

Université MUSTAPHA Stambouli

Mascara



جامعة مصطفى أسطبولي

معسكر

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Eau

THESE de DOCTORAT de 3^{ème} cycle

Spécialité : Chimie

Option : Environnement et Développement Durable

Intitulée

Modification et activation de surface des nanoparticules par un polymère conducteur à base de composé hétérocycliques aromatiques pour la réalisation de nanocomposites multifonctionnels

Présentée par : YAMANI Khadidja

Le 16/04/2019

Devant le jury :

Président	Mr. BOUCHEKARA Mohamed	Professeur	Université M. S. de Mascara
Examineur	Mr. BOUSALEM Smain	Professeur	Centre Universitaire d'Ain Temouchent
Examineur	Mr. BENSMAN Ahmed Soufian	Professeur	Ecole Supérieure des Sciences Appliquées
Examineur	Mr. YAHIAOUI Ahmed	Professeur	Université M. S. de Mascara
Encadreur	Mr. BENYOUCEF Abdelghani	Professeur	Université M. S. de Mascara

Année Universitaire : 2018-2019

*A ma mère,
A mon père,
A toute ma famille,
A mes amis,
A tous ceux que j'aime,*

Avec toute ma reconnaissance et tout mon amour

REMERCIEMENTS

Remercions Dieu le tout puissant de m'avoir donné persévérance et volonté pour mener à bien ce travail de thèse.

Le travail décrit dans cette thèse s'est déroulé au sein du laboratoire Laboratoire de Génie des Procédés et Chimie des Solutions, Université de Mustapha Stambouli Mascara, sous la direction du professeur BENYOUCEF Abdelghani à qui je témoigne ma sincère reconnaissance pour m'avoir initié sur ce sujet et l'aide précieuse qu'il m'a apporté. Sa rigueur scientifique et sa disponibilité ainsi que ses qualités humaines n'ont cessé de me motiver pour l'accomplissement de ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur BOUCHEKARA Mohamed, Professeur à l'Université M.S de Mascara, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à exprimer ma plus vive reconnaissance à Monsieur, BOUSALEM Smain Professeur au Centre Universitaire d'Ain Temouchent d'avoir accepté de juger ce travail et de participer à ce jury.

Mes vifs remerciements à Monsieur BENOSMAN Ahmed Soufian M.C.A à l'école Supérieur des Sciences Appliquées de Tlemcen, et Monsieur YAHIAOUI Ahmed Professeur à l'Université M.S de Mascara, pour l'intérêt qu'ils ont portés à ce travail et l'honneur qu'ils m'ont fait par leur participation au jury.

C'est avec beaucoup de reconnaissance que je remercie également madame CHOULI Faiza Maître de conférence B à l'université de Mustapha Stambouli de Mascara pour leur aide et d'avoir partagé son savoir-faire et ses connaissances.

Un grand remerciement à l'ensemble des chercheurs doctorants de l'équipe du laboratoire de Génie des Procédés et Chimie des Solutions pour toutes les innombrables discussions fructueuses qui m'ont toujours aidé à progresser dans mon travail, je citerai spécialement ; Samia DAIKH.

Un énorme merci à toute ma famille, à mes chers parents pour être si formidables, ainsi qu'à mes sœurs Faiza, Mounia et hayet et A mon frère Abdelkader Sans leur soutien et leur encouragement à tout instant, je n'aurais jamais pu atteindre.

J'ai eu de la chance avoir des amis qui font partie de ma seconde famille, je remercie : GUADIRI Amine qui m'a toujours soutenue , ma très chère copine LOURGUI Lamia pour son amour, et son aide de chaque instant, SOHBI Hafida et AZZOUZ Rafika merci de me motiver lorsque j'en ai besoin .

