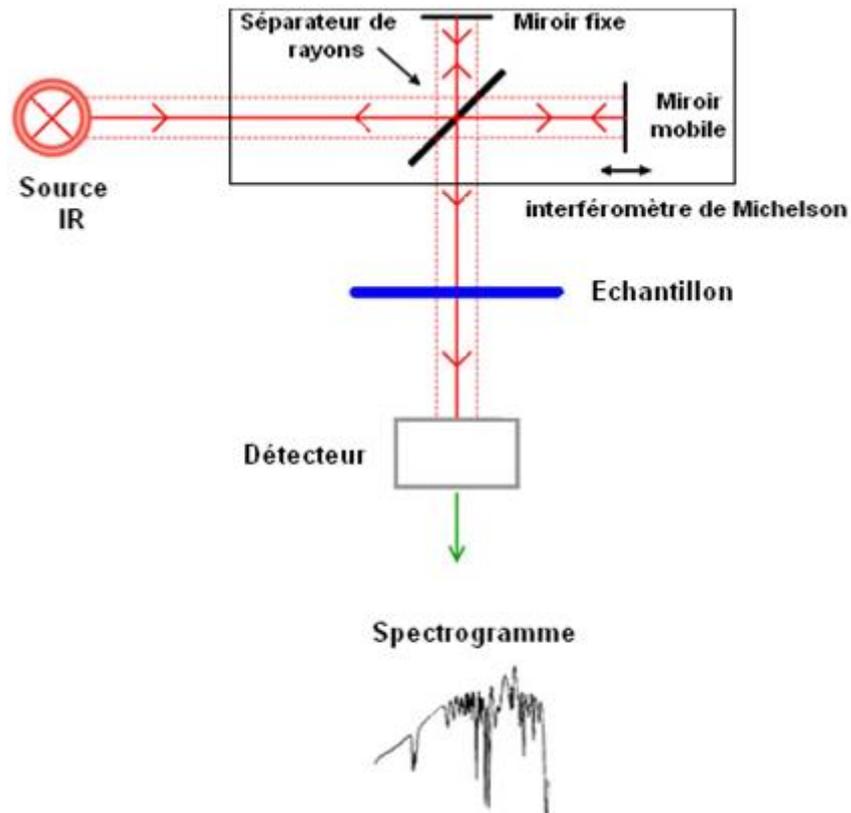


Figure II.6 : Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.

II.3.3.3 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, recombinés 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 [11].

II.3.3.4 Interprétation des spectres IR

Les spectres IR contiennent des informations pertinentes sur les caractéristiques physiques et chimiques des échantillons analysés. Ils sont composés de bandes d'absorption qui vont être utilisées pour déterminer la structure de la molécule étudiée ou du mélange à identifier. Les bandes d'absorption dans la zone ($800 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) résultent des modes de vibration, ceux-ci, pouvant être attribués à des groupements fonctionnels fondamentaux. L'interprétation des spectres est empirique et consiste le plus souvent, en la comparaison des résultats obtenus avec ceux de la bibliographie.

La position d'une bande dépend à la fois de la nature du vibreur (et donc de la liaison) mais aussi de son environnement. Les liaisons entre atomes légers vibrent à plus haute fréquence que les liaisons entre les atomes plus lourds.

L'intensité d'une bande dépend de la concentration, mais aussi de la nature et de la polarité de la liaison. De même, de nombreux facteurs externes ou internes à la molécule ont une influence sur la fréquence de vibration : taille et électronégativité des atomes environnants, liaison hydrogène, etc....

Dans notre travail La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée pour étudier la composition chimique des échantillons en utilisant Bruker Alpha.

II.3.4 La microscopie électronique à transmission (TEM)

La microscopie électronique à transmission (TEM) est une technique indispensable pour la caractérisation structurale des nano-objets, en particulier les nanostructures de carbone (nanotubes de carbone, les nanofeuillets de graphène, ...).TEM, permet une compréhension qualitative de la structure interne, dispersion des nanoparticules dans la matrice polymère, et la vue des défauts de la structure a travers une visualisation directe.

Cependant, un traitement spécial doit être fait pour garantir une coupe représentative de l'échantillon.[12]

L'état de dispersion/exfoliation peut également être apprécié de façon qualitative par la microscopie électronique à transmission (MET).

les échantillons ont été dispersés dans l'éthanol et déposés sur des grilles TEM. Les images ont été recueillies à l'aide d'un microscope JEOL (JEM-2010) fonctionnant à une tension de fonctionnement de 200 kV

II.3.5 L'analyse thermique

Dans ce travail L'analyse thermique de la solution initiale séchée à 30°C a été étudiée par analyse thermogravimétrique (TGA) en utilisant un analyseur thermique Perkin Elmer modèle TGA7 / DTA7 en présence de N₂ avec une vitesse de chauffage de 20 ° C / min de la température ambiante à 900°C pour optimiser le programme de traitement thermique.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est basée sur la mesure des pertes de masse au cours du chauffage, sous air ou sous atmosphère inerte, d'un échantillon. Elle permet de déterminer les différents teneurs en eau, en alcool et en matières organiques du matériau étudié. Grâce à un suivi précis de la masse de l'échantillon en fonction de la température on obtient alors une courbe de variation de la masse en fonction de la température qui se présente sous forme de paliers. A chaque saut, on sait qu'il y a eu transformation de l'échantillon (Figure II.8). Les résultats peuvent aussi être représentés sous forme de courbe thermogravimétrique dérivée représentant la dérivée première de la courbe TG en fonction de la température ou du temps. Cette analyse sert à étudier la stabilité thermique des matériaux. [13]

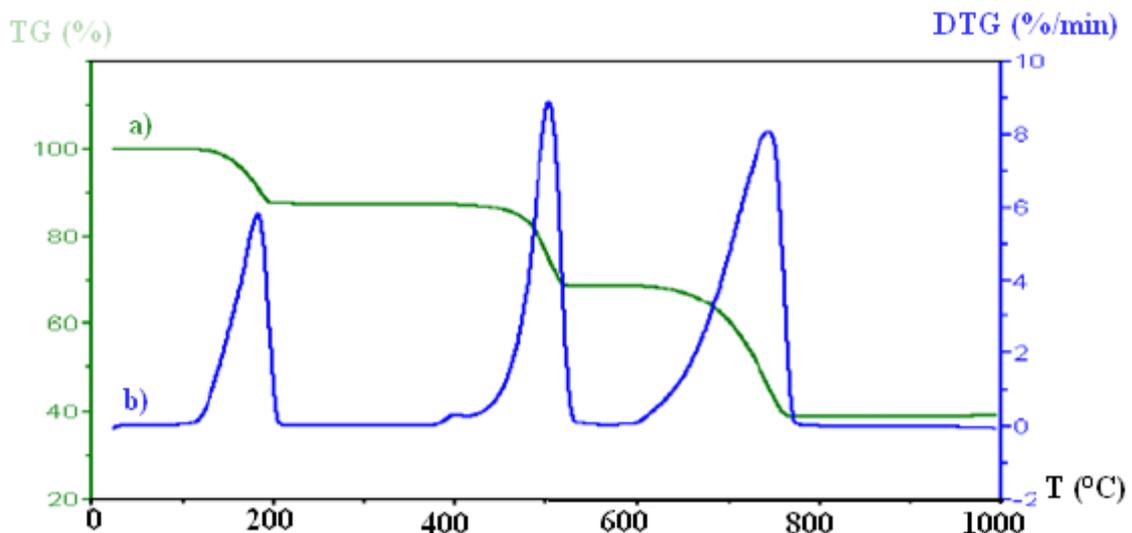


Figure II. 7. a) TG (%) : perte de masse absolue (g)/masse de l'échantillon (g) et b) DTG (%/min) : dérivée du signal TG par rapport au temps.

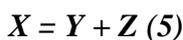
Les facteurs qui peuvent influencer cette technique peuvent être soit d'origine instrumentale (vitesse de chauffe, atmosphère du four, géométrie de la nacelle contenant l'échantillon) soit liés aux caractéristiques de l'échantillon lui-même (masse, tailles des particules, cristallinité etc.).

L'analyse thermique de la solution initiale séchée à 30°C a été étudiée par en utilisant un analyseur thermique Perkin Elmer modèle TGA7 / DTA7 en présence de N2 avec une vitesse de chauffage de 20 ° C / min de la température ambiante à 900°C pour optimiser le programme de traitement thermique.

II.3.5.1 Principe d'analyse thermogravimétrique(ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une méthode permettant de suivre une réaction de décomposition grâce à l'évolution de la masse de l'échantillon testé au cours du temps ou en fonction de la température. Elle permet de mettre en évidence les effets thermiques de cette réaction liés aux variations d'enthalpie correspondant à des phénomènes physiques ou chimiques. La technique d'analyse thermogravimétrique (ATG) donne la variation de la masse qui permet de déterminer la température minimale de dégradation des composés. Dans cette Technique la variation de masse d'un échantillon est enregistrée en fonction du temps ou de la température, alors que la température est elle-même programmée.

La réaction chimique généralement prise en considération est la suivante:



X et Y représentent des espèces chimiques à l'état solide et Z est un gaz.

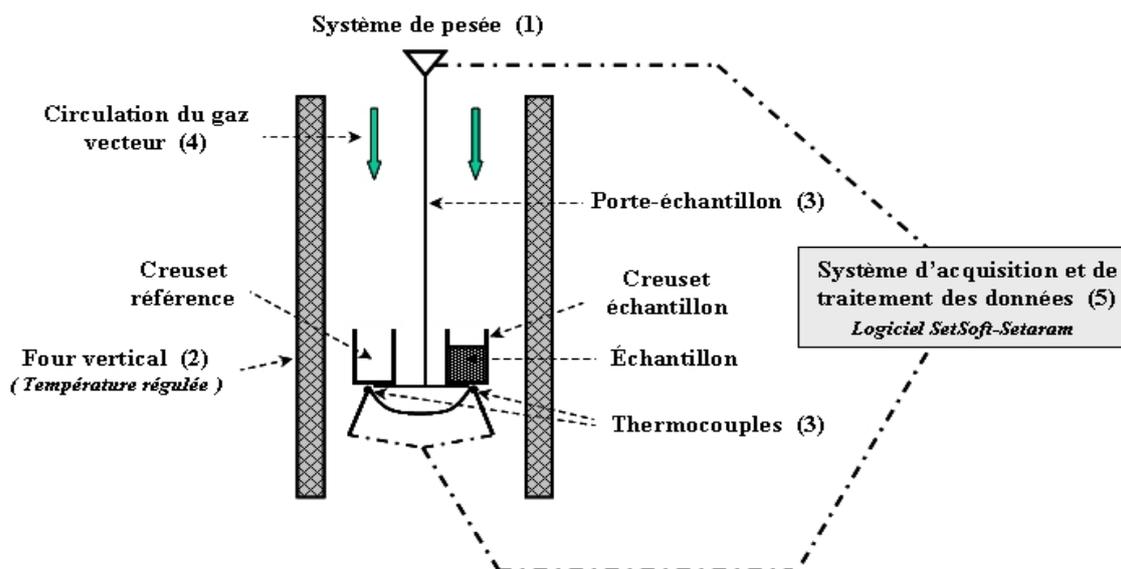


Figure II.8 : Schéma de principe d'ATG

Cette méthode est appliquée pour la mesure de température de dégradation et afin de déterminer la stabilité thermique d'un matériel [14].

II.3.6. Voltammogrammes cycliques

Cette technique permet la détermination de l'affinité électronique et le potentiel d'ionisation des matériaux organiques. Elle consiste en un balayage de la tension appliquée à une cellule électrochimique, associée à l'enregistrement des changements de courant engendrés par des réactions d'oxydation et de réduction. On obtient un voltammogramme (ou voltamperogramme) cyclique caractéristique des propriétés d'oxydoréduction du matériau étudié.

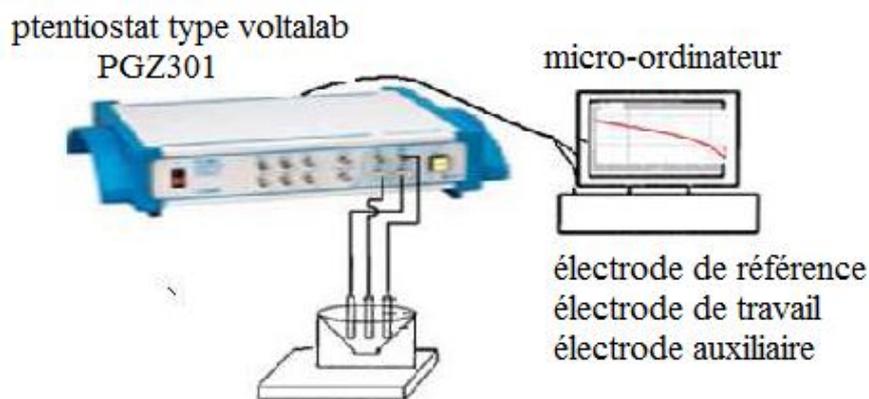


Figure II. 9: Schéma du dispositif électrochimique.

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 (assimilé à la bande de conduction).

II.3.6.1 .Principe de la méthode

La voltamétrie cyclique à variation linéaire de potentiel est une méthode électrochimique classique qui permet donc d'étudier les phénomènes intervenant à l'interface électrode-électrolyte, donc de caractériser les réactions à transfert de charge à l'état transitoire, sans agitation de la solution.

Elle consiste à appliquer, grâce à un générateur de signal, à l'électrode de travail une tension triangulaire variant linéairement en fonction du temps entre deux valeurs extrêmes (E_i et E_t). Soit $E_t = E_i \pm vt$

Avec E_i , potentiel initial de l'électrode, choisi dans un domaine où aucune substance n'est électroactive et E_t , potentiel de l'électrode au temps t . Ces potentiels sont choisis de telle sorte qu'il n'y ait pas de réaction dans ce domaine dues au solvant et à l'électrolyte support.

v : pente dE/dt du signal égale à la vitesse de balayage du potentiel

La programmation en potentiel est dite triangulaire et est caractérisée par la vitesse de balayage v . Plusieurs cycles consécutifs peuvent être exécutés, chacun étant représenté par un tracé du courant enregistré en fonction du potentiel appliqué, appelé voltammogramme [15].

Dans notre cas les voltammogrammes cycliques sont obtenus en utilisant un potentiostat-galvanostat à température ambiante. Une cellule électrochimique à trois électrodes à un compartiment classique a été utilisée avec une électrode à hydrogène réversible (RHE) et un fil de platine comme électrode de référence et contre-électrode, respectivement. Les techniques de fabrication de l'électrode de travail sont décrites comme suit: Pour les études électrochimiques des nanocomposites, une quantité de chaque échantillon a été mélangée avec du solvant NMP. Ensuite, 10 μ l de la suspension ont été transférés sur l'électrode de verre Glassy (GC) et le solvant a été évaporé sous une lampe rouge. Après séchage, la couche d'échantillon mince a été couverte à la surface du GC. Les

électrodes préparées par cette méthode ont été transférées dans la cellule électrochimique contenant une solution de HCl 1M.

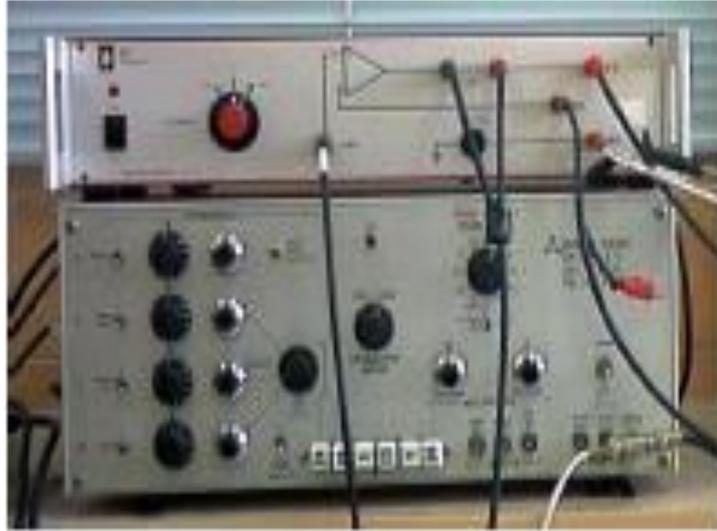


Figure II.10. Potentiostat pour le contrôle du potentiel de l'électrode par rapport à une électrode de référence.

II.3.7.Calcul de conductivité électrique

Les mesures de conductivité électrique ont été effectuées en utilisant un équipement de résistivité Lucas Lab avec quatre sondes en ligne. Les échantillons ont été séchés sous vide pendant 24h et façonnés en pastilles (diamètre 0,013) en utilisant un moule FTIR et en appliquant une pression de $7,4 \cdot 10^8$ Pa.

II.3.7.1Principe de la méthode

Les valeurs de conductivités sont mesurées par la méthode des quatre points alignées équidistantes. Les mesures de conductivités sont obtenues après avoir la résistivité avec la méthode de quatre points en ligne [16]. Les échantillons sont séchés sous vide pendant 24h ; des pastilles (12.922 mm de diamètre) sont préparés en utilisant un moule FT-IR en appliquant une pression de 10 tn /cm^2 .

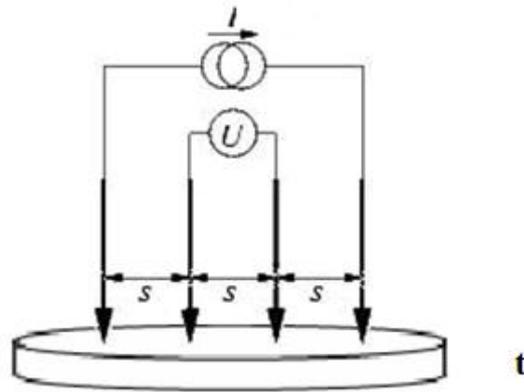


Figure II.11: Montage de mesure de résistivité avec une sonde quatre points.

Un courant I est injecté par les points 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 points internes reliés à un voltmètre. La conductivité électrique est calculée par les équations suivantes :

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

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

$$\rho = G.R \quad (7)$$

Avec ; ρ : est la résistivité de l'échantillon ; G : facteur de correction dépend de la forme et démentions 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 $S = \Omega^{-1}$

Références bibliographiques

- [1] S. Benyakhou, A. Belmokhtar, A. Zehhaf, A. Benyoucef. *J.Mole.Stru.* 1150 (2017) 580.
- [2] F. Z. Dahou, M. A. Khaldi, A. Zehhaf, A. Benyoucef, M. I. Farrahi; *Adva. Poly.Tech.* 35 (2016) 382.
- [3] J. W. Jeffry, *Method In X-R Cristallography Et Radiographie* 2000 PIII.
- [4] M. W. Buerger, *In X-R Cristallography*, New York, J. Wilen and Sons, INC, (1958).
- [5] J. Krier, N. Broil, Enasais. Laboratoire Métallurgie, Corrosion, Matériaux, 24 boulevard de la Victoire 67000 Strasbourg
- [6] N. Benchiheb, thèse de magister, université de Constantine (2001)
- [7] A. Zehhaf. Thèse de doctorat, Université Djillali Liabes-Sidi Bel Abbas, (2012).
- [8] P. Galez. Techniques spectroscopiques d'analyse, Spectrophotométrie UV/visible, Mesures Physiques Annecy-MPh2 SE3 ME3. (2011).
- [9] F. Rouessac, A. Rouessac. *Analyse chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes*, ISBN 210-048425-7, 6^{ème} édition, Dunod, Paris, (2004).
- [10] M. Essendoubi, Thèse de doctorat. Unité de formation et de recherche de pharmacie. Université de Reims Champagne-Ardenne, (2007).
- [11] A. Chaieb. Thèse de doctorat. Université d'Angers, (2009).
- [10] G. L. Mcnaughton, C. L. Mortimer. *In IRS; Phys. Chem. Serie 2* (1975) 1-44.
- [11] Y. Bouchareb. Thèse de magister en chimie université mentouri constantine, (2012).
- [12] L. Baouni, Thèse de magister en physique. Université de Mentouri Constantine, (2009).
- [13] F. CHOULI. Thèse de Doctorat en CHIMIE (2015).
- [14] L. Baouni, Thèse de magister en physique. Université de Mentouri Constantine, (2009).

[15] H. Mei-rong, L. Xin-Gui, Y. Yu-Liang, W. Xue-Song, Y. Deyue. *J. App.Poly. Sci.* 81 (2001) 1838.

[16] Y. Hattab, N. Benharrats, *J. Chem.* 27 (2011) 847.

CHAPITRE III : CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES (POLYMERE / ZnO)

III.1. Introduction

ZnO appartient à un membre de classe Wurtzite hexagonale et à un matériau semi-conducteur de type n dû aux lacunes d'oxygène et / ou au zinc interstitiel, ce qui implique la formation d'une couche de déplétion de charge sur la surface due au piégeage d'électrons [1].

Récemment, la synthèse de matériaux nanocomposites hybrides organiques-inorganiques a attiré beaucoup d'attention de la part de nombreux chercheurs en raison des propriétés physiques et du large potentiel d'applications dans divers domaines. Les nanocomposites polymères ont suscité un grand intérêt en raison de leurs nouvelles propriétés dérivées de la combinaison réussie des caractéristiques des constituants d'origine dans un seul matériau [2,6]. Certains nanocomposites polymères / nanoparticules ont déjà été rapportés dans les littératures [8,10]; il est prévu d'obtenir un nouveau nanomatériau présentant des comportements synergétiques ou complémentaires entre le polymère et le matériau inorganique.

Dans ce chapitre nous avons procédé aux synthèses des nanocomposites par une polymérisation oxydative in situ du monomère ANI dans l'acide chlorhydrique et / ou le chlorure de zinc, et du monomère P-ANISIDINE dans l'acide chlorhydrique et / ou le chlorure de zinc en suite leur copolymère (ANI co P-ANISIDINE) dans l'acide chlorhydrique et / ou le chlorure de zinc.

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

III.2. synthèse des nanocomposites polymère/ ZnO

Les nanocomposites PANI / ZnO ont été préparés avec trois procédés différents de polymérisation initiée en surface comme montré sur la figure 1. Dans un premier temps, les nanoparticules ZnO ont été dispersées dans HCl (1M) sous agitation mécanique simultanée et sonication pendant 1h pour activer la surface de ZnO. Après activation, les particules activées par HCl ont été séchées dans un four à 110 ° C pendant une nuit et conservées pour des études de caractérisation et de synthèse ultérieures.

Ensuite, 0.22 mole de monomère (ANI) et du sel de ZnCl₂ ont été dispersés dans 100 ml de HCl (1 M) avec 2,5 g de nanoparticules ZnO activées par HCl. La solution a été mélangée pendant 30 minutes, puis une quantité appropriée de APS dans une solution de HCl a été ajoutée goutte à goutte pour commencer la polymérisation chimique de l'ANI. Le rapport molaire d'APS: ANI: ZnCl₂ était de 1: 1: 1. La polymérisation a été effectuée à 25°C sous agitation pendant 24 heures. Les suspensions de nanocomposites PANI / ZnO noires (dopées au HCl-ZnCl₂) ont été filtrées, lavées avec du méthanol, puis séchées sous vide à 60 ° C pendant 24h [11-13].

La méthode de synthèse des nanocomposites des autres polymère/Zno est effectuée avec le même procédé précédent pour la polyaniline. Les conditions des produits synthétisés dans cette partie sont présentées dans le tableau suivant.

CHAPITRE III SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS DES NANOCOMPOSITES À BASE P-ANISIDINE ET L'ANILINE AVEC ZNO

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

Condition Produit	Température (°C)	Fraction molaire Oxydant : Monomère	Dopant	Temps de Réaction (h)	Masse du renfort (g)
PANI	25	1:1	L'acide chlorhydrique et / ou le chlorure de zinc.	24	2.5g
P-ANISIDINE	25	1:1	L'acide chlorhydrique et / ou le chlorure de zinc	24	2,5g
Poly(ANICO-P-ANISIDINE)	25	1:1	L'acide chlorhydrique et / ou le chlorure de zinc	24	2.5g

III.3. CARACTÉRISATION DES NANOCOMPOSITES (POLYMERE/ZnO)

III.3.1. Caractérisations des nanocomposites à base d'ANILINE dopé par l'acide chlorhydrique et / ou le chlorure de zinc

III.3.1.1. Rendement massique

Les résultats de rendement sont des valeurs comprises entre (6.45-54%) où le rendement le plus important correspond au PANI /ZnO (2.5g) dopé HCl, cependant le rendement le plus bas est celui de PANI /ZnO (2.5g) dopé (HCl-ZnCl₂).

Les rendements totaux de ces synthèses sont présentés dans le tableau suivant

Tableau III.2. : Rendements des nanocomposites synthétisés à base de PANI dopé par l'acide chlorhydrique et / ou le chlorure de zinc.

Produits	Rendement (%)
PANI /ZnO(2.5g) dopé HCl	54
PANI /ZnO(2.5g)dopé ZnCl ₂	9,67
PANI /ZnO(2.5g) dopé HCl - ZnCl ₂	6.45

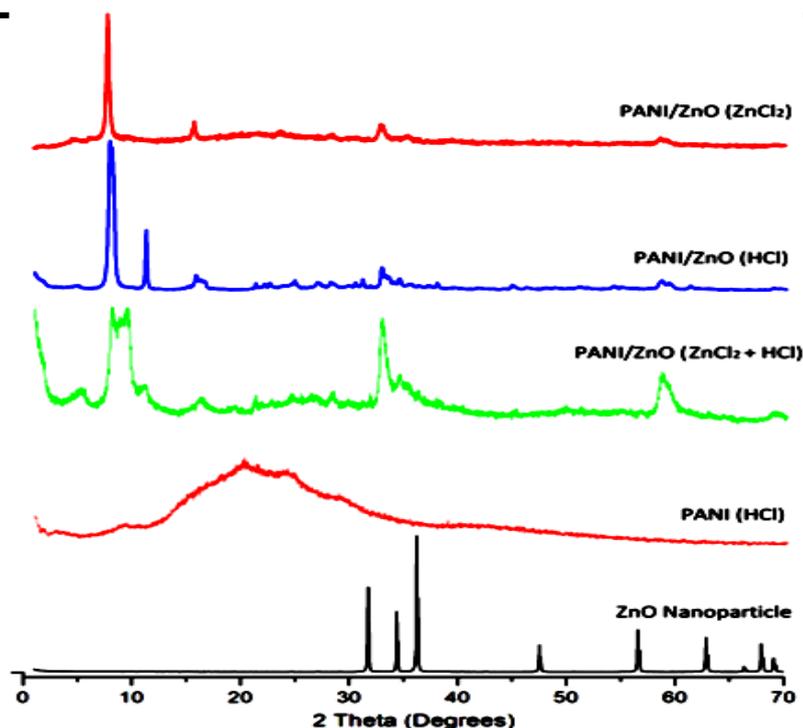


Figure.III.2. Schémas de diffraction DRX de nanoparticules de ZnO, de PANI, de PANI / ZnO (dopé par HCl-ZnCl₂), de PANI / ZnO (dopé par HCl) et de nanocomposite PANI / ZnO (dopés par ZnCl₂).

III.3.1.3. Caractérisations par Spectroscopie IR

La figure III.3 montre les spectres FTIR de nanoparticules de ZnO, PANI pur, de PANI / ZnO (dopés par HCl-ZnCl₂), de PANI / ZnO (dopés par HCl) et de PANI / ZnO (dopés par ZnCl₂) et leurs pics d'absorption principaux. Les pics d'absorption caractéristiques de PANI apparaissent à 1580 cm⁻¹, 1485 cm⁻¹, 1293 cm⁻¹, 1131 cm⁻¹, 798 cm⁻¹ et 693 cm⁻¹ et sont attribués respectivement aux C = C mode de vibration des cycles quinoïdes, le mode de vibration C = C des cycles benzénoïdes, le mode de vibration de C-N, le mode de vibration de N = Q = N où Q représente le cycle quinoïde, le mode de liaison C-H des cycles aromatiques et C = N iminoquinone [17 ,19].

Le pic principal observé en dessous de 493 cm⁻¹ est dû aux vibrations des liaisons Zn-O [20, 21]. Wu et al. [22], Samaele et al. [23] et Prasad et al. [24] ont rapporté des spectres FTIR similaires observés sur des nanoparticules d'oxyde de zinc dans leurs études.

Les nanocomposites PANI/ZnO présentent également les mêmes pics caractéristiques. Cependant, ces modes ont été déplacés plus haut nombre d'onde dans les

CHAPITRE III SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS DES NANOCOMPOSITES À BASE P-ANISIDINE ET L'ANILINE AVEC ZNO

échantillons de nanocomposites. Le décalage peut être attribué à la formation de liaisons hydrogène entre ZnO et le groupe -NH de PANI sur la surface des nanoparticules de ZnO. Un tel type d'interaction entre les nanoparticules ZnO et le PANI est également observé par Sharma et al. [17] et Paul et al. [19]. Les spectres FT-IR ont vérifié que l'ion métallique était associé aux nanocomposites. Les bandes de PANI / ZnO (dopé au HCl-ZnCl₂) et de PANI / ZnO (dopé au ZnCl₂) à 1622 cm⁻¹ et 1639 cm⁻¹ respectivement ont été attribuées à la vibration Zn + 2 [25].

Néanmoins, ce pic disparaît également en raison de l'absence de ZnCl₂ du nanocomposite PANI / ZnO (dopé au HCl).

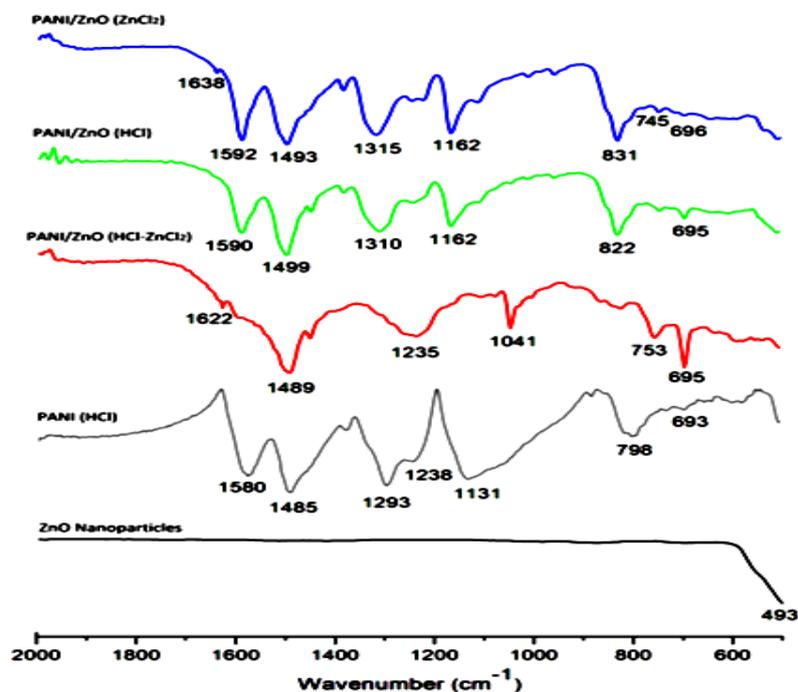


Figure.III.3. Spectres d'adsorption FTIR de nanoparticules de PANI pur, de ZnO, de PANI / ZnO (dopé au HCl-ZnCl₂), de PANI / ZnO (dopé au HCl) et de nanocomposite PANI / ZnO (dopés au ZnCl₂).

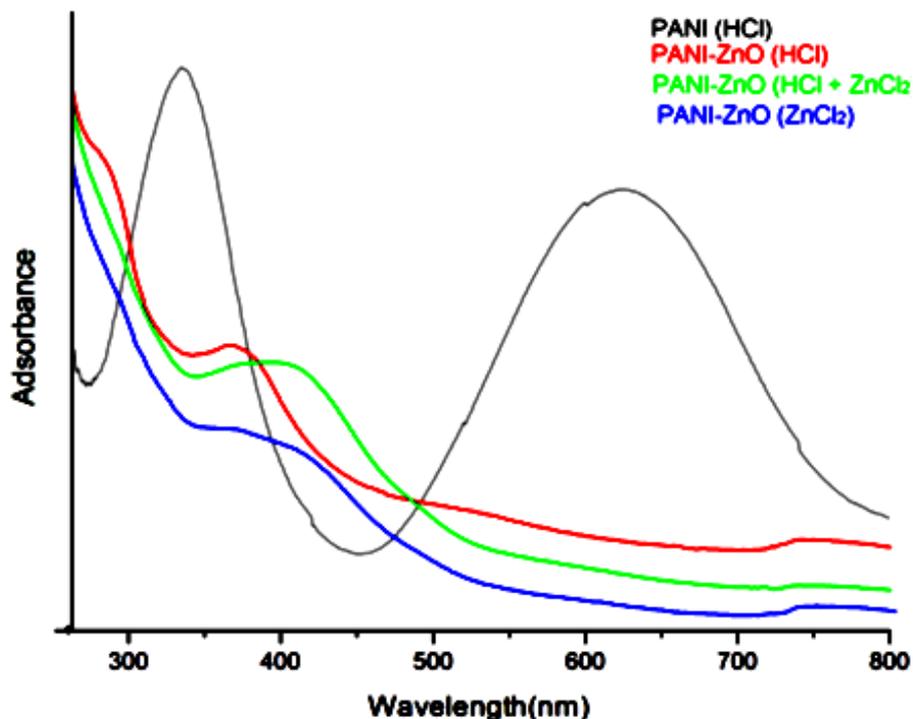


Figure.III. 4. Spectres UV-vis des nanocomposites PANI pure, PANI / ZnO (dopé par HCl-ZnCl₂), PANI / ZnO (dopés au HCl) et PANI / ZnO (dopé au ZnCl₂)

PANI typiquement pur montre deux pics caractéristiques d'absorption dans les bandes de longueur d'onde 334 nm et 622 nm respectivement. Le pic dans la gamme de longueur d'onde 334 nm est dû à la transition $\pi-\pi^*$ du cycle benzénoïde et le pic dans la gamme de longueur d'onde 622 nm est due à la transition du polaro $n-\pi^*$. Un petit décalage vers le rouge pour la transition $\pi-\pi^*$ à 372 nm a été observé pour le nanocomposite PANI / ZnO (dopé au HCl) (synthétisé en utilisant HCl avec l'absence d'acide de Lewis ZnCl₂). Ce décalage vers le rouge était dû à l'interaction de PANI avec des nanoparticules de ZnO. Dans le spectre d'absorption du nanocomposite PANI / ZnO (dopé par HCl-ZnCl₂) (synthétisé dans du HCl avec la présence de l'acide de Lewis ZnCl₂), un grand décalage vers le rouge a été observé et le pic est apparu à 378 nm. L'apparition de ce pic dans les spectres d'absorption a montré que les chaînes de polymère qui ont une conformation en spirale (moins de conjugaison) dans le NMP se prolongent et provoquent une dispersion et une forte interaction entre les polarons adjacents. En outre, il a été confirmé que dans ce cas il y avait une forte interaction des nanoparticules de ZnO avec la

CHAPITRE III SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS DES NANOCOMPOSITES À BASE P-ANISIDINE ET L'ANILINE AVEC ZNO

polyaniline. De même, pour PANI / ZnO (dopé au ZnCl₂) (synthétisé par l'acide de Lewis ZnCl₂ en absence de HCl), un grand décalage vers le rouge a été observé et un pic est apparu à 400 nm. La bande de valence ou l'orbite moléculaire la plus haute occupée (HOMO) et la bande orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO) sont séparées par un gap d'énergie, ce qui est fondamental car l'écart d'énergie détermine la conductivité électrique et le caractère d'absorption optique polyaniline. La bande interdite des échantillons synthétisés a été estimée à partir des données du coefficient d'absorbance en fonction de la longueur d'onde en utilisant la relation d'Einstein

$$E_g = \frac{h.c}{\lambda_{onset}} \quad (10)$$

Où E_g est l'énergie de bande interdite, h est la constante de Planck, c est la vitesse de la lumière (m / s), et λ est la longueur d'onde (nm), un polymère conducteur, absorbe un photon lorsque cette énergie est égale au transfert d'électrons entre les orbitales. Si cette énergie est inférieure à la bande interdite, l'électron ne pourrait pas passer d'HOMO à LUMO. λ en spectroscopie UV-vis est un facteur important pour déterminer la bande interdite des composés. Sur la base de ces données de λ obtenues dans les spectres UV-vis, et en utilisant la formule d'Einstein, les écarts de bande ont été mesurés et les résultats sont résumés dans le tableau III.5. Ainsi, l'énergie de bande interdite est dépendante de la méthode de synthèse des trois nanocomposites

CHAPITRE III SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS DES NANOCOMPOSITES À BASE P-ANISIDINE ET L'ANILINE AVEC ZNO

Les échantillons ont subi une perte de poids en trois étapes. Pour le nanocomposite PANI / ZnO (HCl-ZnCl₂), la première étape, une perte de poids de 12,87% a été observée dans une température étroite entre 80°C et 250 ° C, attribuée à la perte de molécules d'eau adsorbées. La deuxième étape s'est déroulée de 250°C à 670 ° C avec une autre perte de poids de 56,92% principalement due à la décomposition des chaînes PANI, et la dernière étape de perte de poids d'environ 1,61% entre 670°C et 900°C est due à la carbonisation du nanocomposite. En outre, les résultats révèlent que la tendance de la dégradation de PANI / ZnO (dopée par HCl-ZnCl₂) est similaire à PANI. On peut voir que la dégradation des structures de chaînes PANI squelettiques a été antérieure à 440°C. En comparant les deux courbes, on peut voir que la stabilité thermique du nanocomposite PANI / ZnO (dopé par HCl-ZnCl₂) est plus forte que celle du PANI pur et que la décomposition est réduite en raison d'une forte interaction à l'interface des nanoparticules de ZnO et PANI [29-31], qui soutient notre affirmation selon laquelle la présence de ZnO peut améliorer les propriétés du PANI. Enfin, après décomposition et dégradation des nanocomposites PANI / ZnO (dopés au HCl) PANI / ZnO et (ZnCl₂) PANI / ZnO, des résidus totaux de 16,71% et 14,79% ont été obtenus, respectivement

III.3.1.6. Microscopies électroniques à transmission (TEM)

La figure III.6 montre les Images TEM des nanoparticules de ZnO, de PANI / ZnO (dopé par HCl-ZnCl₂), de PANI / ZnO (dopé par HCl) et de nanocomposites PANI / ZnO (dopés par ZnCl₂)

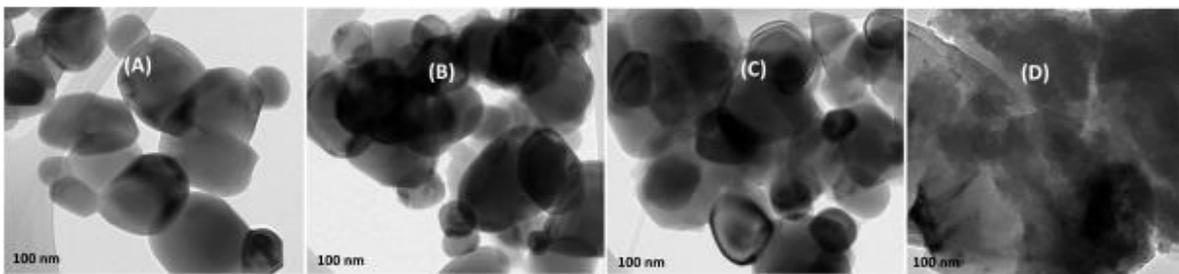


Figure.III.6 : Images TEM de nanoparticules et de nanocomposites: (A) ZnO; (B) PANI / ZnO (dopé au HCl-ZnCl₂); (C) PANI / ZnO (dopé au HCl); (D) PANI / ZnO (dopé ZnCl₂).

L'analyse TEM des nanoparticules de ZnO montre que ces nanoparticules ont des diamètres compris entre 30 et 50 nm. L'image TEM des nanocomposites PANI / ZnO montre clairement la dispersion uniforme des nanoparticules de ZnO dans la matrice PANI.

Notamment, ce processus de déplacement des pics d'oxydoréduction a été attribué aux changements de structure de PANI sur les nanoparticules de ZnO par la méthode de préparation, et a modifié son activité électrochimique.

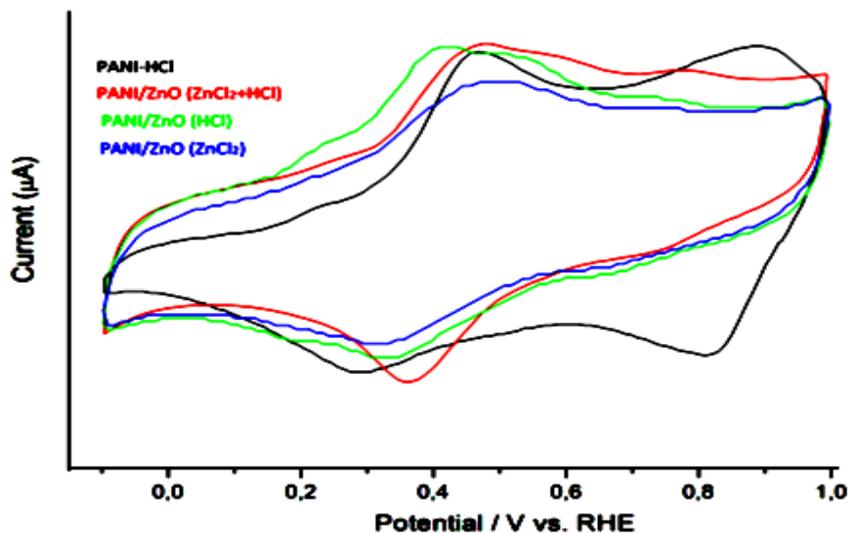


Figure III.7 : Réponses électrochimiques des nanocomposites Polyaniline / ZnO dopé par Hcl et /ou ZnCl₂ et le polymère pur polyaniline, obtenue dans HCl 1M et le potentiel de l'électrode a été balayé sur une plage de balayage de -0.1 à + 1.0 V à une vitesse de balayage de 50 mV.S⁻¹

III.3.1.8. Caractérisation de la conductivité électrique

Les conductivités électriques des nanoparticules de ZnO, du PANI pur, du PANI / ZnO (dopé au HCl-ZnCl₂), du PANI / ZnO (dopé au HCl) et des nanocomposites PANI / ZnO (dopés au ZnCl₂) sont décrites dans le Tableau III.5.

La gamme de conductivité électrique PANI est répandue de 10⁻¹⁰ à 10³ S.cm⁻¹ basé sur le dopant acide et les charges [31,33]. Les conductivités électriques des nanoparticules PANI et ZnO sont respectivement de 0,31 S.cm⁻¹ et de 0,22 S. cm⁻¹, alors que dans le nanocomposite PANI / ZnO (dopé au HCl), la conductivité électrique est d'environ 0,062 S. cm⁻¹. Les résultats montrent que la conductivité électrique du PANI s'est dégradée lors de l'ajout de ZnO. Ceci peut être attribué à l'adsorption de -NH de PANI sur la surface des nanoparticules de ZnO et à la formation de liaisons dans la structure. De plus, pour le nanocomposite PANI / ZnO (dopé par HCl-ZnCl₂), la conductivité augmente par rapport à PANI / ZnO (dopé au HCl). La charge de conductivité est associée au mécanisme de

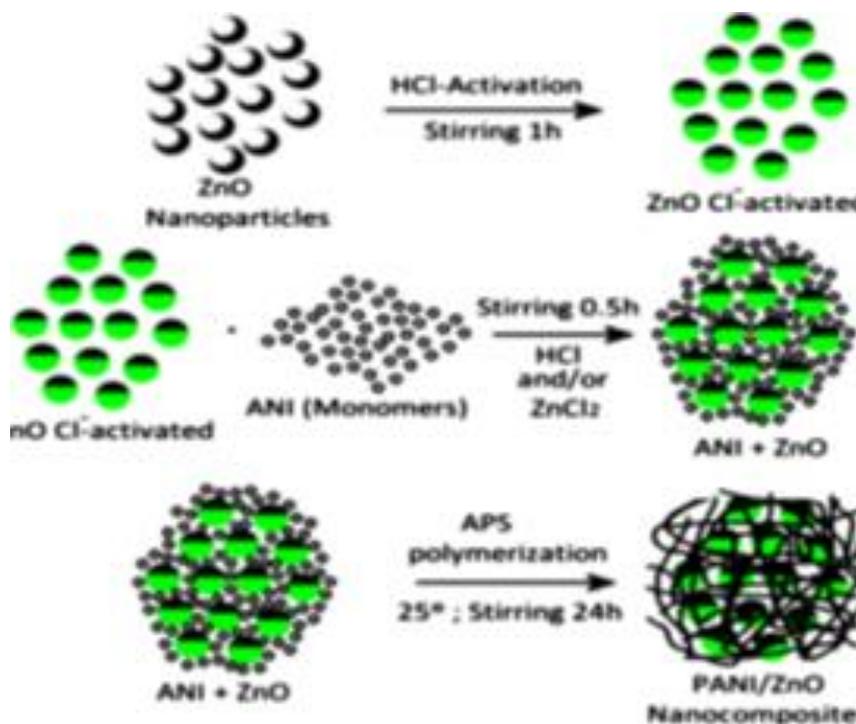


Figure.III.8 : Schéma de préparation de nanocomposites PANI/ZnO.

III.3.2. Caractérisations des nanocomposites à base de p-anisidine dopé par l'acide chlorhydrique et / ou le chlorure de zinc

III.3.2.1. Détermination du rendement massique

Les résultats de rendement sont des valeurs compris entre (44-58 %) où Le rendement le plus important correspond au Poly (p-anis)/ZnO dope ($ZnCl_2 - HCl$), cependant le rendement le plus bas est celui de Poly (p-anis)/ZnO dopé $ZnCl_2$.

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

Produits	Rendement (%)
PPA/ZnO dopé Hcl	58
PPA/ZnO dopé $ZnCl_2$	71
PPA/ZnO dopé ($ZnCl_2 - Hcl$)	44

Tableau III.6. : Rendements des nanocomposites synthétisés à base de p-anisidine dopé par l'acide chlorhydrique et / ou le chlorure de zinc.

D'après ces résultats, la Poly (p-anis)/ZnO dopé ($ZnCl_2$) est plus réactif que les autres. Là encore, on remarque que la nature du dopant joue un rôle important dans la formation du polymère conducteur.

III.3.2.2. Caractérisation par diffraction des rayons X

La figure III.1 montre les diagrammes de diffraction des rayons X de nanoparticules de ZnO, de PPA, de PPA/ ZnO (dopé par HCl- $ZnCl_2$), de PPA/ ZnO (dopé par HCl) et de nanocomposites PPA / ZnO (dopés par $ZnCl_2$).

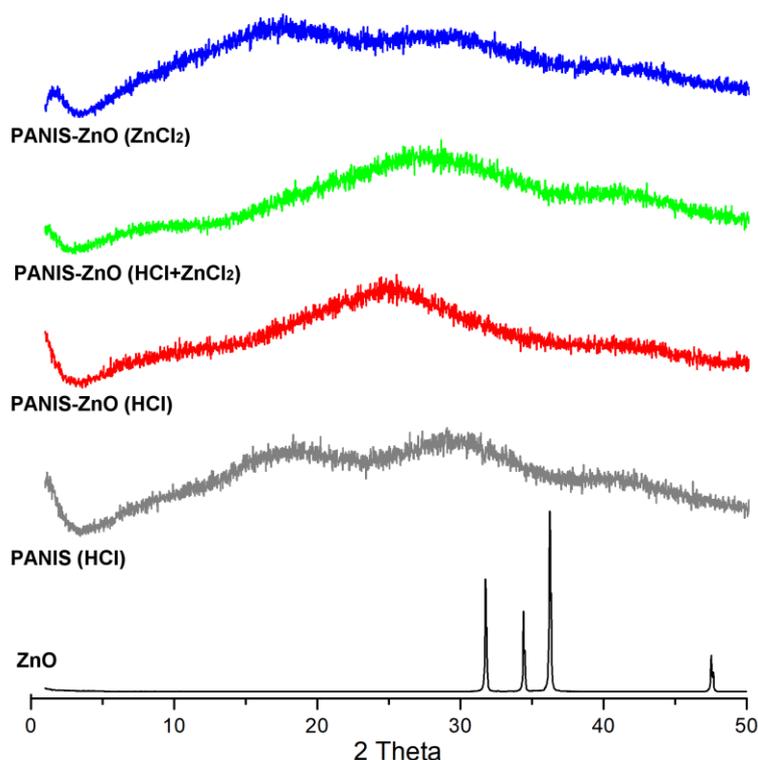


Figure.III.8 : Schémas de diffraction DRX de nanoparticules de ZnO, de PPA, de PPA/ ZnO (dopé par HCl- $ZnCl_2$), de PPA/ ZnO (dopé par HCl) et de nanocomposites PPA / ZnO (dopés par $ZnCl_2$).

Les résultats obtenus par diffraction des rayons X (DRX) effectués sur les échantillons de PPA, de PPA/ ZnO (dopé par HCl- $ZnCl_2$), de PPA/ ZnO (dopé par HCl) et de nanocomposites PPA / ZnO (dopés par $ZnCl_2$) ont permis de conclure qu'elles sont de structures amorphes, donc le ZnO est bien recouverte par le PPA dopé au HCl et/ou $ZnCl_2$.

L'oxyde de zinc a un caractère d'un acide fort, donc il y a une interaction entre le ZnO et le polymère, qui se fait par une adsorption superficielle limitée suivie d'une polymérisation in-situ qui a comme résultat, les polymères accrochés aux micropores.