Enfin je remercie toutes personnes qui ont de près ou de loin contribué à ce résultat.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 Importantes événements marquant l'histoire des polymères conducteurs	7
Tableau I.2 Applications potentielles des polymères intrinsèquement conducteurs...	21
Tableau I.3 Identification de la substance (N-méthylpyrrole).....	28
Tableau I.4 Propriétés physico-chimique de N-méthylpyrrole.....	28
Tableau I.5 Caractéristiques des éléments d'oxygène et de Zinc.....	35
Tableau I.6 Propriétés de l'oxyde de zinc.....	39
Tableau I.7 Caractéristiques des éléments d'oxygène et de Zirconium.....	47
Tableau I.8 Caractéristiques structurales des variétés allotropiques les plus courantes du dioxyde de Zirconium.....	49
Tableau II.1 Les Produits utilisés.....	77
Tableau II.2 Les molumes des monomères utilisés pour l'homopolymérisation.....	79
Tableau II.3 Les volumes des monomères utilisés pour la copolymérisation.....	79
Tableau III.1 Conditions des réactions pour les synthèses des composites polymères /ZrO ₂	105
Tableau III.2 Rendement des réactions pour la synthèse des composites à base (Py et / ou mPy)/ZrO ₂	106
Tableau III.3 Pics IR de (A) ZrO ₂ fonctionnalisé par HCl, (B) PPy-ZrO ₂ , (C) poly (Py- co-mPy) -ZrO ₂ et (D) PmPy-ZrO ₂	108
Tableau III.4 Valeurs de conductivité électrique (S.cm ⁻¹) des polymères purs et des nanocomposites polymères-ZrO ₂	111
Tableau III.5 Résultats de l'énergie de liaison XPS (eV) pour les nanocomposites : (A) PPy-ZrO ₂ , (B) poly (Py-co-mPy) -ZrO ₂ et (C) PmPy-ZrO ₂	118

Tableau III.6 Compositions atomiques élémentaires des nanocomposites : (A) PPy/ZrO ₂ , (B) poly (Py-co-mPy)/ZrO ₂ et (C) PmPy/ZrO ₂	121
Tableau IV.1 Conditions des réactions pour les synthèses des composites polymère / SiO ₂	133
Tableau IV.2 Rendement des réactions pour la synthèse des composites à base Pyrrole avec le SiO ₂	134
Tableau IV.3 Pics IR des nanocomposés SiO ₂ , poly (Pyrrole) et poly (Pyrrole) / SiO ₂ pour différentes quantités de SiO ₂ (0,5g, 1,5g et 2g).....	136
Tableau IV.4 Rendement des réactions pour la synthèse des nanocomposites à base de methylpyrrole avec différentes quantité de SiO ₂	143
Tableau IV.5 Rendement des réactions pour la synthèse des nanocomposites à base Pyrrole et methylpyrrole avec différentes quantité de SiO ₂	150
Tableau V.1 Conditions des réactions pour les synthèses des nanocomposites polymère/ ZnO.....	164
Tableau V.2 Rendement des réactions pour la synthèse des nanocomposites à methylpyrrole avec différentes quantités de ZnO.....	165
Tableau V.3 Nombre d'onde des modes vibrationnels infrarouge et leurs attributions de ZnO fonctionnalisé par HCl (A) et les nanocomposites Poly (pyrrole)/ ZnO avec différentes quantités de ZnO	167
Tableau V.4 Rendement des réactions pour la synthèse des nanocomposites à base Polymethylpyrrole avec différentes quantité de ZnO.....	172
Tableau V.5 Attribution du principal potentiel Ox/Red de la voltamétrie cyclique des nanocomposites poly(methylpyrrole)/ZnO.....	175
Tableau V.6 Rendement des réactions pour la synthèse des nanocomposites à base Py-co-mPy /ZnO avec 1g et 2g de ZnO.....	177

Tableau V.7 Les pics caractéristiques IR de ZnO(A), poly(Py-co-mPy)/ZnO(1g) (B), poly(Py-co-mPy)/ZnO(2g) (C).....180

Tableau V.8 Réponses électrochimiques des nanocomposites Poly(Py-co-mPy)/ZnO avec différentes quantités de ZnO.....183