III.3.2.3. Caractérisations par Spectroscopie IR

Les spectres typiques FT-IR pour ZnO, et les nanocomposites PANIS / ZnO sont présentés dans la Figure III.9

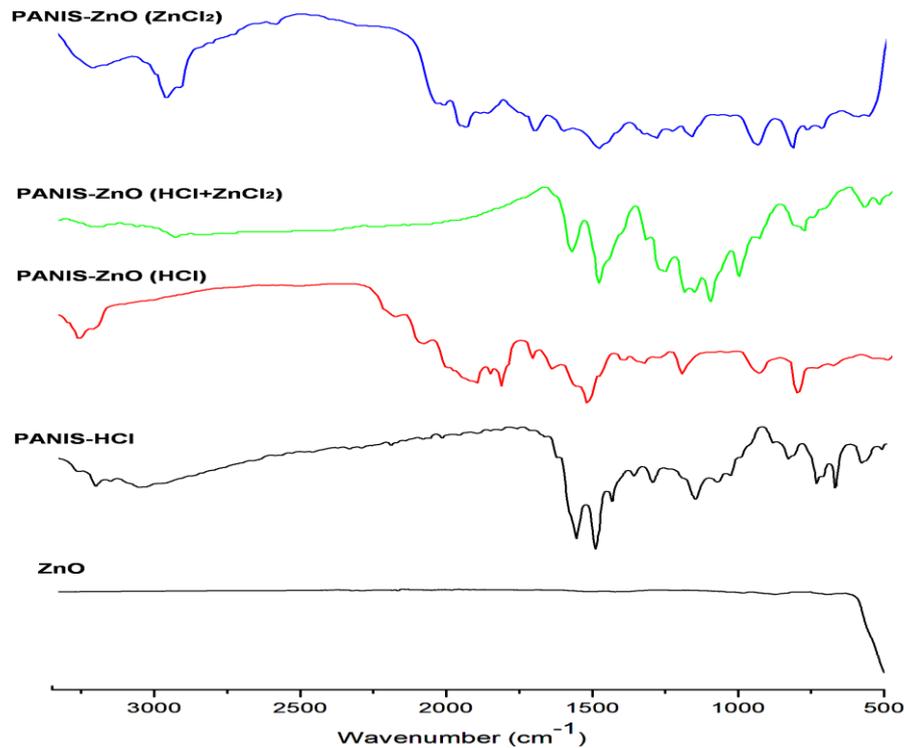


Figure.III.9 : Spectres d'adsorption FTIR de nanoparticules ZnO, de PPA pur, de PPA / ZnO (dopé au HCl-ZnCl₂), de PPA / ZnO (dopé au HCl) et de nanocomposite PPA / ZnO (dopés au ZnCl₂).

Pour le spectre des nanoparticules ZnO ; Le pic le plus attendu est sans doute celui de la liaison métallique Zn-O localise au nombre d'onde 500 cm⁻¹. [39] Ce pic apparait pour les trois nanocomposites.

Pour les spectres des nanocomposites PPA/ ZnO ont presque les même importants pics.

CHAPITRE III SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS DES NANOCOMPOSITES À BASE P-ANISIDINE ET L'ANILINE AVEC ZNO

Les bandes larges situées à 531, 533 et 522 cm^{-1} pour le PPA / ZnO (dopé au HCl), le nanocomposite PPA / ZnO (dopés par ZnCl_2) et le PPA / ZnO (dopé par HCl- ZnCl_2) respectivement sont les résultats de déplacement de la bande caractéristique de la liaison métallique Zn-O des particules ZnO, indiquent que le ZnO est recouvert par le polymère [40].

- Les bandes caractéristiques des vibrations de liaison C-H en dehors du plan sont situées à environ de 802 cm^{-1} .
- Les bandes larges environ 3348 cm^{-1} correspond à la Vibration de liaison N
- Dans les spectres des nanocomposites PPA, une bande à 3252 cm^{-1} apparaît, indiquant la présence des composés chélate. La bande à 1450 cm^{-1} peut être due à un groupe $-\text{CH}_3$ ou en raison d'aromaticité. les bandes à 1204; 1173 et 1026 cm^{-1} pourraient être attribuées à des vibrations des C-O-C du groupe éther [41] et de la liaison C-O aromatique; [42] respectivement.
- Les spectres FT-IR ont vérifié que l'ion métallique était toujours associé aux nanocomposites. Les bandes de PPA / ZnO (dopé au HCl- ZnCl_2) et de PPA / ZnO (dopé au ZnCl_2) à 1600 cm^{-1} et 1592 cm^{-1} probablement ont été attribuées à l'étirement Zn^{+2} [25].

III.3.2.4. Études par spectroscopie UV-Vis

Les résultats des analyses d'absorptions UV de ces trois nanocomposites sont illustrés sur la figure III.10. Chaque spectre montre la présence des deux pics à des longueurs d'ondes différentes.

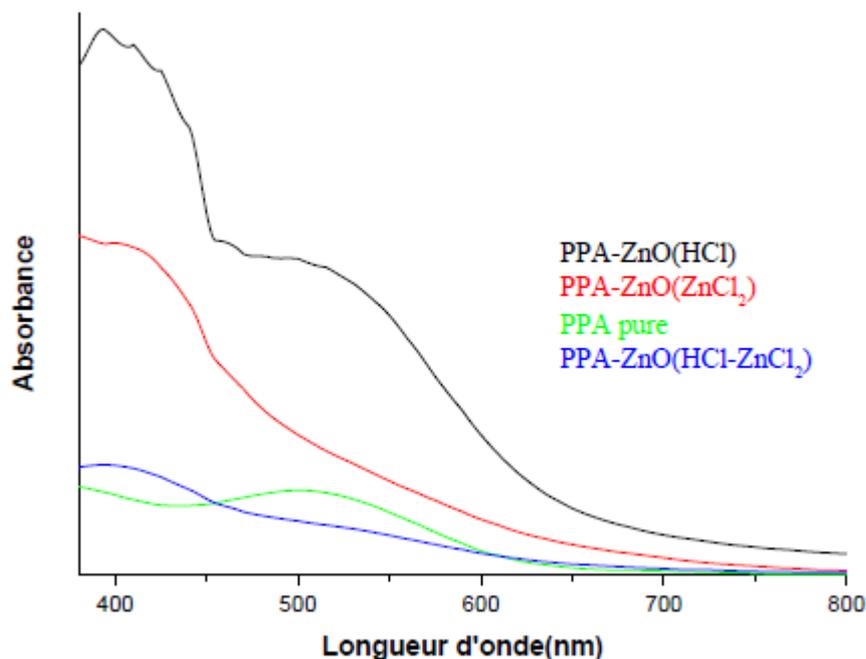


Figure III.10. Spectres UV-vis des nanocomposites PPA pure, PPA / ZnO (dopés par HCl-ZnCl₂), PPA / ZnO (dopés au HCl) et PPA / ZnO (dopés au ZnCl₂).

Les spectres UV-vis de ces nanocomposites montrent la présence des deux pics à des longueurs d'ondes à 390 et à 500 nm qui ont des intensités ainsi que des positions des pics différents.

Ces pics sont expliqués à la transition électronique de la bande de valence à la bande anti-liante (le cas polaron) et de la bande de valence à la bande bipolaron respectivement.

On constate que ces nanocomposites ont une réponse en UV-vis quasi égale. Tous ces résultats vont dans le sens d'une formation des matériaux voulus.

III.3.2.5. Propriétés électrochimiques

La figure suivante présente les voltammogrammes cycliques des nanocomposites Poly (p-anisidine)/ ZnO dopé par HCl et /ou ZnCl₂ et le polymère pur poly(p-anisidine), obtenue dans HCl 1M et le potentiel de l'électrode a été balayé sur une plage de balayage de -0,1 à + 1,0 V à une vitesse de balayage de 50 mV.S⁻¹.

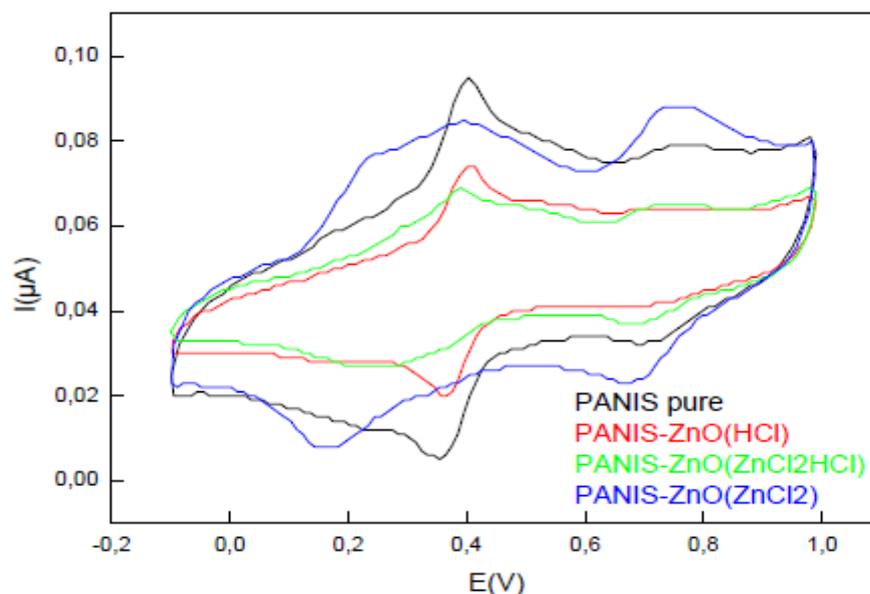


Figure III.11: Réponses électrochimiques des nanocomposites Poly (p-anisidine)/ ZnO dopé par Hcl et /ou ZnCl₂ et le polymère pur poly (p-anisidine), obtenue dans HCl 1M et le potentiel de l'électrode a été balayé sur une plage de balayage de -0,1 à + 1,0 V à une vitesse de balayage de 50 mV.S-1.

D'après les voltammogrammes cycliques des trois nanocomposite, Il faut noter que le nanocomposite PPA dopé par ZnCl₂ est le plus électroactif par rapport aux autres nanocomposites PPA /ZnO.

Contrairement aux nanocomposites PANI/ZnO le nanocomposite PPA/ZnO dopé (ZnCl₂ – Hcl) est le moins électroactifs par rapport aux autres nanocomposites dopé par HCl et ZnCl₂.

Deux signaux redox sont observés pour le PPA et tous les nanocomposites PPA /ZnO.

La réponse électrochimique de ces nanocomposites est illustrée dans le tableau suivant.

Produit	E _{ox1}	E _{red1}	ΔE _{p1}	E _{ox2}	E _{red2}	ΔE _{p2}
Poly(p-anis)pure	0,48	0,35	0,13	0,76	0,69	0,07
Poly(p-anis)/ZnO dopéHcl	0,40	0,39	0,01	0,69	0,71	0,02
Poly(p-anis)/ZnO dopéZnCl ₂	0,39	0,16	0,23	0,76	0,66	0,1
Poly(p-anis)/ZnO dope (ZnCl ₂ –Hcl)	0,39	0,23	0,16	0,71	0,68	0,03

Tableau III.7. Réponses électrochimiques des nanocomposites Poly (p-anisidine)/ ZnO dopé par Hcl et /ou ZnCl₂ et le polymère pur poly(p-anisidine)

- OX₁ : premier pic d'oxydation / OX₂ : deuxième pic d'oxydation
- Red₁ : premier pic de réduction / Red₂ : deuxième pic de réduction

- $\Delta E_1, \Delta E_2$: l'énergie de la phase émeraldine dans l'oxydation et la réduction successivement

III.3.3. Caractérisations des nanocomposites à base de copolymère de l'aniline avec le p-anisidine dopé par l'acide chlorhydrique et / ou le chlorure de zinc

III.3.3.1. Détermination du rendement massique

Les résultats de rendement sont des valeurs comprises entre (60.20 ,75.66 %) où le rendement le plus important correspond au co (ANI-PA)/ZnO dopé (ZnCl₂ –Hcl), cependant le rendement le plus bas est celui de co(ANI-PA)/ZnO dopé ZnCl₂.

Les rendements totaux de ces synthèses sont présentés dans le tableau suivant

Produits	Rendement (%)
Poly(PA-co-ANI)/ ZnO dopé Hcl	60,20
Poly(PA-co-ANI)/ ZnO dopé ZnCl ₂	44
Poly(PA-co-ANI)/ ZnO dopé (ZnCl ₂ –Hcl)	75,66

Tableau III.8: Rendements des nanocomposites synthétisés à base de co (anis) dopé par l'acide chlorhydrique et / ou le chlorure de zinc.

En ce qui concerne l'acide utilisé pour le dopage, on remarque encore une fois que la taille et la nature du dopant a un rôle important sur la formation du polymère, les rendements les plus importants correspondent aux synthèses dans lesquelles on utilise le HCl-ZnCl₂ (75.66%), cependant on trouve les rendements les plus bas aux synthèses dans lesquelles on utilise le ZnCl₂ (44%).

Il faut constater ici que la composition du milieu réactionnel n'a aucun effet remarquable sur la formation du copolymère.

III.3.3.2. Caractérisation par diffraction des rayons X

La figure III.1 montre les diagrammes de diffraction des rayons X de nanoparticules de nanoparticules de ZnO, de co(ANI-PA), de co(ANI-PA)/ ZnO (dopé par

L'apparition d'un nouveau pic $2\theta=23^\circ$ pour le nanocomposite dopé par HCl-ZnCl₂

III.3.3.3. Caractérisations par Spectroscopie IR

Les spectres typique FT-IR pour ZnO, et les nanocomposites de co(ANI-PA), de co(ANI-PA)/ ZnO (dopé par HCl-ZnCl₂), de co(ANI-PA) / ZnO (dopé par HCl) et de nanocomposite co(ANI-PA) / ZnO (dopés par ZnCl₂) sont présentés dans la Figure.III.13

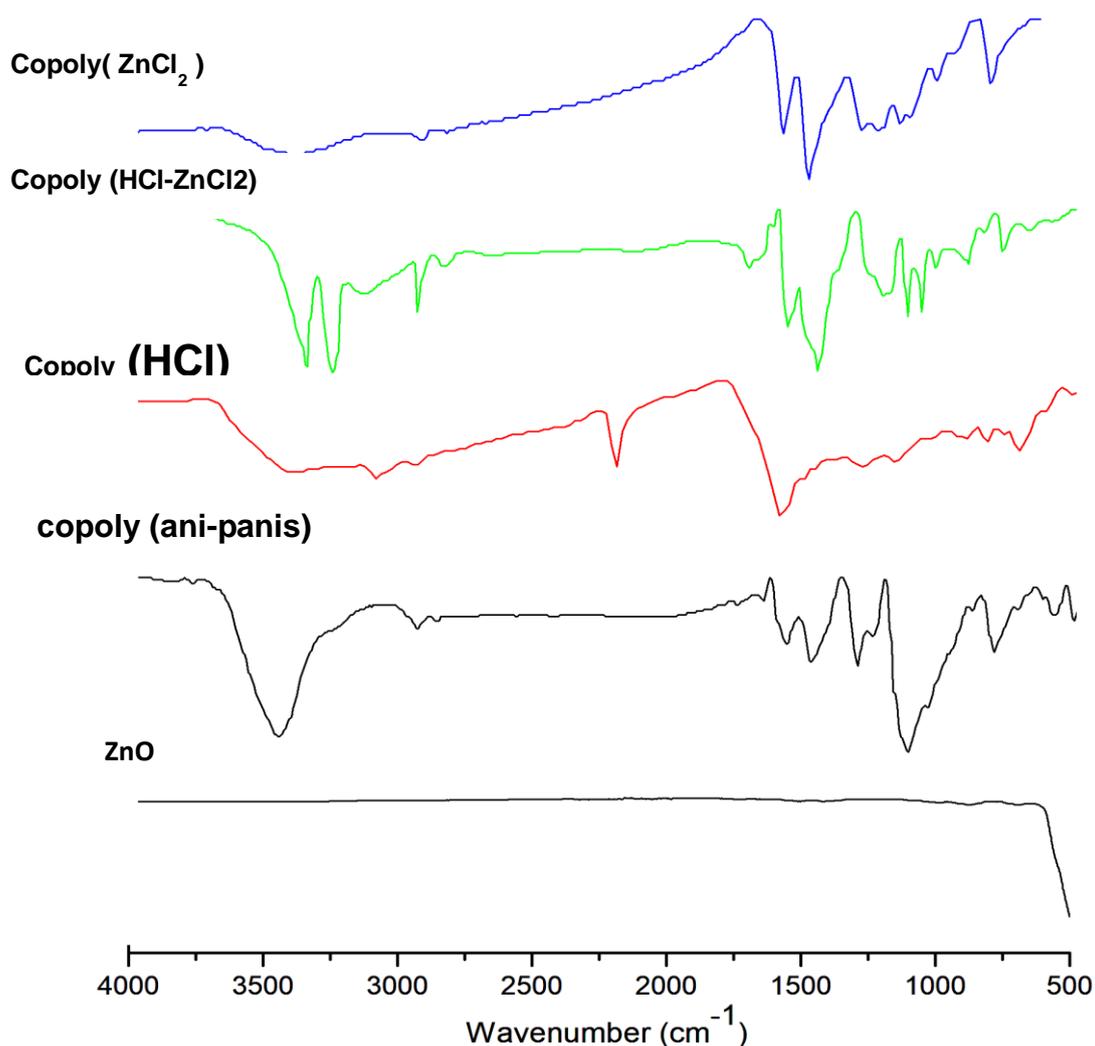


Figure III.13 : Spectres d'adsorption FTIR de nanoparticules de ZnO, de co(ANI-PA), de co(ANI-PA)/ ZnO (dopé par HCl-ZnCl₂), de co(ANI-PA) / ZnO (dopé par HCl) et de nanocomposite co(ANI-PA) / ZnO (dopés par ZnCl₂).

CHAPITRE III SYNTHESE ET CARACTERISATIONS DES NANOCOMPOSITES A BASE P-ANISIDINE ET L'ANILINE AVEC ZNO

On remarque que les pics caractéristiques de ces matériaux hybrides sont presque analogues aux pics des nanocomposites précédents. Cependant les différences sont observées dans l'intensité et dans la position des pics.

Nombre d'onde cm^{-1}			Attribution
Poly(PA-co-ANI)/ZnO Dope HCl	Poly(PA-co-ANI)/ZnO Dope ZnCl_2	Poly(PA-co-ANI)/ZnO Dope (HCl- ZnCl_2)	
3399	3349	3367	> Vibration d'allongement de liaison N-H
1589	1589	1562	Vibration d'élongation dans les cycles quinoïde
1500	1500	1460	Vibration d'élongation dans les cycles benzoides
1377	1306	1377	Vibration de déformation angulaire de la liaison C-C
1297	1288	1271	Vibration de déformation angulaire de la liaison C-N
-	1235	1209	Bande de déformation de la liaison C-H dans de plan
1174	1156	1121	la bande électronique caractéristique de conductivité de PANI [13]
1023	1015	1023	Vibration de déformation angulaire de la liaison C-O-C
820	820	830	Bande de déformation de liaison C-H en dehors du plan
512	500	591	Vibration de déformation de la liaison Zn-O
-	1600	1624	l'étirement Zn^{+2}

Tableau III.9. Nombre d'onde des modes vibrationnels infrarouge et leurs attributions de nanoparticules de ZnO, de co(ANI-PA), de co(ANI-PA)/ ZnO (dopé par HCl-ZnCl₂), de co(ANI-PA) / ZnO (dopé par HCl) et de nanocomposite co(ANI-PA) / ZnO (dopés par ZnCl₂).

La comparaison des spectres des nanocomposites avec le spectre des nanoparticules de ZnO montre l'apparition de nouvelles bandes caractéristiques, ainsi le décalage de la plupart des pics de ce dernier, le changement dans les intensités relatives peut être dû à la présence des polymères dans ces matériaux. Par exemple, la bande de vibration de déformation de la liaison Zn-O à 503 cm^{-1} s'est décalé vers 512 cm^{-1} et 591 cm^{-1} pour les deux nano composites Poly(PA-co-ANI)/ZnO dopé HCl et Poly(PA-co-ANI)/ZnO dopé (HCl- ZnCl_2), qui est expliqué par la forte interaction entre les particules du copolymère et du ZnO.

Le spectre de la poly (PA-co-ANI) / ZnO, révèle que le polymère contient tous les principales bandes caractéristiques de PANI et de PPA, par exemple, les bandes à 1571 cm^{-1} et 1503 cm^{-1} sont assignés aux vibrations d'élongation des liaisons C=N et C=C; le faible pic à 1450 cm^{-1} est attribué à la liaison C-H de la bande de vibration $-\text{OCH}_3$ [43, 44].

III.3.3.4. Études par spectroscopie UV-Vis

Afin de confirmer que les produits synthétisés sont les nanocomposites voulus, nous avons analysé ces produits par UV-vis en utilisant l'Acétone comme solvant.

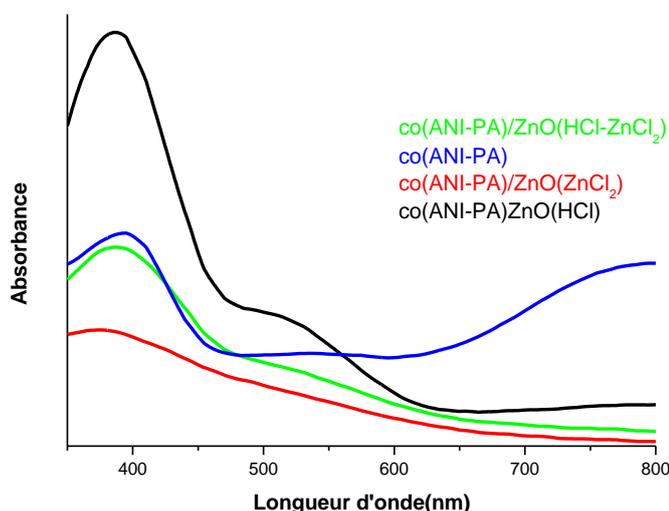


Figure III.14 : Spectres UV-vis des nanocomposites de *co(ANI-ANIS)*, de *co(ANI-PA)/ZnO* (dopé par HCl- ZnCl_2), de *co(ANI-PA) / ZnO* (dopé par HCl) et de nanocomposite *co(ANI-PA) / ZnO* (dopés par ZnCl_2).

En ce qui concerne les analyses UV-vis, les interprétations sont semblables à celles proposés pour les nanocomposites synthétisés dans les chapitres précédents car on a

CHAPITRE III SYNTHESE ET CARACTERISATIONS DES NANOCOMPOSITES A BASE P-ANISIDINE ET L'ANILINE AVEC ZNO

remarqué l'apparition de deux pics qui correspondent à $\pi-\pi^*$ et $n-\pi^*$ respectivement. Cependant les différences sont observées dans l'intensité ainsi que dans la position des pics. Le tableau III.10 présente les valeurs de ces deux pics pour chaque composite

Nanocomposite	La position des pics	
	Pic correspond à la transition $\pi-\pi^*$	Pic correspond à la transition $n-\pi^*$
Poly(PA-co-ANI)	390	537
Poly(PA-co-ANI)/ZnO dopé HCl	384	520
Poly(PA-co-ANI)/ZnO dopé ZnCl ₂	372	498
Poly(PA-co-ANI)/ZnO dopé (HCl- ZnCl ₂)	383	512

Tableau III.10. Les bandes caractéristiques des nanocomposites nanocomposites de co(ANI-PA), de co(ANI-PA)/ ZnO (dopé par HCl- ZnCl₂), de co(ANI-PA) / ZnO (dopé par HCl) et de nanocomposite co(ANI-PA) / ZnO (dopés par ZnCl₂).

III.5.4. Propriétés électrochimiques

La figure suivante présente les voltammogrammes cycliques à base de copolymère de l'aniline avec le p-anisidine dopé par l'acide chlorhydrique et / ou le chlorure de zinc à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

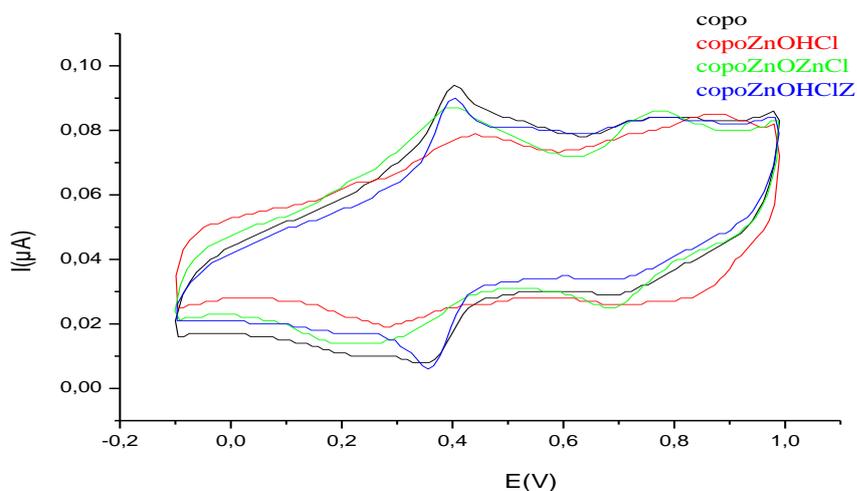


Figure III.15 : Réponses électrochimiques des nanocomposites Poly (p-anisidine)/ ZnO dopé par Hcl et /ou ZnCl₂ et le polymère pur poly(p-anisidine), obtenue dans HCl 1M et le potentiel de l'électrode a été balayé sur une plage de balayage de -0,1 à + 1,0 V à une vitesse de balayage de 50 mV.S⁻¹

Il faut noter que le nanocomposite co(ANI-PA)/ZnO dopé (ZnCl₂ –Hcl) est le plus électroactif par rapport aux autres nanocomposites dopé au HCl et ZnCl₂. La réponse électrochimique de ces nanocomposites est illustrée dans le tableau suivant

Produit	E _{ox1}	E _{red1}	ΔE _{p1}	E _{ox2}	E _{red2}	ΔE _{p2}
co (ANI-PA)	0,40	0,35	0,05	0,74	0,68	0,06
co (ANI-PA)/ZnO dope Hcl	0,44	0,29	0,15	0,87	0,72	0,15
co (ANI-PA)/ZnO dope ZnCl ₂	0,40	0,21	0,19	0,77	0,69	0,08
co (ANI-PA)/ZnO dope (ZnCl ₂ –Hcl)	0,40	0,35	0,05	0,78	0,66	0,12

Tableau III.11. Réponses électrochimiques des nanocomposites à base de copolymère de l'aniline avec le p-anisidine dopé par l'acide chlorhydrique et / ou le chlorure de zinc.