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 Prix Nobel de chimie l'an 2000 pour la découverte et le développement des polymères conducteurs.....	8
Figure I.2 Structure des polymères conducteurs intrinsèques les plus utilisés.....	10
Figure I.3 Structures de bandes pour les trois types de matériaux	12
Figure I.4 Echelle de conductivité électronique des matériaux à température ambiante	13
Figure I.5 Niveaux d'énergie des orbitales π dans un polymère conducteur	14
Figure I.6 Dopage protonique de la polyaniline	16
Figure I.7 Formes mesomériques du trans-polyacétylène (a) et de poly (p-phénylène) (b).....	17
Figure I.8 Création d'un soliton suite à la présence de deux domaines de configurations d'alternances différentes (phases a et b).	18
Figure I.9 Création de polaron et de bipolaron lors du dopage du polythiophène.....	19
Figure I.10 Structure de polypyrrole.....	23
Figure I.11 Structure chimique de polypyrrole sous les formes neutre aromatique et de quinoid.....	24
Figure I.12 Structures chimiques de polypyrrole sous les formes oxydées de polaron et de bipolaron	25
Figure I.13 Mécanisme de polymérisation de pyrrole.....	26
Figure I.14 La forme final de polypyrrole à l'état dopé	27
Figure I.15 Différentes nanostructures de ZnO obtenues par différentes méthodes de Déposition.....	30
Figure I.16 Variation de la température de fusion des cristallites d'or en fonction de la taille.....	32

Figure I.17 Comparaison entre la conductivité électrique des matériaux microstructurés et nanostructurés.....	33
Figure I.18 Absorption optique pour différentes tailles de nanocristallites de PbSe	34
Figure I.19 Représentation schématique des différentes structures cristallines du ZnO : cubique (Rocksalt), blende, et hexagonale (Wurtzite).(Les atomes de couleur noire sont les atomes d'oxygène.)	35
Figure I.20 Structure Wurtzite du ZnO montrant la coordination tétraédrique de Zn et O	37
Figure I.21 Motif de base de la silice.....	41
Figure I.22 Représentation plane du réseau de la silice	41
Figure I.23 Quartz α dextrogyre P3221, Quartz β dans le groupe P6422, suivant l'axe C.....	43
Figure I.24 (a) Feuillet servant de base à la structure de la tridymite, (b) Vue en perspective de la structure de la tridymite, Structure ABAB..., B étant le feuillet miroir de A.....	44
Figure I.25 (a) Structure de la cristobalite β , (b) Structure de la cristobalite α	45
Figure I.26 Diagramme représentant les différents domaines d'existence des variétés allotropiques de la zirconne.....	48
Figure I.27 Exemples de matériaux hybrides organiques/inorganiques	53
Figure I.28 Matériaux composites.....	55
Figure I.29 Représentation schématique des différents renforts.....	56
Figure I.30 Structure des trois types de composites.....	58
Figure I.31 Méthode « grafting to ».....	61
Figure I.32 Méthode « grafting from ».....	62

Figure II.1 Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.....	82
Figure II.2 Spectromètre infrarouge à transformé de Fourier Bruker Alpha.....	82
Figure II.3 Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives	84
Figure II.4 Principe de la diffraction des rayons X.....	85
Figure II.5 L'équipement Bruker CCD- Apex.....	86
Figure II.6 Schéma de principe de l'XPS.....	87
Figure II.7 Représentation schématique d'un spectromètre à photoélectrons XPS...	88
Figure II.8 : Schéma de principe d'un spectromètre d'absorption UV- visible double faisceau.....	90
Figure II.9 Spectrophotomètre Hitachi-U 3000.....	91
Figure II.10 a) TG (%) : perte de masse absolue (g)/masse de l'échantillon (g) et b) DTG (%/min) : dérivée du signal TG par rapport au temps.....	92
Figure II.11 Schéma de principe d'ATG.....	93
Figure II.12 La courbe du potentiel en fonction du temps.....	94
Figure II.13 Allure générale de la courbe voltamétrique et ses grandeurs caractéristiques.....	95
Figure II.14 Cellule de mesure.....	99
Figure II.15 Schéma représentatif de la technique 4 points.....	100
Figure III.1 Spectres d'adsorption FT-IR de PPy-ZrO ₂ , de nanocomposites de poly (Py- co-mPy) -ZrO ₂ et de PmPy-ZrO ₂	107
Figure III.2 Schémas de diffraction XRD de nanoparticules de ZrO ₂ , de PPy-ZrO ₂ , de nanocomposites de poly (Py-co-mPy) -ZrO ₂ et de PmPy-ZrO ₂	109

Figure III.3 Voltammogrammes cycliques enregistrés pour une électrode en carbone graphite recouverte de : polymères purs (a) ; nanocomposites Py/ZrO ₂ , PmPy/ZrO ₂ et Poly (Py-co-mPy)/ZrO ₂ (b).....	112
Figure III.4 Spectres UV-vis de PPy-ZrO ₂ , nanocomposites de poly (Py-co-mPy) -ZrO ₂ et de PmPy-ZrO ₂ dissous dans l'eau.....	114
Figure III.5 Analyse thermogravimétrique de : nanoparticules de ZrO ₂ , polymères purs et ces nanocomposites	115
Figure III.6 Sondage (a), des spectres de photoélectrons à rayons X haute résolution (XPS) Zr3d (b), des nanocomposites PPy – ZrO ₂ , poly (Py-co-mPy) –ZrO ₂ et PmPy – ZrO ₂	118
Figure III.7 Les spectres XPS haute résolution N1s (a), Cl2p (b) des nanocomposites PPy/ZrO ₂ , poly (Py-co-mPy)/ZrO ₂ et PmPy/ZrO ₂	120
Figure III.8 Interactions proposées (à partir des résultats XPS) pour justifier la formation des nanocomposites PPy / ZrO ₂	123
Figure III.9 Schéma de préparation de nanocomposites polymère-ZrO ₂	125
Figure IV.1 Spectres d'absorption FT-IR de poly (Pyrrol) / SiO ₂ (avec différentes quantités de SiO ₂ : 0,5g, 1,5g et 2g) et leur nanoparticule SiO ₂	136
Figure IV. 2 Les spectres de diffraction DRX des nanoparticules de SiO ₂ , poly (Pyrrole) et des nanocomposites poly (Pyrrole) / SiO ₂ avec différentes quantités de SiO ₂ : (0,5g, 1.5g et 2g).....	138
Figure IV.3 Analyse thermique (ATG) de poly (Pyrrole) et nanocomposites avec différentes quantités de SiO ₂ : (0.5g, 1.5g et 2g).....	140
Figure IV. 4 Voltammogrammes cycliques enregistrés pour une électrode de carbone en graphite recouverte de : poly (Pyrrole) pur et les trois poly (Pyrrole) / SiO ₂ (avec une différente quantité de SiO ₂ : 0,5g, 1,5g et 2g)	142
Figure IV.5 Spectres FT-IR de PmPy/ SiO ₂ et leur nanoparticule SiO ₂	145

Figure IV.6 Spectres DRX de SiO ₂ et des nanocomposites PmPy/SiO ₂ avec différentes masses de SiO ₂ (0,5g 1g et 1.5g).	146
Figure.IV.7 ATG des nanoparticules SiO ₂ , poly (mPy) et les poly (mPy) / SiO ₂ (différente quantité de SiO ₂ : 0,5g, 1,5g et 2g).....	148
Figure.IV.8. Réponses électrochimiques des nanocomposites PmPy / SiO ₂ (avec une différente quantité de SiO ₂ : 0,5g, 1g et 1,5g).....	149
Figure IV.9 Spectres FT-IR de Poly (Py-co-mPy/ SiO ₂) (avec différentes quantités de SiO ₂ : 0,5g, 1g et 1.5g) et leur nanoparticules SiO ₂	152
Figure IV.10 Spectres DRX de SiO ₂ , des nanocomposites de Poly(Py-co-mPy)/ SiO ₂ avec différentes quantités de SiO ₂	154
Figure IV.11 ATG des nanoparticules SiO ₂ , poly (Py-co-mPy) et les poly (Py-co-mPy) / SiO ₂ différente quantité de SiO ₂	155
Figure IV.12 Réponses électrochimiques des nanocomposites Poly(Py-co-mPy/ SiO ₂) avec différentes quantités de SiO ₂	157
Figure V.1 Les Spectres FT-IR de ZnO des nanocomposites Poly (pyrrole)/ ZnO avec différentes quantités de ZnO.....	166
Figure V.2 Les Spectres DRX de ZnO, et des nanocomposites Poly (Pyrrole)/ ZnO avec différentes quantités de ZnO	168
Figure V.3 Les spectres UV-vis des nanocomposites Poly (Pyrrole)/ ZnO avec différentes quantités de ZnO	169
Figure V.4 Réponses électrochimiques des nanocomposites Poly (Pyrrole)/ ZnO avec différentes quantités de ZnO.....	171
Figure V.5 Spectres FT-IR de ZnO et les nanocomposites poly (mPy)/ ZnO avec différentes quantités de ZnO.....	173