CHAPITRE III

SYNTHESE ET CARACTERISATIONS DES NANOCOMPOSITES A BASE P-ANISIDINE ET L'ANILINE AVEC ZNO

La réponse électrochimique des copolymères dopés par (HCl-ZnCl₂) a été étudiée afin d'explorer l'utilisation de ces matériaux comme électrodes.

En raison de ces propriétés, le nanocomposite de PANI / ZnO (dopé par HCl-ZnCl₂) peut trouver une application dans les fréquences micro-ondes en tant que matériaux absorbants et protecteurs.

Références bibliographiques

- [1] M.E. Franke, T.J. Koplín, U. Simon. *Small*. 2 (2006) 36.
- [2] A. Gok, M. Omatsova, J. Prokes. *Euro.Poly. J.* 43 (2007) 2471.
- [3] A. Yavuz, A. Gok. *Syn.Met.* 157 (2007) 235.
- [4] M. Dominique, R. Mariano, F. Ricardo, W. Alvaro. *J. Phys.Chem.Sol.* 111 (2017) 199.
- [5] J. Jeng, T. Chen, C. Lee, *Poly.* 49 (2008) 3265.
- [6] M.R. Chandra, P.S.P. Reddy, T.S. Rao, S.V.N. Pammi, K.S. Kumar, K.V. Babu, C.K. Kumar, K.P.J. Hemalatha. *J.Phys.Chem.Sol.*105 (2017) 99.
- [7] M.R. Nabid, M. Golbabaee, A.B. Moghaddam, R. Dinarvand, R. Sedghi, *Inte. J.Elec.chem.Sci.* 3 (2008) 1117.
- [8] A.B. Moghaddam, T. Nazari, *Inte. J.Elec.chem.Sci.* 3 (2008) 768.
- [9] S.W. Phang, M. Tadokoro, J. Watanabe, N. Kuramoto, *Curr.App.Phys.* 8 (2008) 391.
- [10] S. Benyakhou, A. Belmokhtar, A. Zehhaf, A. Benyoucef, *J.Mole.Str.*1150 (2017) 580.
- [11] F. Chouli, I. Radja, E. Morallon, A. Benyoucef. *Poly.Comp.* 38 (2017) E254.
- [12] F. Z. Dahou, M. A. Khaldi, A. Zehhaf, A. Benyoucef, M. I. Farrahi, *Adv.Poly. Tech.* 35 (2016) 411.
- [13] H. Sawada, R. Wang, A.W. Sleight, *J.Sol.Sta.Chem.* 122 (1996) 148.
- [14] F. Ye, B. Zhao, R. Ran, Z. Shao, *J.Pow.Sour.* 290 (2015) 61.
- [15] M. Zhao, X. Wu, C. Cai, *J.Phys.Chem.C.* 113 (2009) 4987.
- [16] M. Porramezan, H. Eisazadeh, *Composites: Part B.* 42 (2011) 1980.
- [17] B.K. Sharma, A.K. Gupta, N. Khare, S.K. Dhawan, H.C. Gupta, *Synt. Meta.* 159 (2009) 391.

- [40] M.O. Ansari, F. Mohammad, *Sens.Actu.B.* 157 (2011) 122.
- [41] M.O. Ansari, M.M. Khan, S.A. Ansari, I. Amal, J. Lee. M.H. Cho, *Chem.Engi. J.* 242 (2014) 155.
- [42] Y. Furukawa, F. Ueda, Y. Hyodo, I. Harada, T. Nakajima, T. Kawagoe, *Macro.mole.* 21 (1998) 1297.
- [43] E. Mitchell, J. Candler, F. De Souza, R.K. Gupta, B.K. Gupta, L.F. Dong, *Synth. Met.* 196 (2015) 214.
- [44] R.L. Pecsok, L.D. Shields, T. Cairns, and I.G. McWilliam, *Modern Methods of Chemical Analysis, 2nd ed., Wiley, New York* (1976).
- [45] R.M. Silverstein and G.C. Bassler, *2nd ed., Wiley, NewYork* (1968).
- [46] F. Xu, R. Jamal, A. Ubul, W. Shao, and T. Abdiryim, *Fibe. Polym.* 14(2013) 8.
- [47] P.A. Basnayaka, M.K. Ram, L. Stefanakos, and A. Kumar, *Mater. Chem. Phys.* 141 (2013) 263.

CHAPITRE IV : CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES (POLYMERE / Al_2O_3)

IV.1.Introduction

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

Dans ce chapitre, on a étudié la synthèse des nanocomposites utilisant l'oxyde d'aluminium comme renfort, les nanocomposites: poly (aniline et/ou p-anisidine) / Al_2O_3 avec différentes masses d' Al_2O_3 (1g, 1.5g et 2g) ont été préparés par la polymérisation oxydative in situ par le **persulfate d'ammonium** et ont été dopé par l'acide chlorhydrique. Les échantillons obtenus ont été caractérisés par FTIR, UV, DRX et la microscopie électronique à transmission (TEM). Le comportement électrochimique des nanocomposites a été analysé par la Voltamétrie cyclique.

IV.2. synthèse de nanocomposites polymère/ Al_2O_3

Les synthèses sont effectuées à température ambiante avec un rapport de fraction molaire de monomère : oxydant égale à 1 [6].

Etant donné que la charge de surface d' Al_2O_3 est positive dans des conditions acides, une quantité de Cl^- est adsorbée sur la surface des nanoparticules pour compenser les charges positives. Dans les mêmes conditions acides [7], les monomères (aniline et/ou P-ANISIDINE) sont convertis en ions cationique d'aluminium. Ceci conduit à des interactions électrostatiques entre les anions et les ions cationiques d'aluminium adsorbés.

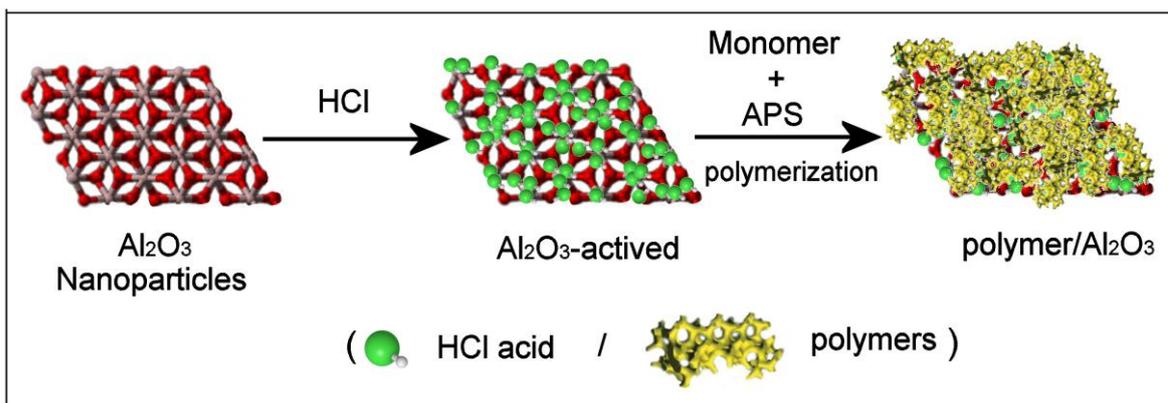


Figure IV.1 : Schéma de préparation des nanocomposites polymère/Al₂O₃. [8]

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

Condition / Produit	Température (°C)	Fraction molaire Oxydant : Monomère	Dopant	Temps de Réaction (h)	Masse du renfort (g)
PANI/Al ₂ O ₃	25	1:1	Acide chlorhydrique	24	1
					1.5
					2
PPA/Al ₂ O ₃	25	1:1	Acide chlorhydrique	24	1
					1.5
					2
Poly (ANI co P-ANISIDINE)/Al ₂ O ₃	25	1:1	Acide chlorhydrique	24	1
					1.5
					2

Tableau IV. 1.: Conditions des réactions pour les synthèses des nanocomposites polymère/Al₂O₃

IV.3. CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES (POLYMERE/Al₂O₃)

IV.3.1. Caractérisation des nanocomposites à base d'ANILINE

IV.3.1.1. Détermination du rendement massique

Les résultats de rendement sont des valeurs compris entre (60-84 %) où Le rendement le plus important correspond au PANI/Al₂O₃ (2g), cependant le rendement le plus bas est celui de PANI/Al₂O₃ (1g), ce qui nous permis de constater que la masse d'Al₂O₃ a introduit totalement dans le nanocomposite finale.

Les rendements totaux de ces synthèses sont présentés dans le tableau suivant

Tableau IV.2. : Rendements des nanocomposites synthétisés à base d'aniline avec les masses d'Al₂O₃ (1g, 1.5g et 2g).

Produits	Rendement (%)
PANI/Al ₂ O ₃ (1g)	60
PANI /Al ₂ O ₃ (1.5g)	69
PANI / Al ₂ O ₃ (2g)	84

IV.3.1.2. Caractérisation par diffraction des rayons X

Dans la figure IV.2 qui montre les diffractogrammes de rayons X d' Al₂O₃, PANI pur et des nanocomposites PANI/ Al₂O₃ avec différentes quantités d'Al₂O₃ (1 g, 1.5g et 2 g) on observe que la PANI présente une structure amorphe puis dimensionnelle après l'ajout des nanoparticules d'Al₂O₃ ce qui indique que les nanoparticules d'Al₂O₃ ont un effet sur la cristallinité du polymère.

En diffraction des rayons X des nanocomposites, tous les pics d'Al₂O₃ sont observés. Le spectre de diffraction des rayons X pour le polymère / Al₂O₃ montre huit pics apparaissent à $2\theta = 25.90^\circ, 35^\circ, 38^\circ, 43.25^\circ, 52.62^\circ, 57.48^\circ, 66^\circ$ et 68.57° montrant la nature cristalline des hybrides qui sont en bon accord avec le profil standard d'Al₂O₃, correspondant aux plans cristallins (012), (104), (110), (113), (024) , (214) ,(440) et (300) respectivement (carte JCPDS n ° 87-0245).

Cela indique que la structure cristalline d'Al₂O₃ n'est pas modifiée par la présence de polymère. Ces résultats montrent également l'interaction entre les nanoparticules

d' Al_2O_3 et les chaînes moléculaire des polymères due à l'adsorption des chaînes moléculaires des polymères sur la surface des nanoparticules d' Al_2O_3 .

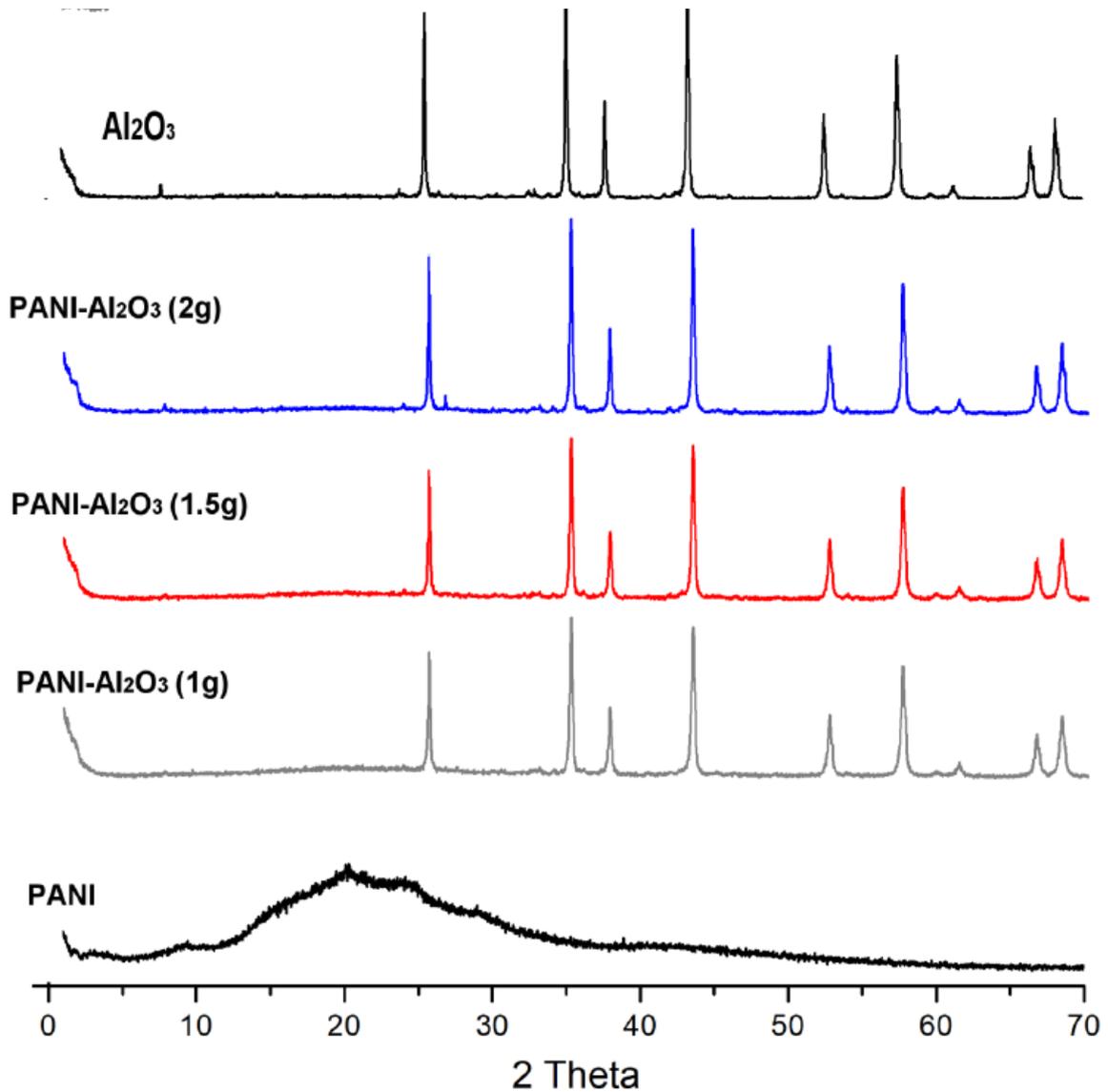


Figure IV.2 : Spectres DRX d' Al_2O_3 , de PANI pur et des nanocomposites PANI/ Al_2O_3 avec différentes quantités d' Al_2O_3 (1 g, 1.5g et 2 g).

IV.3.1.3. Caractérisations par Spectroscopie IR

La figure IV.3 montre Les spectres infrarouges des nanocomposites : le PANI/ Al_2O_3 avec différentes quantités d' Al_2O_3 (1g, 1.5g et 2g) et les nanoparticules d' Al_2O_3 pur.

Le spectre IR d' Al_2O_3 est représenté par deux bandes claires situées dans la région $550-635\text{ cm}^{-1}$ qui correspondent aux octaèdres d' AlO_6 condensé qui constituent les unités

de construction de la structure d'alumine. Ces bandes sont considérées comme une empreinte digitale de ce matériau [9].

La présence des bandes d'Al₂O₃ dans les spectres infrarouges des nanocomposites (le PANI/Al₂O₃ avec différentes quantités d'Al₂O₃ (1g, 1.5g et 2g) confirme l'incorporation des nanoparticules d'Al₂O₃ dans la matrice polymère.

Le pic situé à 811 cm⁻¹ caractérise la bande de vibration de la liaison C-H hors du plan.

Les pics de faible intensité situés à 1156 cm⁻¹ et 1147 cm⁻¹ qui sont dues à des espèces chargées (B-N+H-B/Q=N+H-B) montrent que les matrices polymères des nanocomposites PANI/Al₂O₃ avec différentes quantités d'Al₂O₃ (1g, 1.5g et 2g) sont dans la forme émeraaldine base, tandis que les bandes à environ 1306 cm⁻¹ et 1293 cm⁻¹ sont associées au mode de vibration de liaison C-N. Pour tous les hybrides (polymère/Al₂O₃) les bandes caractéristiques des anneaux benzéniques et quinoniques sont décalées. [7]

Des pics plus prononcés et intenses avec un petit décalage sont apparus avec la présence de la PANI dans le nanocomposite, cela est confirmé par les spectres *FT-IR* des nanocomposites PANI/Al₂O₃ avec différentes quantités d'Al₂O₃ (1g, 1.5g et 2g).

Ces résultats confirment l'apparition des pics de polymère et d'Al₂O₃, ce qui affecte leurs modes de vibration et, par conséquent, leurs cristallinité et la conductivité résistance thermique.

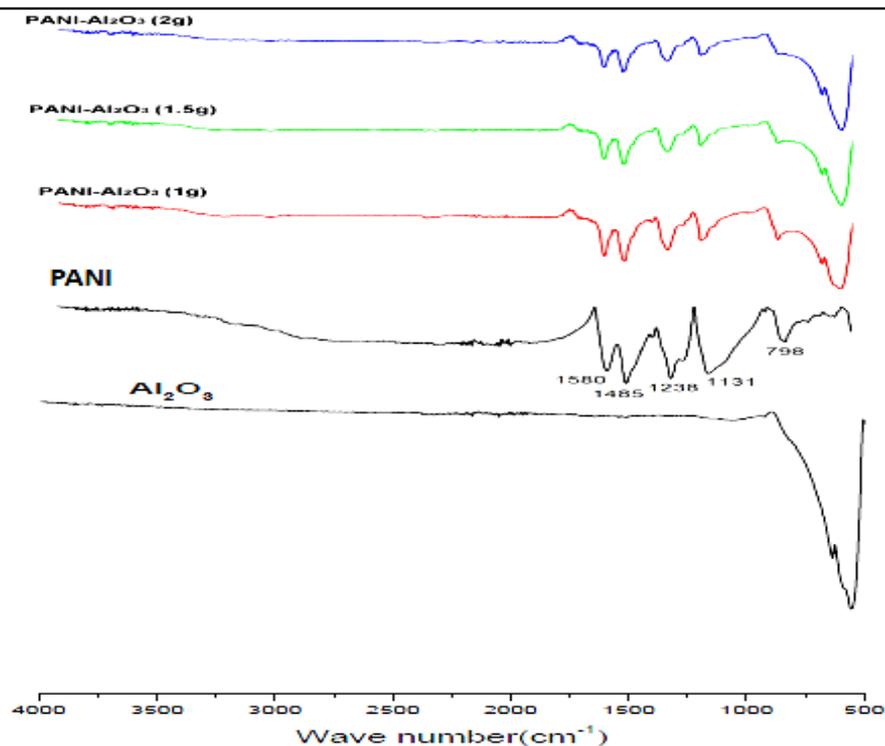


Figure IV.3: Spectres FT-IR d'Al₂O₃, de PANI pur et des nanocomposites PANI/Al₂O₃ avec différentes quantités d'Al₂O₃ (1 g, 1.5g et 2 g).

Les résultats totaux sont montrés dans le tableau récapitulatif présenté ci-après.

Tableau IV.3. Les pics caractéristiques IR des : nanoparticules d'Al₂O₃, de PANI pur et des nanocomposites PANI/Al₂O₃ avec différentes quantités d'Al₂O₃ (1g, 1.5g et 2g).

Attribution	Nombre d'onde				
	Al ₂ O ₃	PANI	PANI/Al ₂ O ₃ (1g)	PANI/Al ₂ O ₃ (1.5g)	PANI/Al ₂ O ₃ (2g)
Vibration d'élongation des cycles quinoïdes	//	1575	1592	1592	1592
Vibration d'élongation des cycles benzoides	//	1485	1492	1500	1500
B-N ⁺ H-B/Q=N ⁺ H-B	//	1131	1156	1156	1147
-C-N	//	1293	1306	1306	1306
Vibration de déformation de la liaison C-H en dehors de plan	//	798	820	820	830
octaèdres d'AlO ₆	546	//	546	546	546

IV.3.1.4. Propriétés électrochimiques

Afin de mettre en évidence l'influence des nanoparticules d' Al_2O_3 sur le transfert de charge dans les films de polymères, une étude par voltammétrie cyclique est effectuée sur des films de PANI / Al_2O_3 (avec des quantités d' Al_2O_3 : 1g, 1.5 et 2g), les spectres obtenus sont illustrés dans la Figure IV.4.

Suite à la couverture de carbone vitreux par la PANI, les pics anodique et cathodique de PANI / Al_2O_3 (avec des quantités d' Al_2O_3 : 1g, 1.5 et 2g) sont décalés vers les régions positive et négative, respectivement. Ces résultats suggèrent des fortes interactions électrochimiques entre l'électrolyte et la PANI sur la surface des nanoparticules d' Al_2O_3 , ce qui favorise une interaction réversible à l'interface des échantillons d'électrode couvré/électrolyte [10].

Notamment, le nanocomposite PANI/ Al_2O_3 (avec des quantités de Al_2O_3 : 1g, 1.5 et 2g) affiche des propriétés redox. Ce processus d'oxydo-réduction dépend de la quantité d' Al_2O_3 dans les nanocomposites. Par exemple dans le cas d'une quantité supérieure à 1,5g de Al_2O_3 , le PANI/ Al_2O_3 / Al_2O_3 perd presque entièrement son activité électrochimique, ce qui correspond à la réaction leucoéméraldine/permigraniline.

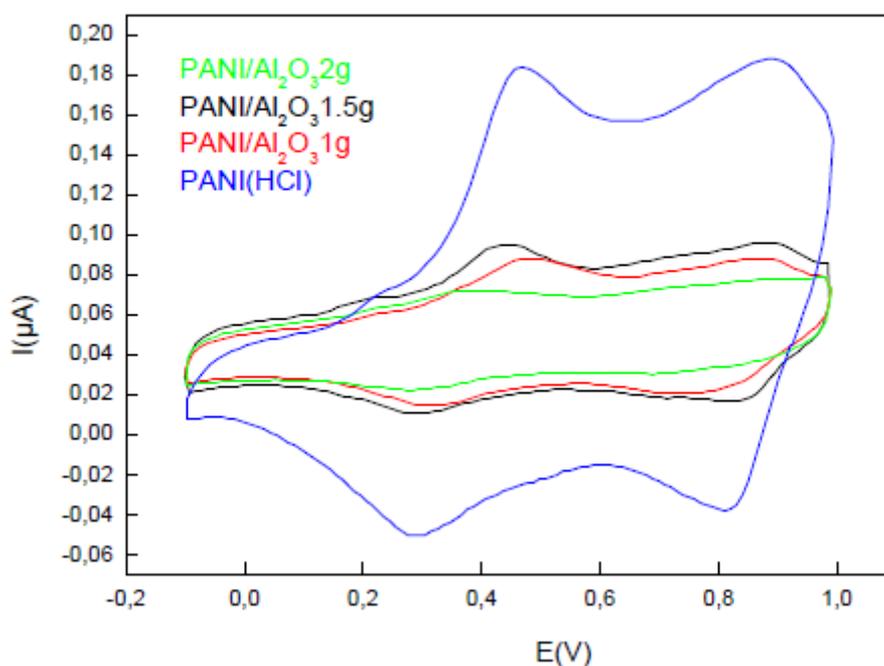


Figure IV.4 : Réponses électrochimiques de PANI pur et des nanocomposites PANI/Al₂O₃ avec différentes quantités d'Al₂O₃ (1 g, 1.5g et 2 g).

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

Le tableau ci-après montre la réponse électrochimique des nanocomposites.

Tableau IV.4. : Attribution du principal potentiel Ox/Red de la voltammétrie cyclique de PANI pur et des nanocomposites PANI/ Al₂O₃ avec différentes quantités d'Al₂O₃ (1 g, 1.5g et 2 g).

Produit	E _{ox1}	E _{red1}	ΔE _{p1}	E _{ox2}	E _{red2}	ΔE _{p2}	E _{ox3}	E _{red3}	ΔE _{p3}
PANI	0,47	0,28	0,19	0,88	0,81	0,07	/	/	/
PANI/Al ₂ O ₃ (1g)	0,48	0,30	0,18	0,85	0,70	0,15	/	/	/
PANI/Al ₂ O ₃ (1.5g)	0,22	0,28	0,18	0,44	/	/	0,87	0,81	0,06
PANI/Al ₂ O ₃ (2g)	0,38	0,28	0,10	/	/	/	/	/	/

Concernant les signaux du nanocomposite PANI/Al₂O₃ (1.5g), le premier est observé à 0.22/0.28V, le second à 0,44/0.48 V, et le troisième processus apparait à 0.87/0.81V.se présentent les états d'oxydation des polymères.

Les résultats exposés révèlent que les positions E_{ox} et E_{red} sont différentes.

La différence d'énergie entre l'oxydation et la réduction ΔE_p= E_{ox}– E_{red}, donne des valeurs importantes dans le cas des nanocomposites que ceux de polymère pur.

La différence entre ces propriétés électrochimiques indique que la structure des trois échantillons est différente.

IV.3.1.5. Analyse par spectroscopie UV-visible

Les spectres UV-visible de PANI pur et des nanocomposites PANI/Al₂O₃ avec différentes quantités d'Al₂O₃ (1 g, 1.5g et 2 g) sont illustrés sur la figure IV.5.

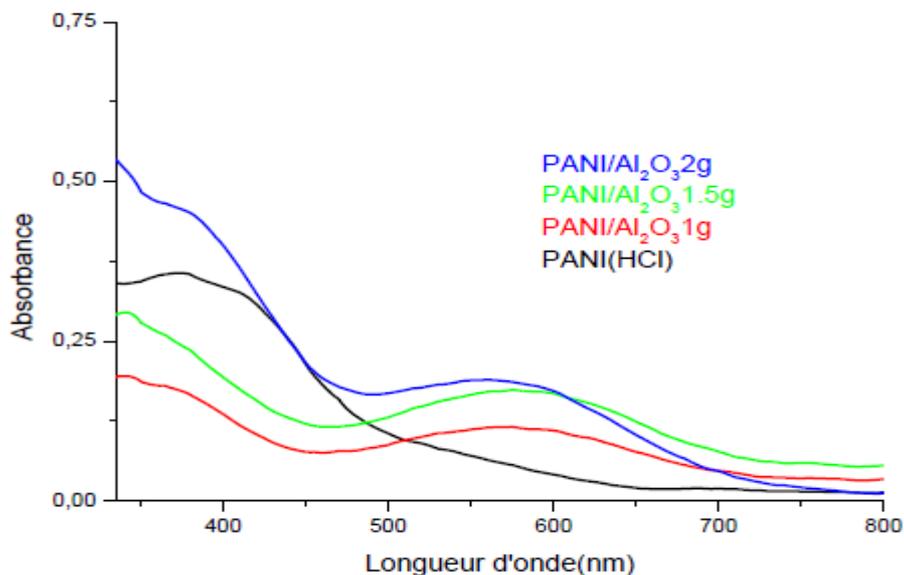


Figure IV.5. : Spectres UV-Vis de PANI pur et des nanocomposites PANI/Al₂O₃ avec différentes quantités d'Al₂O₃ (1 g, 1.5g et 2 g).

Tous les échantillons présentent deux bandes d'absorption caractéristique, la bande d'absorption situé à 370 nm est attribuée à la transition π - π^* des cycles benzéniques, tandis que la deuxième bande d'absorption se déplace vers les longueurs d'onde plus courtes (559nm à 568nm). Cette bande correspond à la transition des électrons de l'orbitale (HOMO) du système benzoïde à l'orbitale (LUMO) du système quinoïde [11,12]. La position du λ_{max} de cette transition évolue vers le rouge avec l'augmentation de la masse d'Al₂O₃ traduisant l'obtention des chaînes polymériques plus courtes et déprotonée en raison de l'interaction entre l'oxygène d'Al₂O₃ et le -NH de polymère.

Tableau IV.5. Les bandes caractéristiques de PANI, poly(4ClAni-co-Ani) et des nanocomposites (homopolymère/ Al₂O₃) et (copolymère/ Al₂O₃)

Echantillons	La longueur d'onde	
	Transition π - π^*	Transition n- π^*
PANI	372	677
PANI/ Al ₂ O ₃ (1g)	343	566
PANI/ Al ₂ O ₃ (1.5g)	339	566
PANI/ Al ₂ O ₃ (2g)	340	558

IV.3.1.6. Microscopie électronique à transmission (MET)

Les nanoparticules d' Al_2O_3 ont une morphologie presque sphérique et la dispersion uniforme des particules est observée à partir de l'image MET des nanoparticules Al_2O_3 (Figure IV.6 (a)) [13]. En outre la Figure IV.6 (b-d) représente les images MET des nanocomposites polymère/ Al_2O_3 préparés par le procédé de polymérisation oxydative in situ. On a constaté à partir des images de MET des nanocomposites que les nanoparticules d' Al_2O_3 sont finement dispersés dans la matrice polymère. Cela est dû à l'agitation au cours de la polymérisation conduisant à la formation de nanocomposites polymères/ Al_2O_3 finement dispersés [14]. En outre la taille des particules des nanocomposites observée est inférieure à 100 nm.

L'image de MET indique que des grains noirs de différentes longueurs distribués aux des polymères nanofeuillets.

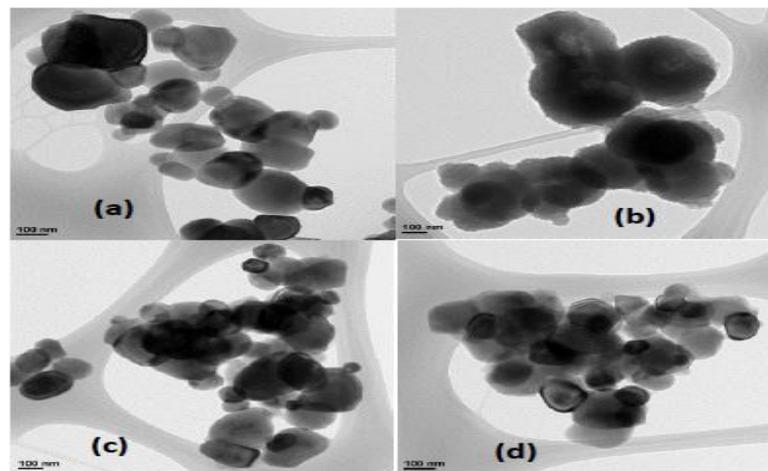


Figure IV.6. Les images MET de (a) les nanoparticules d' Al_2O_3 et des nanocomposites: (b) PANI/ Al_2O_3 (1g), (c) PANI/ Al_2O_3 (1.5g), (d) PANI/ Al_2O_3 (2g).

IV.3.2. Caractérisation des nanocomposites à base de para-anisidine

IV.3.2.1. Détermination du rendement massique

Dans les conditions précédentes les rendements de réaction ont été évalués dans le tableau ci-après. Les synthèses de ces nanocomposites présentent des valeurs de rendements compris entre 19% pour le PPA/ Al_2O_3 (1g) et 40,5 % pour le PPA/ Al_2O_3 (2g).

Les rendements totaux de ces synthèses sont présentés dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6. : Rendements des nanocomposites synthétisés à base de poly (*p*-anisidine) avec les masses *c* (1g, 1.5g et 2g).

Produits	Rendement (%)
PPA/Al ₂ O ₃ (1g)	19
PPA /Al ₂ O ₃ (1.5g)	27
PPA / Al ₂ O ₃ (2g)	40.5

On remarque une augmentation de rendement avec l'augmentation de la quantité d'Al₂O₃.

IV.3.2.2. Caractérisation par diffraction des rayons X

Dans la figure IV.7. L'Analyse DRX a été utilisé pour examiner la structure des nanocomposites et étudier l'effet de différentes quantités d'Al₂O₃ sur la structure de polymère On peut voir que les diagrammes de DRX pour les nanocomposites PPA/Al₂O₃ avec différentes quantités d'Al₂O₃ (1 g, 1.5g et 2 g) sont identiques à celle d'Al₂O₃.

On observe l'apparition de faible pic qui confirment la présence du polymère à $2\theta = 7,75^\circ$ pour tous les échantillons. Cela indique que la structure cristalline des nanoparticules d'Al₂O₃ n'est pas modifiée par la présence de polymère et que ces nanoparticules ont été incorporées dans la matrice polymère.

Pour tous les nanocomposites il n'y a aucun décalage n'est observé, pour la position des raies qui correspondent aux différents plans réticulaires (cristallines) indiqués sur les diffractogrammes.

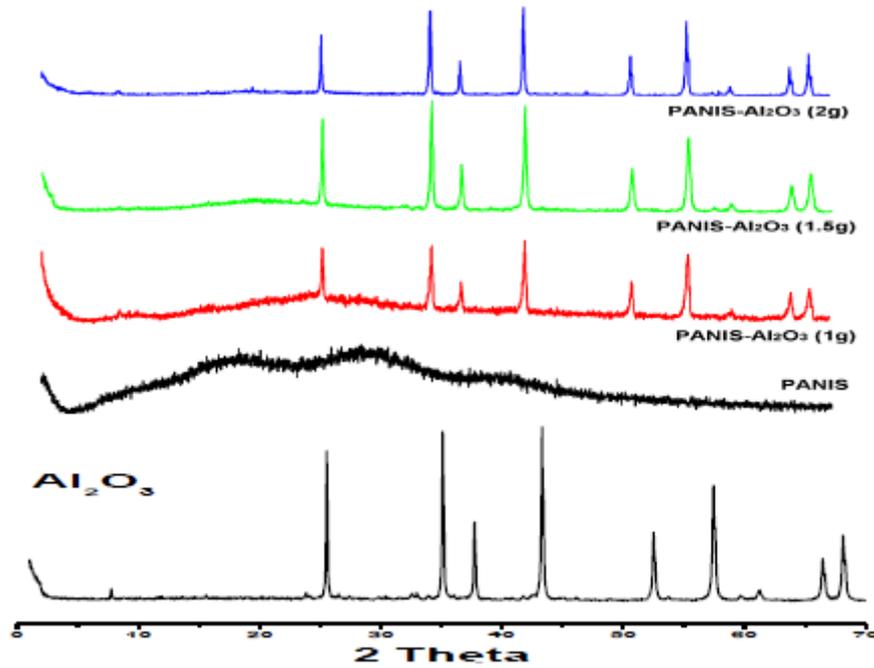


Figure IV.7 : Spectres DRX d' Al_2O_3 , de PPA pur et des nanocomposites PPA/ Al_2O_3 avec différentes quantités d' Al_2O_3 (1 g, 1.5g et 2 g).

IV.3.2.3. Caractérisations par Spectroscopie IR

La caractérisation par spectroscopie Infra rouge est faite dans le but de déterminer les différentes liaisons intervenant dans le processus d'élaboration des nanocomposites PPA/ Al_2O_3 avec différentes quantités d' Al_2O_3 (1 g, 1.5g et 2 g).

Les spectres FT-IR des nanoparticules d' Al_2O_3 , de poly (p-anisidine) et des trois nanocomposites sont présentés sur la figure IV.8.

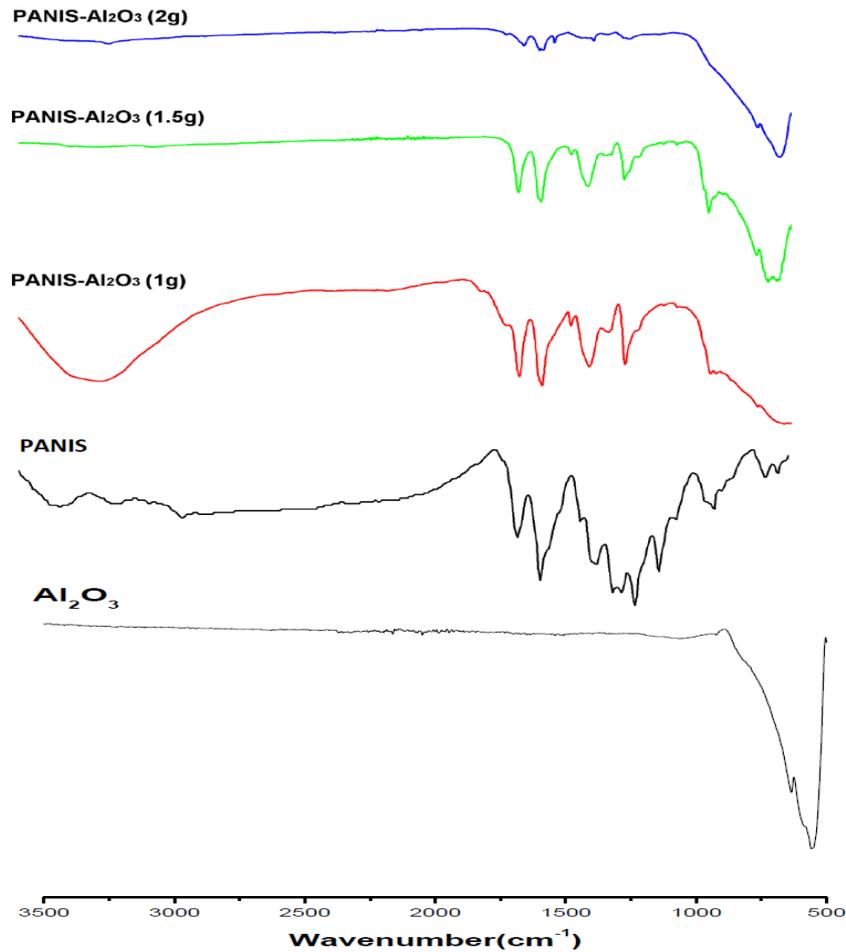


Figure IV.8 : Spectres FT-IR d' Al_2O_3 , des nanocomposites et de poly (p-anisidine) pure.

On remarque que la majorité des bandes importantes sont communes dans les trois spectres des nanocomposites. les différentes nombre d'onde existantes sont résumées dans le tableau IV.7.

Tableau IV.7 : Les pics caractéristiques IR d'Al₂O₃, de poly (p-anisidine) pure et des nanocomposites PPA / Al₂O₃.

Nombre d'onde cm ⁻¹					Attribution
Al ₂ O ₃	PPA	PPA/ Al ₂ O ₃ (1g)	PPA/ Al ₂ O ₃ (1.5g)	PPA/ Al ₂ O ₃ (2g)	
-	3219	3218	-	3122	> Vibration d'allongement de liaison N-H
-	1592	1587	1598	1577	Vibration d'élongation dans les cycles quinoïde
-	1493	1496	1501	1492	Vibration d'élongation dans les cycles benzoides
-	1337	1379	1377	1337	Vibration de déformation angulaire de la liaison C-C
-		1274		1301	Vibration de déformation angulaire de la liaison C-N
-	1206	1238	1237	1232	Bande de déformation de la liaison C-H dans de plan
-	1024	1009	1010	1005	Vibration de déformation angulaire de la liaison C-O-C
-	797	799	823	799	Bande de déformation de liaison C-H en dehors du plan
558	-	530	553	538	octaèdres d'AlO ₆

IV.3.2.4. Propriétés électrochimique

La figure suivante présente les Voltammogrammes cycliques obtenus dans une solution HClO₄ (1M) utilisée comme électrolyte de PPA pur et PPA / Al₂O₃ avec différentes quantités d'Al₂O₃.

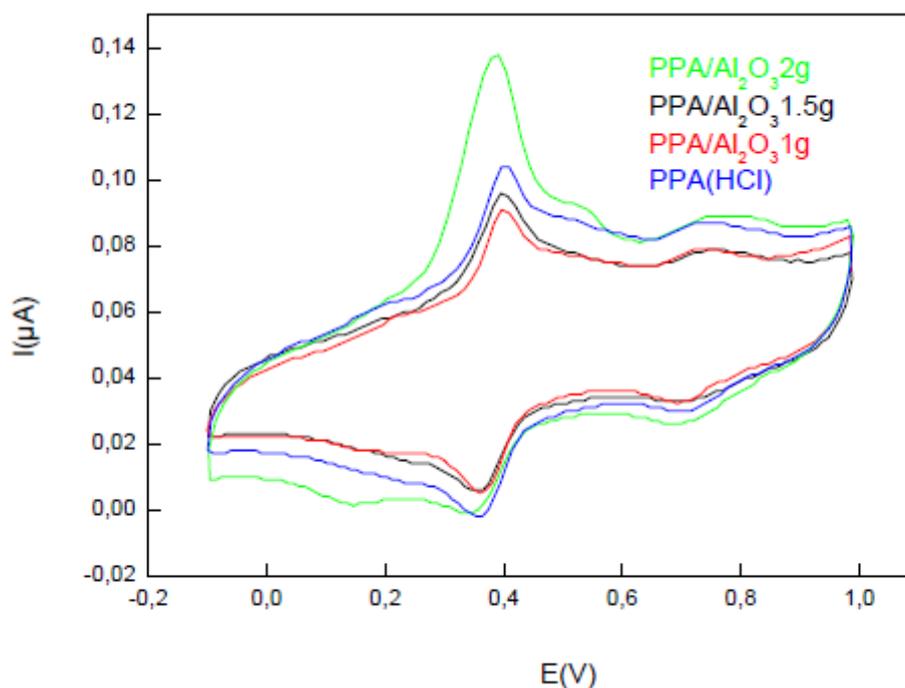


Figure IV.9 : Réponses électrochimiques de PPA pur et des nanocomposites PPA/ Al_2O_3 avec différentes quantités d' Al_2O_3 (1 g, 1.5g et 2 g).

La même réponse électrochimique a été observée pour les trois nanocomposites ; cette réponse est illustrée sur le tableau suivant.

Les réponses électrochimiques de ces nanocomposites sont illustrées dans le tableau IV.8.

Tableau IV.8 : Attribution du principal potentiel Ox/Red de la Voltamétrie cyclique de PPA pur et PPA / Al_2O_3 avec différentes quantités d' Al_2O_3 .

Produit	E_{ox1}	E_{red1}	ΔE_{p1}	E_{ox2}	E_{red2}	ΔE_{p2}
PPA	0,40	0,36	0,04	0,76	0,68	0,08
PPA/ Al_2O_3 (1g)	0,40	0,36	0,04	0,75	0,70	0,05
PPA / Al_2O_3 (1.5g)	0,39	0,36	0,03	0,76	0,72	0,04
PPA / Al_2O_3 (2g)	0,38	0,35	0,03	0,76	0,68	0,08

L'étude électrochimique montre que les nanocomposites obtenus sont électroactifs.

IV.3.2.5. Analyse par spectroscopie UV-visible

Les résultats des analyses d'absorptions UV des quatre échantillons : PPA pur et PPA/ Al₂O₃ avec différentes quantités d'Al₂O₃ sont illustrés sur la figure IV.10. Chaque spectre montre la présence des deux pics à des longueurs d'ondes différentes. Ces différences sont observées dans l'intensité ainsi que dans la position des pics.

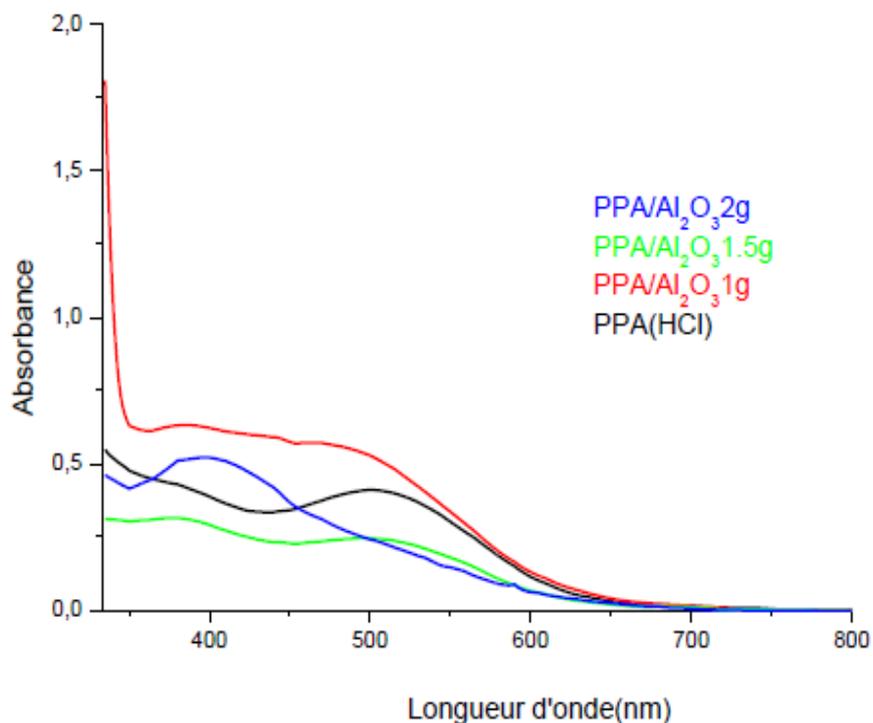


Figure IV.10 : Spectres UV-Vis de PANI pur et des nanocomposites PANI/Al₂O₃ avec différentes quantités d'Al₂O₃ (1 g, 1.5g et 2 g).

Tous les échantillons présentent deux bandes d'absorption caractéristique. Le tableau suivant montre la position des bandes de chaque matériau.

Tableau IV.9. Les bandes caractéristiques de PANI, poly (p-anisidine) et des nanocomposites (homopolymère/Al₂O₃) avec différentes quantités d'Al₂O₃.

Echantillons	La longueur d'onde	
	Transition π - π^*	Transition n- π^*
poly (p-anisidine)	357	572
poly(p-anisidine)/ Al ₂ O ₃ (1g)	330	569
poly(p-anisidine)/ Al ₂ O ₃ (1.5g)	350	543
poly(p-anisidine)/ Al ₂ O ₃ (2g)	353	540

En comparant les spectres d'absorption, on trouve que l'intensité des bandes correspondant à la transition n- π^* diminue considérablement avec l'augmentation de la masse d'Al₂O₃, Ceci indique La position du λ_{\max} de cette transition évolue vers le bleu avec l'augmentation de la masse d'Al₂O₃ traduisant l'obtention des chaînes polymériques plus courtes et déprotonée en raison de l'interaction entre l'oxygène d'Al₂O₃ et le -NH de polymère.

IV.3.3. Caractérisation des nanocomposites à base de (ANI co PA)

IV.3.3.1. Détermination du rendement massique

Dans les conditions préalables, les synthèses de ces composites hybrides présentent les valeurs de rendements illustrées dans le tableau IV.10.

Tableau IV.10. Rendement des réactions pour la synthèse des nanocomposites à base de Copoly (aniline -para anisidine) avec différentes quantités d'Al₂O₃.

Produits	Rendement (%)
Co (ani-PA)/Al ₂ O ₃ (1g)	80,66
Co (ani-PA) /Al ₂ O ₃ (1.5g)	64
Co (ani-PA) / Al ₂ O ₃ (2g)	75,20

Ces résultats montrent que la quantité des nanoparticules joue un rôle important dans la formation du polymère conducteur.

IV.3.3.2. Caractérisation par diffraction des rayons X

D'après la comparaison des diffractogrammes de rayons X d'Al₂O₃, de copolymère et de ces trois nanocomposites qui sont présentés sur la figure IV.11; on remarque le copolymère est amorphe ce qui explique l'absence d'Al₂O₃ et que les nanocomposites ont des pics sur les mêmes positions mais il y a une différence sur les intensités de ces pics surtout pour le nanocomposite poly (PA-co-ANI)/Al₂O₃ (1g). Ce changement des intensités peut-être due aux dépôts de film très fins de polymère conducteur sur la surface des nanoparticules d'Al₂O₃.

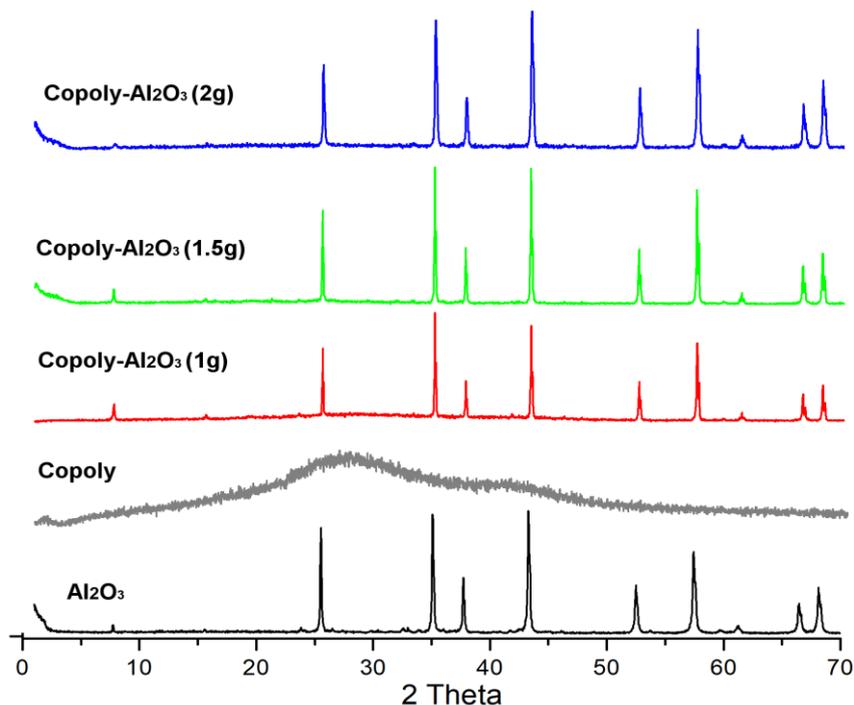


Figure IV.11 : Spectres DRX d' Al_2O_3 , de copolymère (ANI-PPA) pur et des Nanocomposites à base de (ANI co PA) avec différentes quantités d' Al_2O_3 (1 g, 1.5g et 2 g).

IV.3.3.3. Caractérisations par Spectroscopie IR

Les spectres FT-IR des nanoparticules d' Al_2O_3 , de copolymère (ANI-PPA) pur et des nanocomposites à base de (ANI co PA) avec différentes quantités d' Al_2O_3 (1 g, 1.5g et 2 g) sont présentés sur la figure IV.12.

On note que les bandes à environ de 1561 et 1505 cm^{-1} représentent un système quinoïde et benznoïde et celles à 1390 correspondent à la vibration de déformation angulaire de la liaison C-C ainsi les bandes vers 1027 cm^{-1} représentent les bandes de déformation de la liaison C-H dans de plan. On observe dans les deux premiers spectres, l'apparition de bandes communes vers 1150 cm^{-1} , qui correspondent à la vibration de déformation angulaire de la liaison C-O-C qui due au groupement méthoxy dans le PA, vers 830 cm^{-1} on remarque la Bande de déformation de liaison C-H en dehors du plan.

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

En outre, le pic plus prononcé à 547 cm^{-1} est associée à la structure d'octaèdres AlO_6 qui se trouve dans l'alumine Al_2O_3 . Cela confirme la réaction entre la phase organique et la phase inorganique.

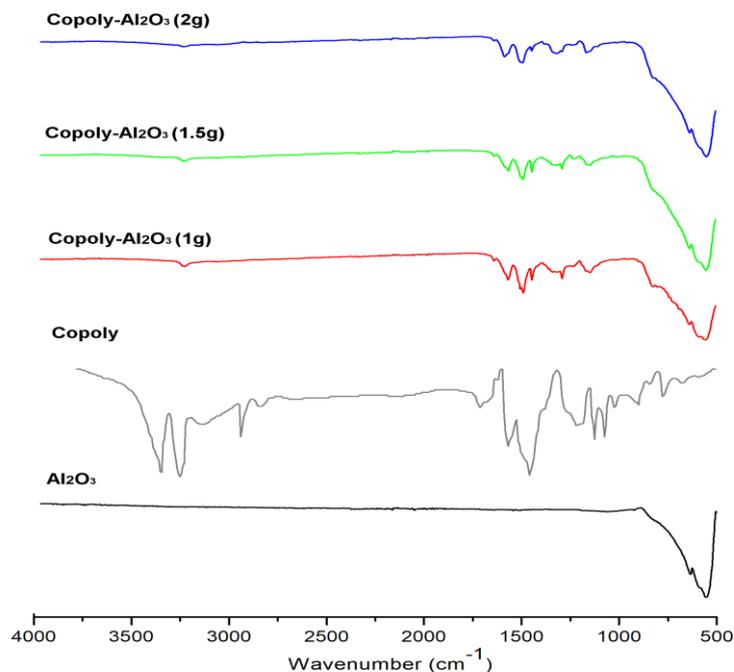


Figure IV.12 : Spectres IR d' Al_2O_3 , de copolymère (ANI-PPA) pur et des nanocomposites à base de (ANI co PA) avec différentes quantités d' Al_2O_3 (1 g, 1.5g et 2 g).

IV.3.3.4. Propriétés électrochimique

Afin de mettre en évidence l'influence des nanoparticules d' Al_2O_3 sur le transfert de charge dans les films de polymères, une étude par voltammétrie cyclique est effectuée sur des films de copolymère (ANI-PPA) pur et des nanocomposites à base de (ANI coPA) avec différentes quantités de Al_2O_3 (1g, 1.5g et 2g), les spectres obtenus sont illustrés dans la figure IV.13.

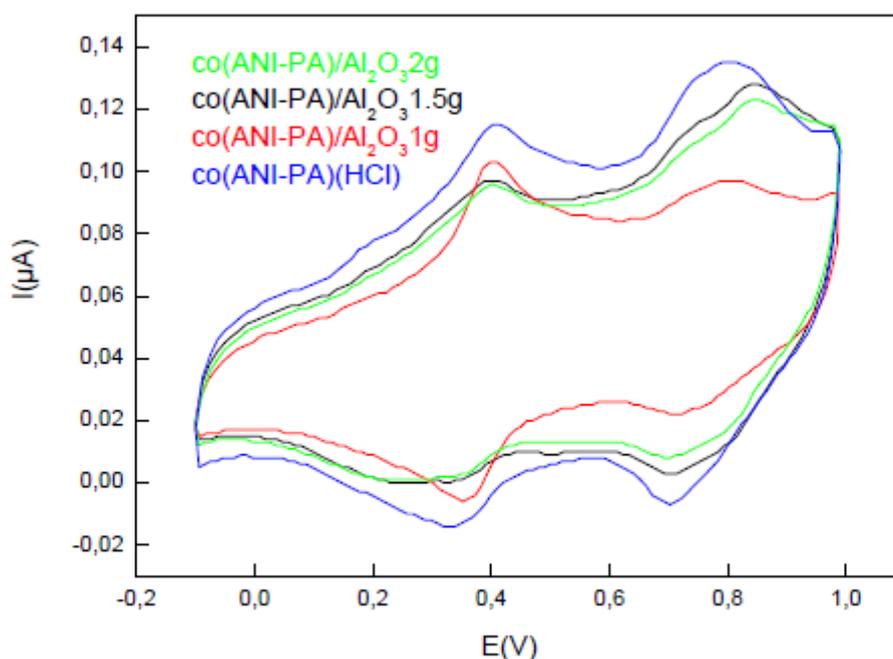


Figure IV.13. : Réponses électrochimiques de copolymère (ANI-PA) pur et des nanocomposites à base de (ANI co PA) avec différentes quantités d'Al₂O₃ (1g, 1.5g et 2g).

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

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

Tableau IV.11 : Attribution du principal potentiel Ox/Red de la Voltammétrie cyclique de copolymère (ANI-PA) pur et des nanocomposites à base de (ANI coPA) avec différentes quantités d'Al₂O₃ (1g, 1.5g et 2g).

Produit	E _{ox1}	E _{red1}	ΔE _{p1}	E _{ox2}	E _{red2}	ΔE _{p2}
Co (ani-PA)	0,40	0,36	0,04	0,76	0,68	0,08
Co (ani-PA)/Al ₂ O ₃ (1g)	0,40	0,36	0,04	0,75	0,70	0,05
Co (ani-PA) /Al ₂ O ₃ (1.5g)	0,39	0,36	0,03	0,76	0,72	0,04
Co (ani-PA) / Al ₂ O ₃ (2g)	0,38	0,35	0,03	0,76	0,68	0,08

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

IV.3.3.5. Analyse du spectre UV-visible

La figure IV.14 montre les spectres d'absorption UV-Vis de copolymère (ANI-PA) pur et des nanocomposites à base de (ANI coPA) avec différentes quantités d'Al₂O₃ (1 g,

1.5g et 2 g). Les quatre échantillons montrent deux pics d'absorption caractéristiques. La bande d'absorption à $\sim 298-323$ nm peut être attribuée à la transition $\pi - \pi^*$ des cycles benzéniques, alors que la bande à $\sim 450-457$ nm peut être attribuée à la transition polaron- π^* et la transition π -polaron, respectivement [13].

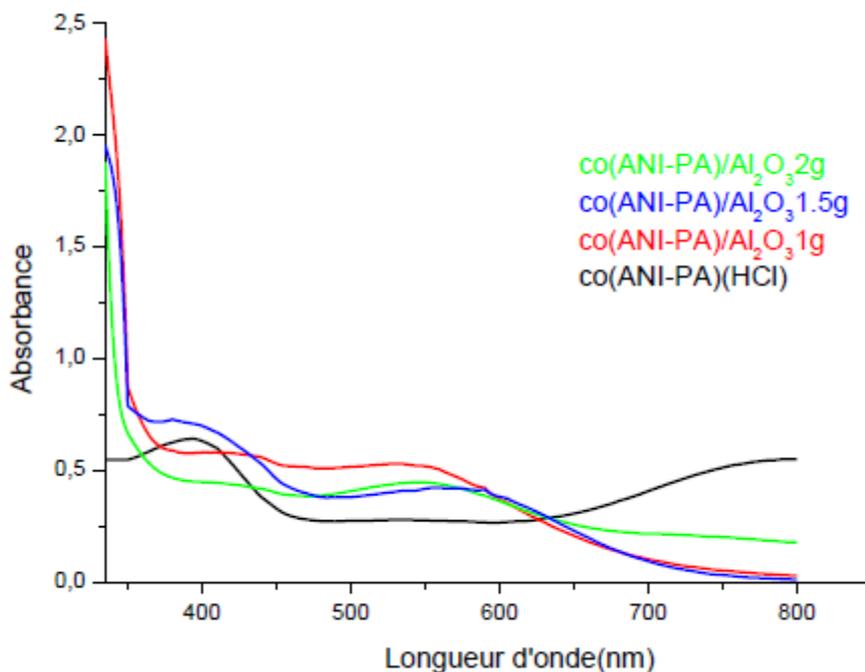


Figure IV.14 : Spectres UV-Vis de copolymère (ANI-PA) pur et des nanocomposites à base de (ANI co PA) avec différentes quantités d' Al_2O_3 (1 g, 1.5g et 2 g).

Les mêmes bandes caractéristiques ont été observées pour les nanocomposites à base de (ANI co PA) avec différentes quantités d' Al_2O_3 (1g, 1.5g et 2g), les interprétations sont semblables à celles proposées pour les nanocomposites PANI/ Al_2O_3 .

IV.4.Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre la synthèse des nanocomposites à base d'aniline avec Al_2O_3 dopé par l'acide chlorhydrique, des nanocomposites à base de p-anisidine avec Al_2O_3 dopé par l'acide chlorhydrique et des nanocomposites à base de copolymère de l'aniline et le p-anisidine avec Al_2O_3 dopé par l'acide chlorhydrique ont été préparés avec succès par la méthode de polymérisation chimique in situ. Cette méthode est

originale pour ces polymères. Ensuite on a étudié l'influence de la quantité du renfort sur les propriétés des nanocomposites (PANI et PPA) en gardant toujours les mêmes conditions opérationnels et en changeant les masses des nanoparticules d' Al₂O₃ (Al₂O₃: 1g, 1.5g et 2g).

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

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

La réponse électrochimique analysée par la Voltamétrie cyclique donne l'observation que la polymérisation dans l'Al₂O₃ produit des polymères électroactifs dont les propriétés électrochimiques des nanocomposites à base d'aniline sont meilleures que celles à base de para-anisidine. Ceci peut être attribué à la différence de la longueur de la chaîne de polymère. Les procédés d'oxydoréduction observées indiquent qu'une bonne réponse électrochimique a été observée pour les nanocomposites PANI / Al₂O₃ qui contient une masse de nanoparticule (Al₂O₃) 2 g.

D'après les diffractogrammes RX nous avons obtenu des nanocomposites (PANI et /ou PPA/ Al₂O₃) avec différentes structures selon la quantité d'Al₂O₃ utilisé

D'après les résultats obtenus le PANI/Al₂O₃ présente un rendement très important et les nanocomposites à matrice poly (para-anisidine) donnent les meilleurs rendements.

Références bibliographiques

- [1] A.K. Khattak, M.M. Afzal, G. Saleem, R.A. Yasmeen, R Ahmad, *Colloid. Surf. A* 162 (200) 99.
- [2] B.Y. Yoo, R.K. Hendricks, M. Ozkan, N.IV. Myung, *Acta.* 51 (2006) 3543.
- [3] Z. Zhang, W.H. Randall, T.R. Pauly, T.J. PinnaIVaia, *Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 1592.
- [4] Z.Y. Wen, M.M. Wu, I. Takahito, K. Masataka, Z.X. Lin, Y. Osamu, *Solid. Sta. Ionics.* 148 (2002) 185.
- [5] C.K. Lambert, R.D. Gonzalez, *J. Mater. Sci.* 38 (1999) 3109.
- [6] F. Chouli, A. Benyoucef, A. Yahiaoui, C. Quijadab, E. Morallon, *J. Polym. Rese.* 19 (2012) 2.
- [7] S. Benykhlef, A Bekhoukh, R. Berenguer, A. Benyoucef, E. Morallon, *J. Colloid. Polym. Sci.* 12 (2016).
- [8] VandanaP.Shinde, PradipP.Patil, *Electrochimica Acta* 78 (2012) 483.
- [9] P. Tarte, *Spectrochim. Acta.A* 23(1967) 2127.
- [10] J.E. Park, S.G. Park, A. Koukitu, O. Hatozaki, N. Oyama. *Synthetic Metals.* 141 (2004) 265.
- [11] J.Deng, C.L.He, Y.Peng, J.Wang, X.Long, P.Li, A.S.C.Chan, *Synthetic Metals* 139 (2003) 295.
- [12] P.K. Khanna, N. Singh, S. Charan, A.K. Visawanath, *Materials Chem. Phys* 92 (2005) 214.
- [13] J. Cao, J.C. Li, L. Liu, A.J. Xie, S.K. Li, L.G. Qiu, Y.P. Yuan, Y.H. Shen, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 7953.
- [14] M. Goudarzi, D. Ghanbari, M.S. Niasari, A. Ahmadi, *J. Clust.Sci.* 27 (2016) 25-38.
- [15] T. Abdiryim, R. Jamal, I. Nurulla, *J. App.Polym. Sci.* 105 (2007) 576.

CHAPITRE V : SYNTHESE ET CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES A BASE DE P-ANISIDINE ET L'ANILINE AVEC CuO

V.1.Introduction

L'oxyde de cuivre (CuO), un matériau semi-conducteur polyvalent, qui a attiré l'attention en raison de sa demande commerciale pour les dispositifs optoélectroniques fonctionnant aux régions bleu et ultraviolettes [1]. CuO est décrit comme un isolateur à transfert de charge fortement corrélé [9] et sert de système prototype pour supraconducteurs à coefficient de température élevé [10].

CuO est un semi-conducteur monoclinique de type n avec une énergie de bande interdite étroite de 1,5 à 1,8 eV, et il a une très grande énergie de liaison d'excitation (60 meV) à la température ambiante [2,3]. CuO a récemment dû à son propriétés exotiques et larges applications de catalyseurs hétérogènes, capteurs de gaz, émetteurs d'émission de champ à haute température supraconducteurs et cellules solaires, électrode d'ion de lithium matériaux, et etc. [4,5]. Parce qu'il a une bonne flexibilité mécanique et la stabilité de l'environnement, et son résistivité pourrait être contrôlée avec un acide / base (dopé / non dopé), il atteint l'application dans divers domaines, tels que électrode de batterie légère, blindage électromagnétique dispositif, revêtements anticorrosion, cellules solaires, photo detectors et des capteurs [6,7]. Au cours des dernières années, le développement de l'inorganique/polymère matériaux hybrides à l'échelle nanométrique ont reçu une attention significative en raison d'un large éventail des applications potentielle dans les dispositifs optoélectroniques [8,9] et sur le terrain à effet transistors [10]. Les charges inorganiques à l'échelle nanométrique présentent un rapport surface / volume élevé et donc modifier radicalement les propriétés électriques, optique, et diélectriques du polymère. En général, la synthèse de l'hybride polymère/matériau inorganique a pour but d'obtenir un nouveau matériau composite ayant une synergie ou des comportements complémentaire entre le polymère et le matériau inorganique.

Actuellement Il n'y a aucun rapport disponible sur la poly aniline avec des nanoparticules de CuO. En présent des efforts sont faits pour préparer le nanocomposite hybride PANi-CuO Par procédé de revêtement par centrifugation sur substrat de verre et étudier leur structure, leur morphologie, et leurs propriétés optiques et transport de charges. [11]

Dans ce chapitre nous avons procédé aux synthèses des nanocomposites par une polymérisation oxydative in situ du monomère ANI dans l'acide chlorhydrique et / ou le chlorure de cuivre, et du monomère P-ANISIDINE dans l'acide chlorhydrique et / ou le chlorure de cuivre en suite leur copolymère (ANI co P-ANISIDINE) dans l'acide chlorhydrique et / ou le chlorure de cuivre.

Nous avons ensuite caractérisé les produits de synthèses par Diffraction des RX, Spectroscopies IR et UV/Visible et une étude des propriétés électrochimiques par le voltamétrie cyclique.

V.2.Synthèse de nanocomposites polymère/ CuO

Les nanocomposites (PANI et/ ou PPA) / CuO ont été préparés avec trois procédés différents de polymérisation initiée en surface. Dans un premier temps, les nanoparticules CuO ont été dispersées dans HCl (1M) sous agitation mécanique simultanée pendant 1h pour activé la surface de CuO. Après activation, les particules activées par HCl ont été séchées dans un four à 60° C pendant une nuit et conservées pour des études de caractérisation et de synthèse ultérieures.

Ensuite, 0,22 mole de monomère (ANI) et du sel de CuCl ont été dispersés dans 100 ml de HCl (1 M) avec 2,5 g de nanoparticules CuO activées par HCl. La solution a été mélangée pendant 30 minutes, puis une quantité appropriée de APS dans une solution de HCl a été ajoutée goutte à goutte pour commencer la polymérisation chimique de l'ANI. Le rapport molaire d'APS: ANI: CuCl était de 1: 1: 1. La polymérisation a été effectuée à 25 ° C sous agitation pendant 24 heures. Les suspensions de nanocomposites PANI / CuO noires (dopées au HCl-CuCl) ont été filtrées, lavées avec du méthanol, puis séchées sous vide à 60 ° C pendant 24h [12,13].

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

Condition	Température	Fraction molaire	Dopant	Temps de	Masse du
-----------	-------------	------------------	--------	----------	----------

Produit	(°C)	Oxydant : Monomère		Réaction (h)	renfort (g)
PANI/CuO	25	1:1	HCl-CuCl	24	0.2
					1
					2
PPA/ CuO	25	1:1	HCl-CuCl	24	0.2
					1
					2
Poly(ANico P-ANISIDINE)/CuO	25	1:1	HCl-CuCl	24	0.2
					1
					2

*Tableau V.1. : Conditions des réactions pour les synthèses des nanocomposites polymère/
CuO*

V.3. CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES (POLYMERE/CuO)

V.3.1. Caractérisation des nanocomposites à base d'ANILINE

V.3.1.1. Détermination du rendement massique

Les résultats de rendement sont des valeurs compris entre (64-80,66 %) où Le rendement le plus important correspond au PANI/CuO (2g), cependant le rendement le plus bas est celui de PANI/CuO (0.2g).ct proportionnel avec la quantité de CuO

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

Produits	Rendement (%)
PANI/ CuO (0.2g)	64
PANI / CuO (1g)	75,20
PANI / CuO (2g)	80,66

*Tableau V.2. Rendements des nanocomposites synthétisés à base d'aniline avec les
quantités de CuO (0.2g, 1g et 2g).*

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

V.3.1.2. Caractérisation par diffraction des rayons X

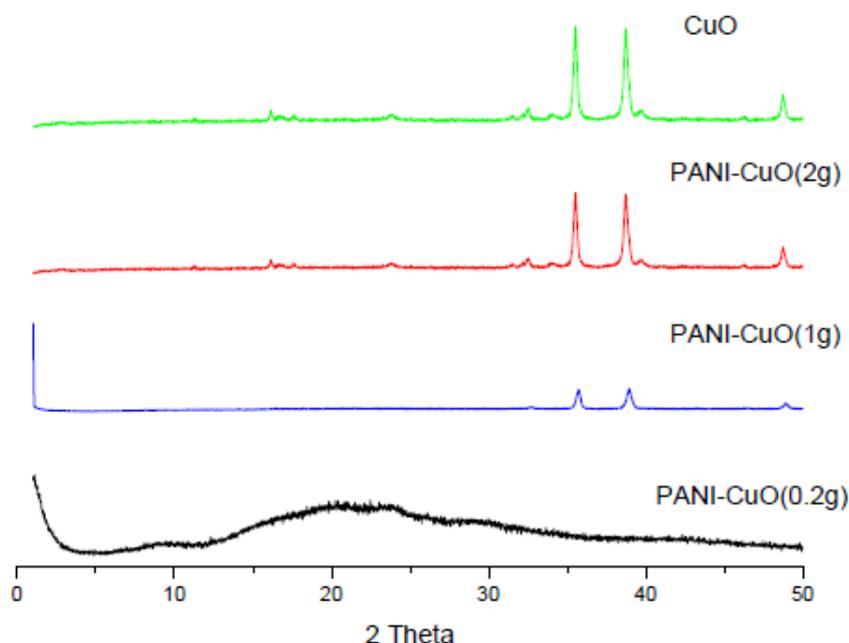


Figure V.1. :Les Spectres DRX de CuO, Poly aniline pur, et des nanocomposites Poly (aniline)/ CuO avec différentes quantités de CuO (0.2g, 1g et 2g).

La figure V.1 montre le diagramme XRD de CuO, Poly aniline pur, et des nanocomposites Poly (aniline)/ CuO préparés avec différents pourcentages en poids (2%, 10% et 20%) de CuO. La comparaison des positions de diffractions des raies avec la base de données JCPDS (International Center of Diffraction Data) N°72-0629 qualité C, nous a permis de déterminer les positions 2θ des différents pics représentés dans la figure V.1 sont respectivement (11.2, 16.2, 17.56, 23.76, 32, 34, 35.57, 38.75, 48.59). Correspondant aux plans de diffractions (hkl), les trois premiers pics les plus intenses et leur plans de diffraction sont représentés dans le tableau V.3.

Position 2θ (degré)	38.75	35.57	48.59
Plan (hkl)	(111)	(-111)	(-202)

- La présence de ces trois pics dans les deux composites préparés avec les deux masses (1g et 2g), indique que le PANI conserve son identité en phase composite. La hauteur des pics à $2\theta = 35,57^\circ$, $2\theta = 38,75^\circ$ et $2\theta = 48,59^\circ$ augmente avec l'augmentation du

pourcentage en poids des nanoparticules de CuO indique les distributions homogènes des nanoparticules dans le polymère matrice. Ainsi, le nanocomposite prend progressivement la transition de la phase amorphe à la phase cristalline avec l'augmentation du pourcentage de nanoparticules de CuO.

- l'apparition d'un large pic entre 10 et 30 ° dans le nanocomposite PANI/CuO (0.2g) . Ces larges pics sont caractéristiques des structures amorphes, de sorte qu'ils sont attribués à la présence de polymère, ce qui confirme la formation des nanocomposites (polymère/CuO) par polymérisation in situ [14], ceci est expliqué par la déposition régulière des films polymères sur les nanoparticules.
- D'après le spectre nous avons conclu une phase monoclinique de notre nanoparticule CuO.
- En principe, l'oxyde de cuivre existe sous deux formes cristallines : la cuprite et la ténorite. La stabilité thermodynamique de la phase anatase a été étudiée par Navrotsky et Kleppa. [9] qui ont conclu que l'anatase est une phase métastable sous toutes les conditions de température et de pression. La formation de l'anatase est due à la taille nanométrique des cristallites. À cette échelle, l'énergie de surface et les contraintes mécaniques deviennent prépondérantes et rendent l'anatase thermodynamiquement plus stable que le rutile.

V.3.1.3. Analyses UV-VIS

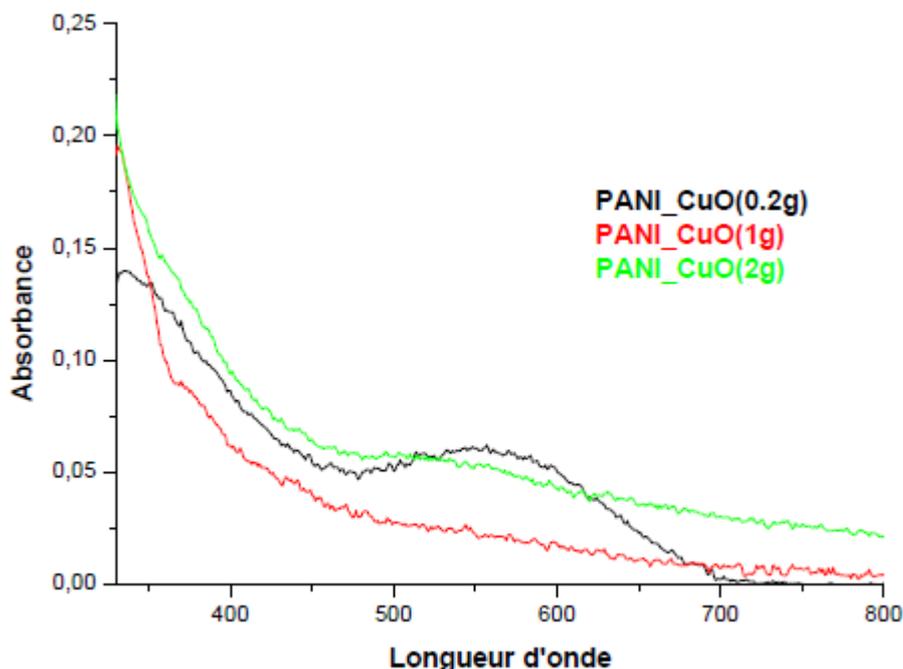


Figure V.2. : Les spectres UV-vis des nanocomposites Poly (aniline)/ CuO avec différentes quantités de CuO

La spectroscopie UV-vis a été utilisée pour déterminer les interactions entre le PANI et les nanoparticules de CuO.

La figure V.2 montre trois spectres UV-Vis des nanocomposites PANI / CuO qui sont un peu différents, les bandes d'absorption à $\approx 332-336$ nm peut être attribuée à la transition $\pi-\pi^*$ des cycles benzéniques, tandis que les bandes à $\approx 524-555$ nm peut être attribuée à la transition polaron - π^* .

La position du λ_{\max} de cette transition change vers le bleu avec l'augmentation de la masse de CuO traduisant l'obtention des chaînes polymériques plus courtes et déprotonée en raison de l'interaction entre l'oxygène de CuO et le -NH de polymère.

V.3.1.4. Caractérisations par Spectroscopie IR

La figure V.3 montre les spectres FTIR des nanoparticules de CuO et des nanocomposites PANI/ CuO avec différentes quantités de CuO (0.2g, 1g et 2g). Les bandes caractéristiques IR de tous les échantillons sont indiquées dans le tableau V.3.

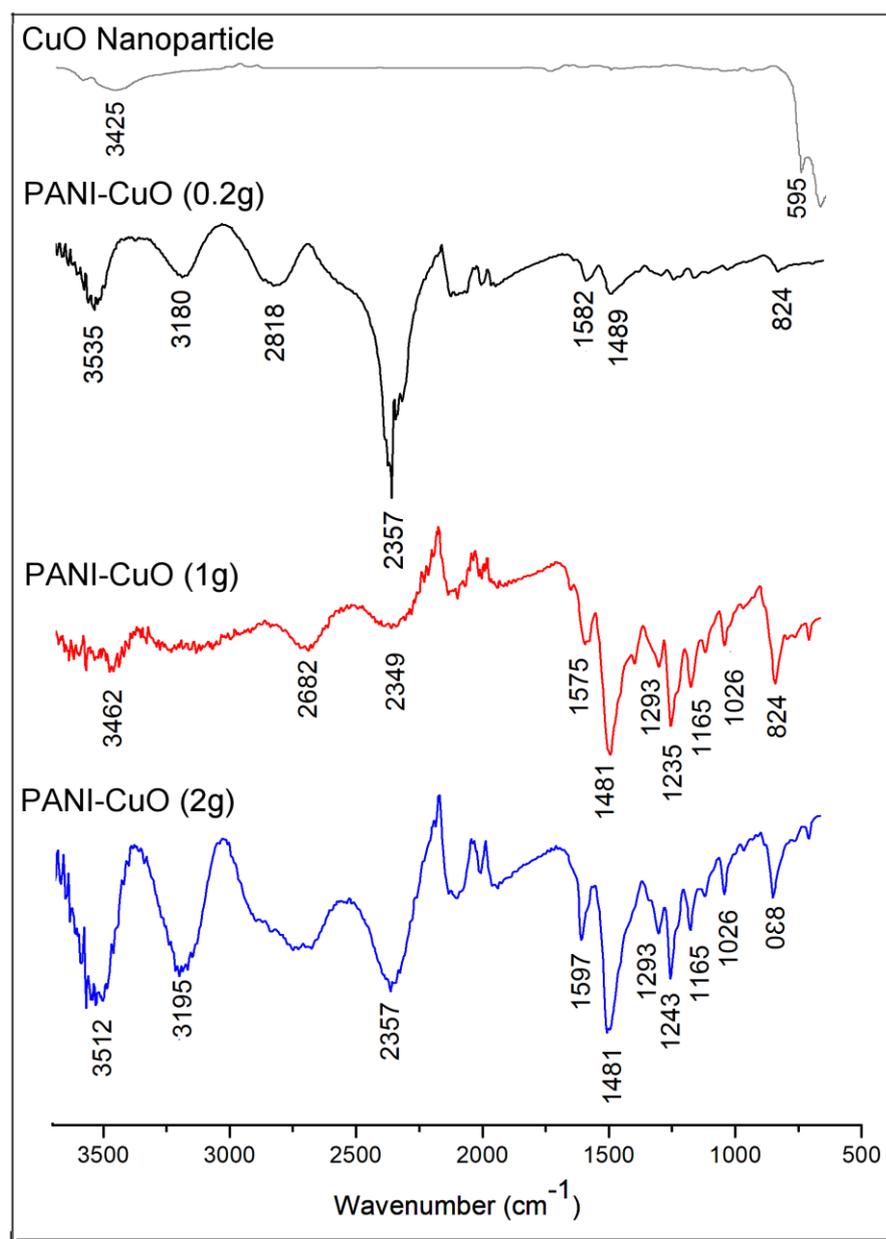


Figure V.3 : Spectres IR de CuO, des nanocomposites à base de (ANILINE) avec différentes quantités de CuO (1 g, 1.5g et 2 g).

La spectroscopie IR-TF est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé et permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. [30]

Les résultats d'analyse montrent l'apparition de bandes d'absorption dans la nanoparticule et les trois nanocomposites, sont interprétées comme suit :

- La bande 797 cm^{-1} origine hors plan = vibration de flexion C-H. Les bandes dans la région 1,000-1,110 cm^{-1} sont dues à vibration de flexion plane du mode = C-H.
- La bande à 1626 cm^{-1} qui correspond à la vibration de déformation de la liaison N-H [31].
- Deux autres bandes, la première à 1585 cm^{-1} et la deuxième à 1494 cm^{-1} , relatives à la vibration d'élongation de la liaison C=C du cycle des quinoides et des benzoides respectivement [32,33].
- Les bandes observées à 1303 et 1297 cm^{-1} sont attribuées à la vibration d'élongation de la liaison C-N du cycle des quinoides et benzoides respectivement [34,35]. Une bande d'absorption moyenne située à 3628 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison N-H.
- Les spectres FTIR pour les trois nanocomposites PANI/CuO montrent un certain décalage dans le nombre d'onde ainsi que le changement de l'intensité des pics par rapport à PANI.
- Ce changement est dû à la perte de conjugaison et ordre moléculaire après modification de PANI par les nanoparticules CuO.
- Les résultats indiquent interaction entre les nanoparticules CuO et PANI. Ainsi après l'addition de nanoparticules de CuO il y a une forte localisation des électrons sur le cycle de PANI et devient fortement réduit de forme oxydée [36, 37]

V.3.1.5. Propriétés électrochimiques

Les analyses de la voltamétrie cyclique ont été réalisées pour tester l'électroactivité des polymères. La figure V.4. Montre les voltamogrammes stables de PANI / CuO avec différentes quantités de CuO, obtenue dans une solution de HClO_4 (1M) et le potentiel de l'électrode sur une plage de balayage de -0,1 à + 1,0 V à une vitesse de balayage de 50 mVs^{-1} .

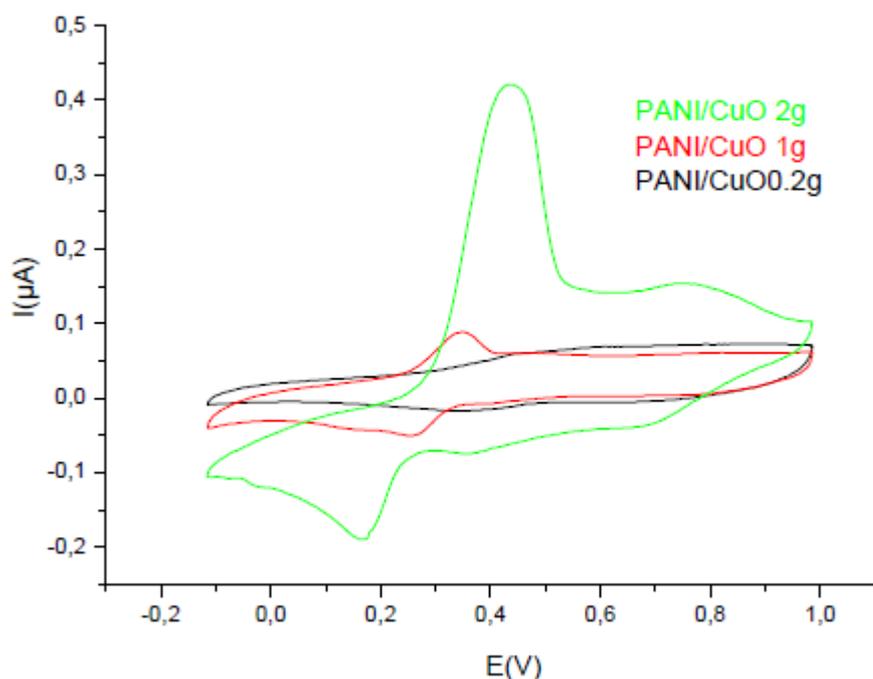


Figure V.4 : Réponses électrochimiques des nanocomposites PANI/ CuO avec différentes quantités de CuO (1g, 1.5g et 2g).

Les réponses électrochimiques de ces composites sont illustrées dans le tableau V.4

Produit	E_{ox1}	E_{red1}	ΔE_{p1}	E_{ox2}	E_{red2}	ΔE_{p2}
PANI/ CuO (0.2g)	0,43	0,16	0,04	0,75	0,70	0,05
PANI / CuO (1g)	0,39	0,36	0,03	0,76	0,72	0,04
PANI / CuO (2g)	0,38	0,35	0,03	0,76	0,68	0,08

Tableau V.3 : Attribution du principal potentiel Ox/Red de la voltamétrie cyclique des nanocomposites PANI/ CuO avec différentes quantités de CuO (1g, 1.5g et 2g).

L'étude électrochimique montre que la structure des nanocomposites est différente est la quantité de CuO influe sur les propriétés électrochimiques des polymères.

V.3.2. Caractérisation des nanocomposites à base de para-anisidine

V.3.2.1. Détermination du rendement massique

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

Les synthèses de ces nanocomposites présentent des valeurs de rendements compris entre 15.30 pour le PPA/ CuO (0.2g) et 40.5% pour le PPA / CuO (2g).

Produits	Rendement (%)
PPA/ CuO (0.2g)	15.30
PPA / CuO (1g)	22
PPA / CuO (2g)	40.5

Tableau V.4 Rendement des réactions pour la synthèse des nanocomposites à base de para-anisidine avec différentes quantités de CuO.

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

V.3.2.2. Caractérisation par diffraction des rayons X

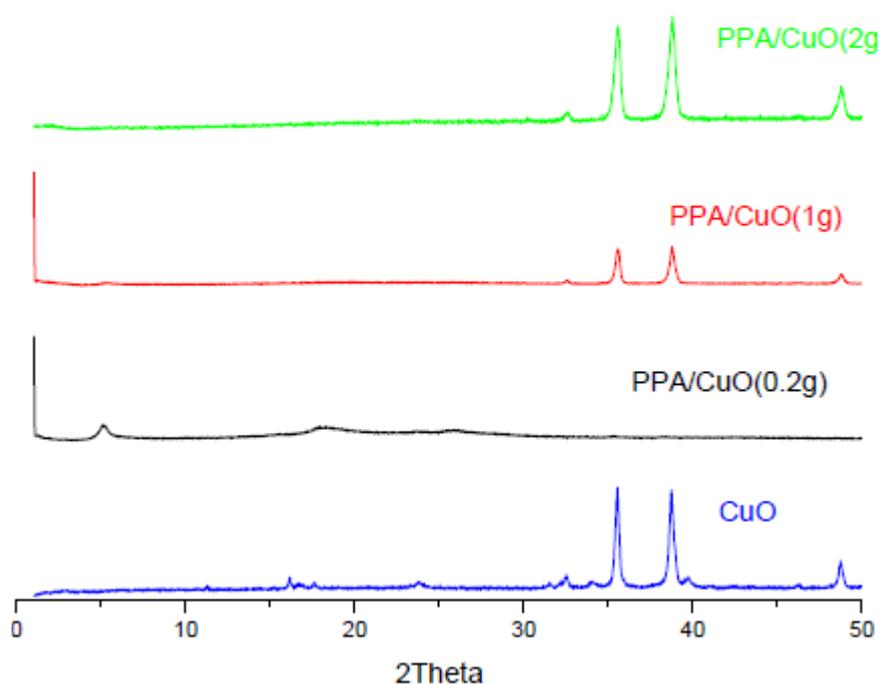


Figure V.5 : Les Spectres DRX des nanoparticules CuO, PPA pur, et des nanocomposites PPA/ CuO avec différentes quantités de CuO (0.2g, 1g et 2g).

La figure V.5 montre les modèles DRX typiques de PPA, des nanoparticules CuO et nanocomposites PPA-CuO.

Les Nanocomposites PPA /CuO dans la figure V.5 montrent tous les pics aigus de nano-CuO. Les nanocomposites présentent un pic à 5° hybride deviennent plus cristallins sur l'augmentation du contenu de nanoparticules de CuO Ce qui indique le polymère

recouvre la surface des nanoparticules d'une façon régulière et fine et que la structure cristalline de CuO ne soit pas modifié par la présence de polymère.

V.3.2.3. Caractérisations par Spectroscopie IR

Les résultats d'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier des nanocomposites sont résumés dans le tableau V.5 et les spectres correspondants sont donnés sur la figure V.6

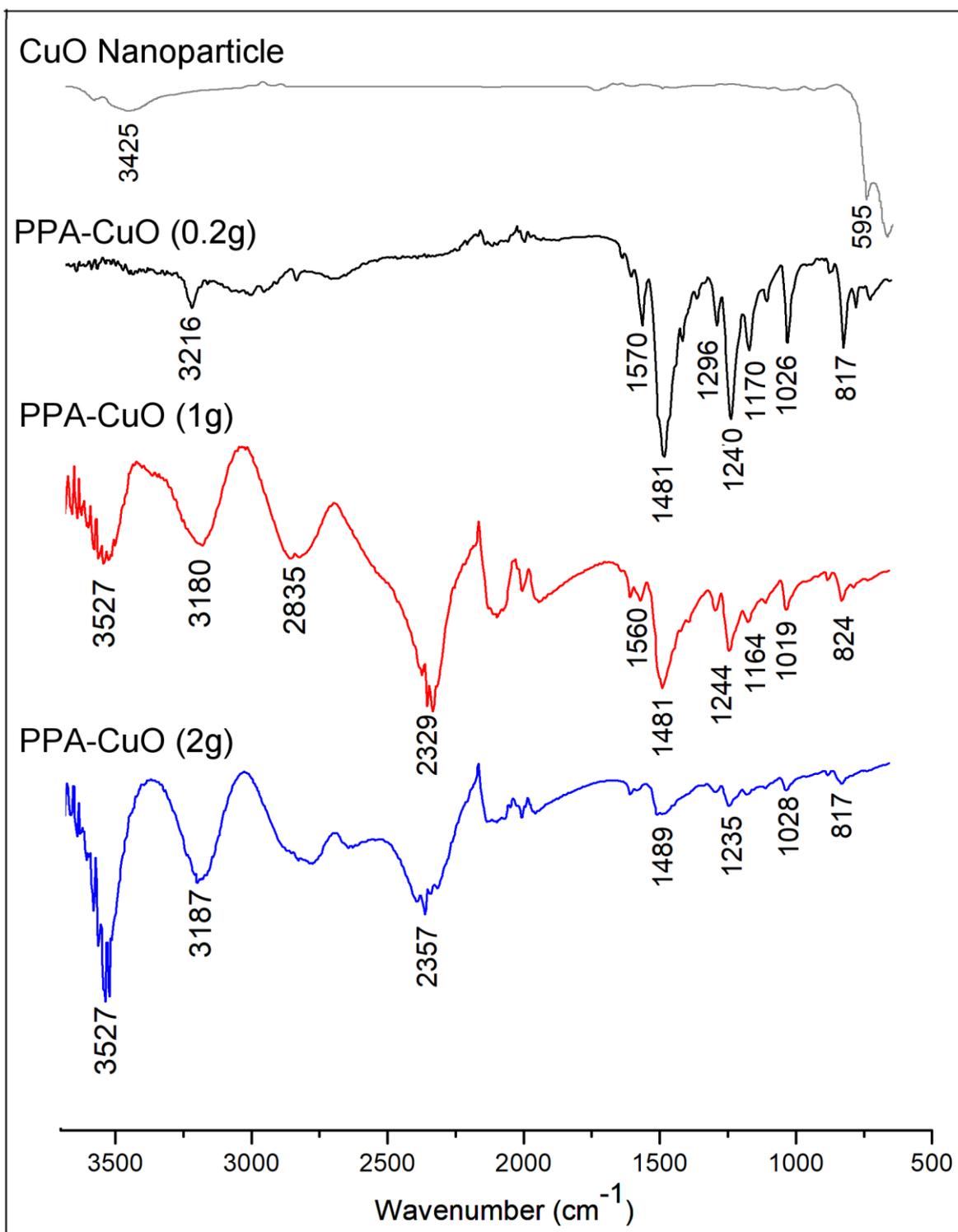


Figure V.6: Spectres FT-IR de CuO, de PPA pur et des nanocomposites PPA/ CuO avec différentes quantités de CuO (0.2 g, 1g et 2 g).

Tableau V.5: Principales bandes d'absorption

CuO	Nombre d'onde cm ⁻¹			Attribution
	PPA/ CuO (0.2g)	PPA/ CuO (1g)	PPA/ CuO (2g)	
-	3216	3180	3187	> Vibration d'allongement de liaison N-H
-	1570	1560	1570	Vibration d'élongation dans les cycles quinoïde
-	1481	1481	1481	Vibration d'élongation dans les cycles benzoides
-	1379	1377	1337	Vibration de déformation angulaire de la liaison C-C
	1100	1120	1115	Vibration de déformation angulaire de la liaison C-N-C
-	1296	1296	1301	Vibration de déformation angulaire de la liaison C-N
-	1240	1244	1235	Bande de déformation de la liaison C-H dans de plan
-	1026	1019	1028	Vibration de déformation angulaire de la liaison C-O-C
-	799	823	799	Bande de déformation de liaison C-H en dehors du plan
595	600	553	538	l'étirement de la liaison Cu-O
3425	-	3527	3527	l'étirement de la liaison Cu-O le long de la direction

V.3.1.3. Analyses UV-VIS

Les spectres UV-visible des nanocomposites PPA-CuO sont illustrés dans la figure suivante.

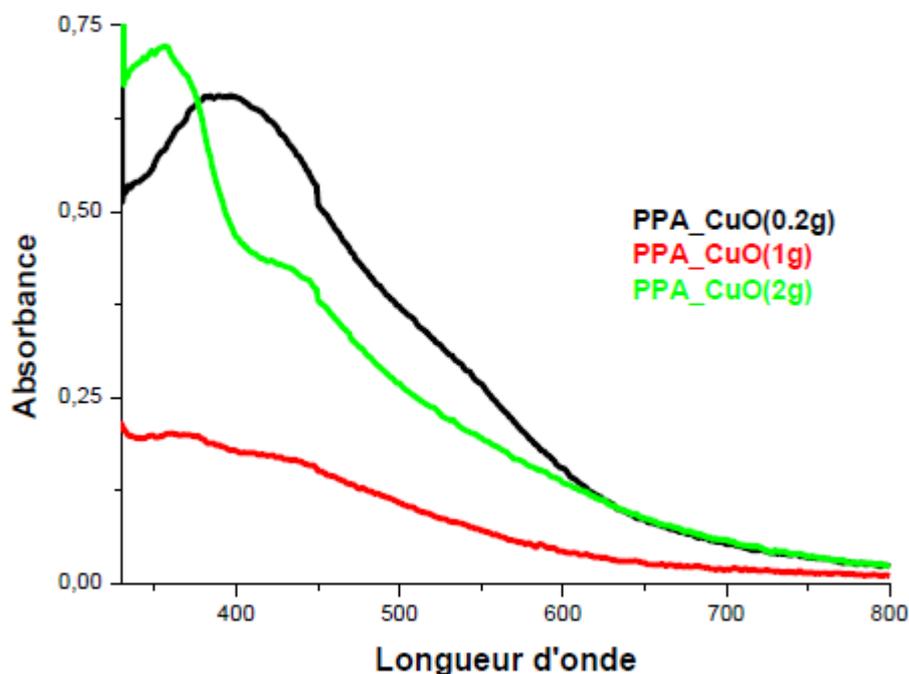


Figure V.7 Spectres UV-visible des nanocomposites PPA/ CuO avec différentes quantités de CuO (0.2 g, 1g et 2 g).

Les transitions $\pi-\pi^*$ et polaron- π sont présentés dans ces spectres sous forme de deux pics situés dans des positions différentes. Le tableau ci-après montre ces pics et leurs positions.

Tableau V.6. Les bandes caractéristiques des nanocomposites PPA/ CuO avec différentes quantités de CuO (0.2 g, 1g et 2 g).

Nanocomposite	La position des pics	
	Pic correspond à la transition $\pi-\pi^*$	Pic correspond à la transition $n-\pi^*$
PPA-CuO (0.2g)	400	550
PPA-CuO (1g)	390	450
PPA-CuO (2g)	360	470

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

V.3.2.3. Propriétés électrochimiques

La figure V.8 montre les spectres de voltammogramme cyclique de ces échantillons.

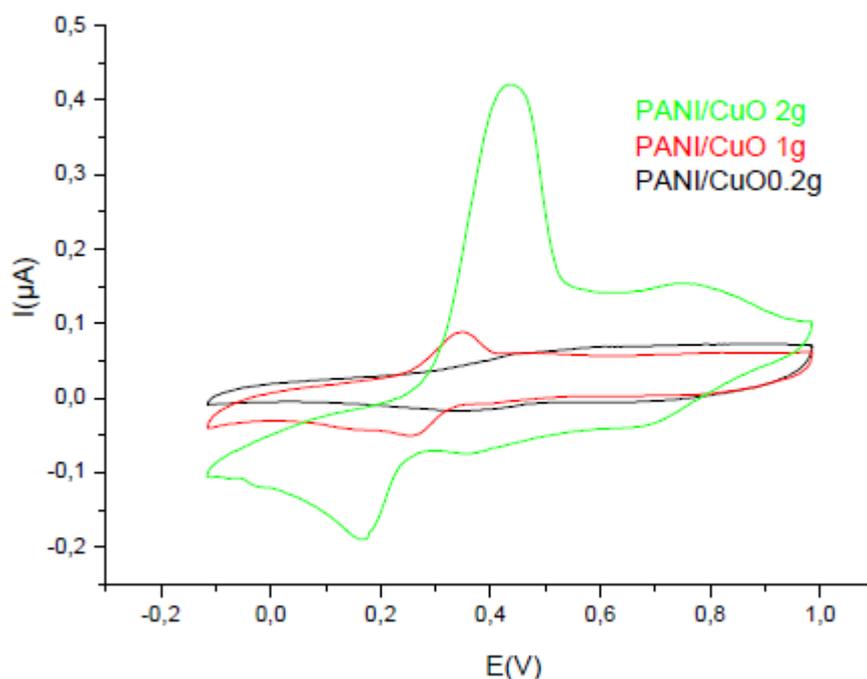


Figure V.8 : Réponses électrochimiques des nanocomposites PPA/ CuO avec différentes quantités de CuO (1g, 1.5g et 2g).

Les réponses électrochimiques de ces composites sont illustrées dans le tableau V.8.

Produit	E_{ox1}	E_{red1}	ΔE_{p1}	E_{ox2}	E_{red2}	ΔE_{p2}
PPA/ CuO (0.2g)	0,40	0,36	0,04	0,75	0,70	0,05
PPA / CuO (1g)	0,39	0,36	0,03	0,76	0,72	0,04
PPA / CuO (2g)	0,38	0,35	0,03	0,76	0,68	0,08

Tableau V.7 : Attribution du principal potentiel Ox/Red de la voltamétrie cyclique des nanocomposites PPA/ CuO avec différentes quantités de CuO (0.2g, 1g et 2g).

Cette étude nous permet de constater que les structures synthétisées sont électroactives.

V.3.3. Caractérisation des nanocomposites à base de (ANI coPA)

V.3.3.1. Détermination du rendement massique

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

Produits	Rendement (%)
Co (ani-PA)/ CuO (0.2g)	80,66
Co (ani-PA) / CuO (1g)	64
Co (ani-PA) / CuO (2g)	75,20

Tableau V.8. Rendement des réactions pour la synthèse des nanocomposites à base de copoly (aniline –para anisidine) avec différentes quantités de CuO .

V.3.3.2 Caractérisation par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X des nanocomposites obtenus par la synthèse copolymère (ANI-PPA) pur et des Nanocomposites à base de (ANI co PA) avec différentes quantités de CuO (0.2 g, 1g et 2 g), a permis d'obtenir les spectres qui sont présentés dans la figure ci-dessous.

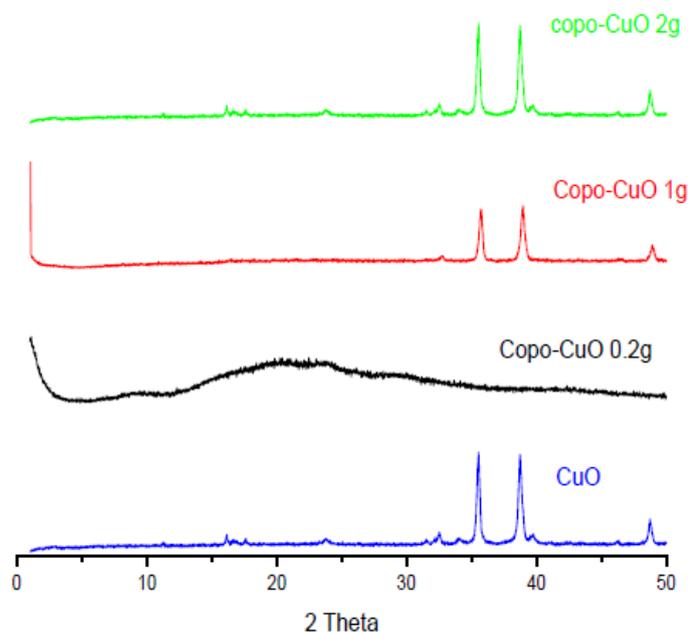


Figure V.9: Spectres DRX de CuO, de copolymère (ANI-PPA) pur et des Nanocomposites à base de (ANI co PA) avec différentes quantités de CuO (0.2 g, 1g et 2 g).

Pour les modèles DRX des nanocomposites polymère/CuO on observe l'apparition de tous les pics de CuO avec un enregistrement d'une légère hausse de l'intensité des pics caractéristiques dans le modèle de poly (Ani-co-P-ANI) (2g) Cela confirme que les nanoparticules de CuO ont conservé leur structure, même si elles sont dispersées dans la

matrice pendant la réaction de la polymérisation. La comparaison des sommets des pics caractéristique à l'anatase dans ces échantillons, n'implique qu'une couche fine de polymère entourant le CuO [11]. Tous les spectres DRX des nanocomposites sont constitués de raies fines qui proviennent des zones ordonnées du matériau, le profil des pics confirme que les nanocomposites (polymère/ CuO) présentent une meilleure cristallinité. De ce qui précède, on peut constater que les particules de polymères sont bien dispersés dans les composites.

V.3.2.3. Caractérisations par Spectroscopie IR

La figure V.10 présente les principales bandes d'absorption apparaissent dans les spectres FT-IR des Nanocomposites à base de (ANI co PA) avec différentes quantités de CuO (0.2 g, 1g et 2 g).

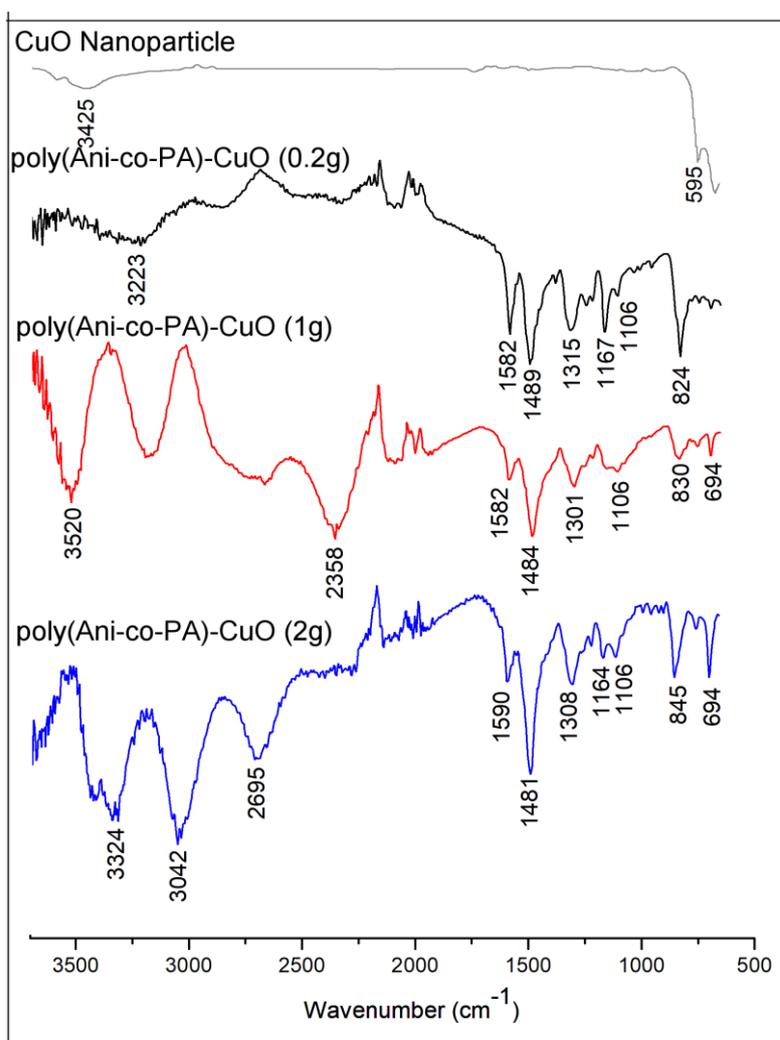


Figure V.10 : Spectres FT-IR de CuO et des Nanocomposites à base de poly(ANI co PA) avec différentes quantités de CuO (0.2 g, 1g et 2 g).

Les bandes caractéristiques de tous de tous les nanocomposites poly (ANI co PA) avec différents pourcentage de CuO ont été données comme suit:

- Un pic situé à 824 cm^{-1} caractérise la bande de vibration de liaison C-H en dehors du plan.
- une bande faible étroite située à 1019 cm^{-1} correspond à la bande de vibration de liaison C-O-C.
- Un pic situé à 1106 cm^{-1} correspond à la bande de vibration de liaison C-N-C [40].
- Un décalage remarquable est observé sur les bandes qui sont associés à l'élongation dans les cycles aromatiques, le signal d'élongation dans les cycles benzoides et le signal d'élongation dans les cycles quinoïdes sont observés vers 1439 cm^{-1} et 1610 cm^{-1} , ce dernier est moins intense que celui situé à 1439 cm^{-1} , ce qui indique que les unités benzoïde sont majoritaire dans le nanocomposite [38, 39].
- La bande de vibration d'élongation de liaison N-H est observée à 3329 cm^{-1} .
- les bandes correspondent au mode de vibration de C=C et N-H, ont décalés vers des nombres d'onde plus bas.
- la bande de vibration de C-N (1297 cm^{-1}) a déplacé vers un nombre d'onde plus élevées.
- Pour une masse de 2g de CuO le pic correspond à la vibration de la liaison C-H dans le plan (mode de $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$, $\text{Q}=\text{N}^+\text{H}-\text{B}$ et $\text{B}-\text{N}^+\text{H}-\text{B}$), qui est formé au cours de la protonation [41] décalé vers les longueurs d'ondes inférieures. Ces changements suggèrent que les bandes C-H et C-N est devenu plus forte, mais le groupe C=C et N-H sont devenues plus faible.
- Ce déplacement des bandes qui a été observé peut être attribué à la formation des liaisons hydrogène entre le CuO et le groupe N-H de

polymère sur la surface de CuO qui influencent les densités d'électrons de la chaîne polymère.

- Les pics situés à 694cm^{-1} avec différentes intensités correspondent aux poly(ANI co PA) (0.2g), poly(ANI co PA) (1g) et le poly(ANI co PA) (2g) respectivement qu'ils sont résultés au déplacement de la bande caractéristique de la liaison métallique CuO indiquent que les nanoparticules de CuO ont été enveloppés par le polymère.

V.1.2.4. Analyse par spectroscopie UV-visible

La figure V.11 présente Les spectres d'absorption UV-vis des nanocomposites à base de (ANI co PA) avec différentes quantités de CuO (0.2g, 1g et 2g)..

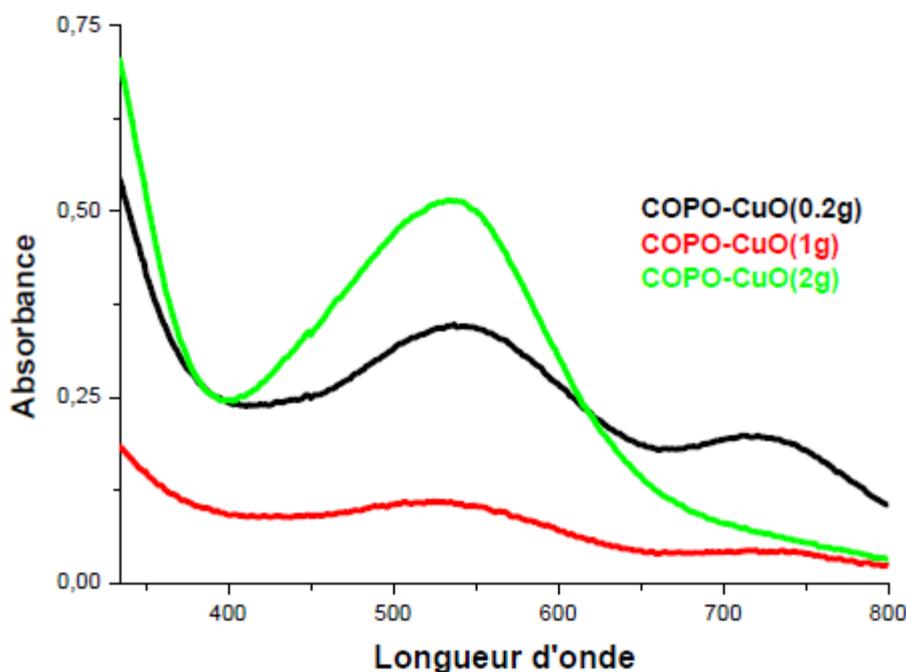


Figure V.11. Spectres UV-vis des nanocomposites à base de (ANI co PA) avec différentes quantités de CuO (0.2g, 1g et 2g).

Dans les trois nanocomposites, les spectres UV-vis montrent la présence des deux pics à des longueurs d'ondes approximativement à 340 et 560 nm. Cependant les différences sont observées dans l'intensité ainsi que dans la position des pics.

Le premier pic est assigné à la transition $\pi-\pi^*$ qui correspond à la bande de gap et la deuxième bande d'absorption large correspond au polaron $n-\pi^*$. La bande excitée ou dite la bande de transfert des charges due à l'excitation des cycles benzoïde aux cycles quinoïde [22, 23]. Ces pics sont reliés à la transition électronique de la bande de valence à la bande anti-liante (le cas polaron) et de la bande de valence à la bande bipolaron respectivement). Par conséquent, ces nanocomposites (Polymère/CuO) peuvent être excités pour produire plus de paires électron-trou sous un éclairage en lumière visible, ce qui devrait augmenter la photocatalytique.

V.3.3.5. Propriétés électrochimique

Afin de mettre en évidence l'influence des nanoparticules de CuO sur le transfert de charge dans les films de polymères, une étude par voltammétrie cyclique est effectuée sur des films de copolymère (ANI-PA) pur et des nanocomposites à base de (ANI coPA) avec différentes quantités de CuO (0.2g, 1g et 2g), les spectres obtenus sont illustrés dans la figure V.12.

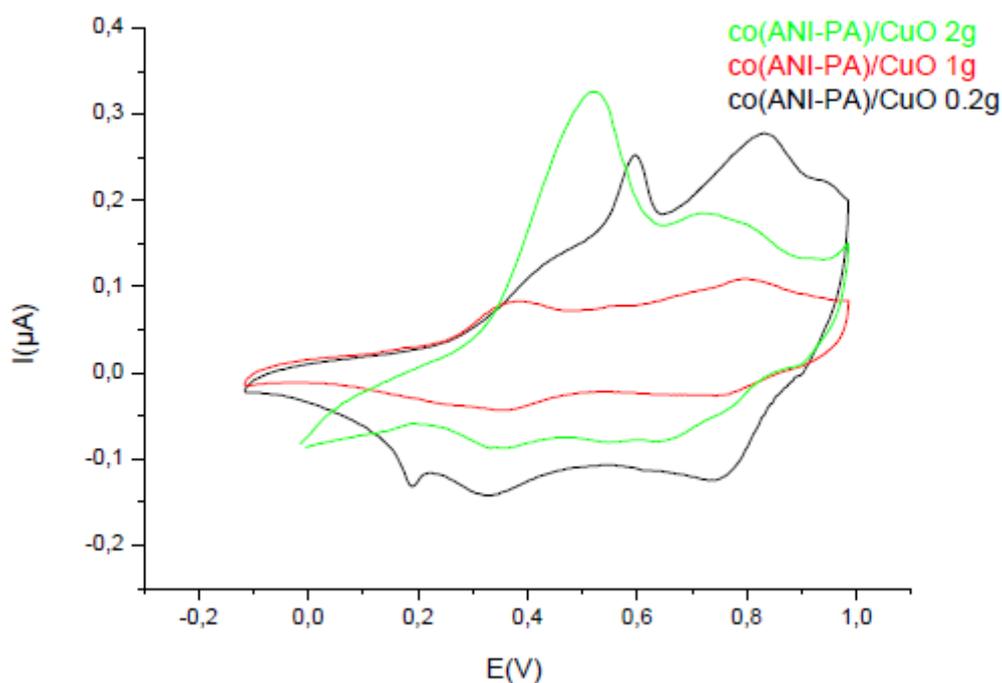


Figure V.12 : Réponses électrochimiques des nanocomposites à base de (ANI coPA) avec différentes quantités de CuO (0.2g, 1g et 2g).

Les réponses électrochimiques de ces composites sont illustrées dans le tableau V.10.

Produit	E _{ox1}	E _{red1}	ΔE _{p1}	E _{ox2}	E _{red2}	ΔE _{p2}
Co(ANI-PA)/CuO (0.2g)	0,40	0,36	0,04	0,75	0,70	0,05
Co (ANI-PA) / CuO (1g)	0,39	0,36	0,03	0,76	0,72	0,04
Co(ANI-PA) / CuO (2g)	0,38	0,35	0,03	0,76	0,68	0,08

Tableau V.9. : Attribution du principal potentiel Ox/Red de la voltamétrie cyclique des nanocomposites à base de (ANI coPA) avec différentes quantités de CuO (1g, 1.5g et 2g).

Les voltammogrammes cycliques de nos échantillons dans une solution de HClO₄ (1M) à une vitesse de balayage de 50 mV/s ont été obtenus. Ces voltammogrammes sont montrés sur la Figure V.7 qui représente une paire bien défini d'oxydo-réduction (redox) pics pour le Co (ANI-PA)/CuO (0.2g) à 50 mV / s, le premier processus est observé à 0,55/0,35 V et Le deuxième est apparu à 0,63 / 0,48 V, la différence entre les valeurs de potentiel anodique et cathodique était ΔE = 0,2 V pour le premier processus et 0,15 V pour le deuxième.

Ce système réversible correspond au dopage p du polymère (oxydé) représenté par la vague d'oxydation et au dédopage du polymère (réduit) représenté par la vague de réduction.

V.4. Conclusion

Les nanocomposites hybrides de polymère /CuO dopé par (HCl-CuCl) ont été successivement préparé par un procédé de polymérisation chimique in situ.

Des études structurales (DRX), il est révélé que les intensités des pics de CuO dans les nanocomposites polymère-CuO augmentent avec l'ajout de ce dernier, ce qui suggère que les NP CuO sont bien dispersé dans la matrice nanocomposite.

A partir des spectres FTIR, il est a révélé que les pics d'absorption caractéristiques de PANI déplacé d'une quantité significative dans nanocomposite PANI/CuO, qui indiquent les différentes interactions interfaciales entre les NP CuO et la matrice PANi.

L'UV-vis les spectres montrent que la bande interdite des nanocomposites PANi-CuO augmente avec l'augmentation de nanoparticule CuO indiquant l'interaction entre PANi et CuO NPs.

La réponse électrochimique analysée par la Voltamétrie cyclique donne l'observation que la polymérisation dans le CuO produit des polymères électroactifs dont les propriétés électrochimiques des nanocomposites à base d'aniline sont meilleures que celles à base de para-anisidine. Ceci peut être attribué à la différence de la longueur de la chaîne de polymère. Les procédés d'oxydoréduction observées indiquent qu'une bonne réponse électrochimique a été observée pour les nanocomposites PANI / CuO qui contient une masse de nanoparticule (CuO) 2 g.

Références bibliographiques

- [1] Y.F. Lim, J.J. Choi, T. Hanrath, *J. Nanomater* 2012 (2012) 6.
- [2] B. Balamurugan, B.R. Mehta, *Thin. Solid. Films* 396 (2001) 90.
- [3] J. Ghijsen, L.H. Tjeng, J.V. Elp, H. Eskes, J. Westerink, G.A. Sawatzky, M.T. Czyzyk, *Phys. Rev. B.* 38 (1998) 11322.
- [4] B.T. Raut, M.A. Chougule, R.C. Pawar, C.S. Lee, V.B. Patil, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 23 (2012) 2104.
- [5] L. Zhang, W. Lu, Y. Feng, J. Ni, Y. Lu, X. Shang, *Acta. Phys. Chim. Sin.* 24 (2008) 2257.
- [6] J. Huang, R.B. Kaner, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 851.
- [7] X. Zhang, W.J. Goux, S.K. Manohar, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 4502.
- [8] M. Matsuguchi, J. Io, G. Sugiyama, Y. Sakai, *Synth. Met.* 15 (2002) 128.
- [9] A. Riul Jr, A.M. Gallardo Soto, S.V. Mello, S. Bone, D.M. Taylor, L.H.C. Mattoso, *Synth. Met.* 132 (2003) 109.
- [10] M.M. Rahman Khan, Y.K. Wee, W.A. Kamil Mahmood, *Synth. Met* 162 (2012) 1065.
- [11] S. Yunfen, Z. Yang, X. Ying, *Energy. Procedia* 17 (2012) 1550.
- [12] X. Wang, G. Chen, J. Zhang, *Catal. Commun* 31 (2013) 57.
- [13] Z.X. Xu, V.A.L. Roy, P. Stallinga, M. Muccini, S. Toffanin, H.F. Xiang, C.M. Che, *Appl. Phys. Lett* 90 (2007) 223509.
- [14] A. Gok and S. Sen, *J. App. Poly. Sci.* 102 (2006) 935.
- [15] X. Lu, W. Zhang, C. Wang, T. Wen, and Y. Wei, *Prog. Poly. Sci.* 36 (2011) 671.
- [16] A. Liu, L. H. Bac, J.-C. Kim, and L. Liu, *J. Nano. Sci. Nano. Techn.* 12 (2012) 6031.
- [17] M. Yari and S. Sedaghat, *J. Phys. Theo. Chem.* 5 (2009) 189.

- [16] U. S. Waware and S. S. Umare, *Reac.Func.Polym.* 65 (2005) 343.
- [17] B. I. Nandapure, S. B. Kondawar, M. Y. Salunkhe, and A. I. Nandapure, *Advan.Mate.Lett.* 4 (2013) 134.
- [18] B. I. Nandapure, S. B. Kondawar, and A. I. Nandapure, in *Proceedings of International Conference on Benchmarks in Engineering Science and Technology (ICBEST '12)*, 2012.
- [19] D. K. Bandgar, G. D. Khuspe, R. C. Pawar, C. S. Lee, V. B. Patil, *Appl Nanosci* 4 (2014) 27.
- [20] Y. Haba, E. Segal, M. Narkis, G.I. Titelman, A. Siegmann, *Synth.Met* 106 (1999) 59.
- [21] J. Stejskal, *Pure. Appl. Chem* 74 (2002) 857.
- [22] G.D. Khuspe, D.K. Bandgar, S. Sen, V.B. Patil, *Synth. Met* 162 (2012) 1822.
- [23] D. Jundale, S. Pawar, M. Chougule, P. Godse, S. Patil, B. Raut, S. Sen, V. Patil, *J. Sens. Technol.* 1 (2011) 36.
- [24] D.M. Jundale, P.B. Joshi, S. Sen, V.B. Patil, *J. Mater. Sci. Mater. Electron* 23 (2012) 1492.
- [25] A.S. Lanje, S.J. Sharma, R.B. Pode, R.S. Ningthoujam, *Adv. Appl. Sci. Res* 1 (2010) 36.
- [26] K.H. Lee, H.Y. Kim, Y.M. La, D.R. Lee, N.H. Sung, *J. Polym. Sci. Part B: Polym Phys* 40 (2002) 2259.
- [27] Y.G. Han, T. Kusunose, T. Sekino, *Synth. Met* 159 (2009) 123.
- [28] R.M. Silverstein, F.X. Webster, *Spectrometric identification of organic compounds* (John Wiley & Sons Inc., New York, 1998)
- [29] G. D. Khuspe, S. T. Navale, D. K. Bandgar, R. D. Sakhare, M. A. Chougule, B. Patil, *Elect.Mate.Lett.* 10 (2014) 191.

- [30] I. Toumi, A. Benyoucef, A. Yahiaoui, C. Quijada, E. Morallon, *J. Alloy. Compd.* 551(2013) 212.
- [31] C. Barbero, J.J. Silber, L. Seren, *J. Elec.Analy.Chem.* 263 (1989) 333.
- [32] J. Tang, X. Jing, B. Wang, F. Wang, *Synt.Meta.* 24 (1988) 231.
- [33] Z. Ping, H. Neugebauer, A. Neckel. *Electrochimica. Acta.* 41 (1996) 767.
- [34] T. Jeevananda, S. Seetharamu, S. Saravanan, L. D'Souza, *Synt.Meta.* 140 (2004) 247.
- [35] R. Murugesan, E. Subramanian. *Mate. Chem.Phys.* 80 (2003) 731.
- [36] S.G. Pawar, S.L. Patil, M.A. Chougule, B.T. Raut, S. Sen, V.B.Patil, *IEEE Sens J* 11 (2011) 3417.
- [37] S. Ivanov, P. Mokreva, V. Tsakova, L. Terlemezyan, *Thin Solid Films* 441 (2003) 44.
- [38] V. K. Milind, K. A. Kasi. V. R. Marimuthu, U. P. Mulik, *J. Mate. Sci: Materials in Electronics.* 15 (2004) 781.
- [39] J. Anand, S. Palaniappan, D. Sathyanarayana. « Handbook of organic conductive molecules and polymers. Vol 2 (1997) pp 574 Edited by H. S. Nalwa.
- [40] Jayakanna, M., Anilkumar, P., Sanju, A. *Europ.polym.J* 42 (2006) 2623.
- [41] S.G. Pawar, S.L. Patil, M.A. Chougule, A.T. Mane, D.M. Jundale, V.B. Patil, *Int. J. Polym. Mater.* 59 (2010) 777.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail est consacré à l'étude des relations structures-propriétés de polymères nanocomposites.

Nous avons utilisé la polymérisation in situ de chacun de ces monomères (Aniline, para-anisidine) dans trois types de charges (ZnO, Al₂O₃ et CuO) et nous avons varié plusieurs paramètres comme la nature de la matrice, du dopant, de nanoparticule et la quantité de ce dernier.

D'après les résultats obtenus, tous les échantillons préparés ont confirmé qu'une forte interaction entre les nanoparticules et le polymère.

Les analyses DRX montrent que l'utilisation du dopant (HCl-ZnCl₂) dans la préparation des nanocomposites qui sont à base d'aniline a permis d'obtenir des nanocomposites de structure cristalline.

Les résultats des analyses FT-IR indiquent la forte interaction entre ces polymères et les charges.

La micrographie TEM montre clairement la dispersion des nanoparticules dans la matrice polymère.

Pour explorer plus d'avantages de ces nanocomposites pour des applications réelles, nous avons étudié les propriétés électrochimiques de ces échantillons d'électrodes.

La réponse électrochimique analysée par la voltamétrie cyclique, donne l'observation que la polymérisation dans le ZnO produit des polymères électroactifs et elle montre que l'électroactivité de ces polymères va accroître avec l'utilisation du dopant (HCl-ZnCl₂).

En raison de ces propriétés, le nanocomposite de PANI / ZnO (dopé par HCl-ZnCl₂) peut trouver une application dans les fréquences micro-ondes en tant que matériaux absorbants et protecteurs.

Les analyses DRX, XPS, UV-Visible et FT-IR montrent une forte interaction entre le polymère et l' Al_2O_3 et confirment la présence des nanoparticules d' Al_2O_3 et du polymère dans les produits obtenus, Les analyses DRX montrent la structure cristalline des nanocomposites (polymère/ Al_2O_3) et Les bandes d'absorption des polymères purs confirment la polymérisation.

La microscopie TEM a confirmé les résultats des DRX et l'incorporation des nanoparticules d' Al_2O_3 dans la matrice polymère obtenu.

La réponse électrochimique analysée par la Voltamètre cyclique donne l'observation que la polymérisation dans l' Al_2O_3 produit des polymères électroactifs dont les propriétés électrochimiques des nanocomposites à base d'aniline sont meilleures que celles à base de para-anisidine. Ceci peut être attribué à la différence de la longueur de la chaîne de polymère. Les procédés d'oxydoréduction observées indiquent qu'une bonne réponse électrochimique a été observée pour les nanocomposites PANI / Al_2O_3 qui contient une masse de nanoparticule (Al_2O_3) 2 g.

D'après les diffractogrammes RX nous avons obtenu des nanocomposites (PANI et /ou PPA/ Al_2O_3) avec différentes structures selon la quantité d' Al_2O_3 utilisé.

La réponse électrochimique analysée par la voltamétrie cyclique, donne l'observation que la polymérisation dans l'oxyde de cuivre dopé par (HCl-CuCl) produit des polymères électroactifs.

Dans point de vue perspectives générales de ces travaux, nous avons synthétisé de nouvelles structures composites (polymère/oxyde métallique) qui sont potentiellement applicables à d'autres polymères ce qui générer une très grande diversité moléculaire avec des propriétés améliorés. Ces résultats laissent entrevoir la possibilité d'étendre le champ d'application dans plusieurs domaines (les batteries organiques rechargeables, les transistors, les capteurs biologiques, chimiques et environnementaux...).