Figure V.6 Spectres DRX de ZnO et les nanocomposites Poly (methlpyrrole)/ZnO avec différentes masses de ZnO	174
Figure V.7 Réponse électrochimique des nanocomposite Poly (methylpyrrole)/ZnO avec différentes quantités de ZnO	175
Figure V.8 Spectres UV-vis des nanocomposites Poly (methylpyrrole)/ZnO avec différentes quantités de ZnO.....	177
Figure V.9 Spectres FT-IR de ZnO, des nanocomposites Poly (Py-co-mPy)/ ZnO avec differents masses de ZnO.....	179
Figure V.10 Les spectres DRX de ZnO fonctionalisé par HCl et les nanocomposites Poly (Py-co-mPy)/ZnO avec différentes quantités de ZnO.....	181
Figure V.11 Réponses électrochimiques des nanocomposites Poly (Py-co-mPy)/ZnO avec différentes masses de ZnO.....	182
Figure V.12 Spectres UV-vis des nanocomposites Poly (Py-co-mPy)/ZnO avec différentes quantités de ZnO.....	183

SOMMAIRE GENERALE

INTRODUCTION GENARALE	1
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	4
CHAPITRE I : ETUDES BIBLIOGRAPHIQUE	
Introduction.....	6
I.1. LES POLYMERES CONDUCTEURS	6
I.1.1. Découvertes des polymères conducteurs.....	6
I.1.2. Les différents types de polymères conducteurs.....	9
I.1.3. Mode de conduction dans les PCI	11
I.1.4. Structure électronique des polymères conducteurs.....	13
I.1.5. Dopage des polymères conducteurs.....	14
I.1.6. Les porteurs de charges.....	17
I.1.7. Synthèse des polymères conducteurs électroniques.....	19
I.1.7.1.Par voie chimique.....	20
I.1.7.2. Par voie électrochimique.....	20
I.1.8. Applications des polymères conducteurs.....	21
I.2. LE PYRROLE	22
I.2.1. Aperçu générale sur le pyrrole et ses propriétés.....	21
I.2.2. Solubilité de polypyrrole.....	23
I.2.3. La synthèse de polypyrrole.....	25
I.3.4. Applications du polypyrrole.....	27
I.3. LE METHYLPYRROLE	27
I.3.1. Identification de la substance (N-méthylpyrrole).....	28
I.3.2. Propriétés physico-chimiques.....	28
I.4. LES NANOPARTICULES (INORGANIQUES)	28

I.4.1. Propriétés structurales et morphologiques.....	29
I.4.2. Propriétés mécaniques.....	30
I.4.3. Propriétés thermiques et thermodynamiques.....	31
I.4.4. Propriétés électriques et électroniques.....	32
I.4.5. Conductivité électrique dans les matériaux nanocrystallins.....	33
I.4.6. Propriétés optiques.....	33
I.5. L'OXYDE DE ZINC	35
I.5.1. Etat de l'art sur l'oxyde de zinc.....	35
I.5.2. Propriétés du ZnO.....	36
I.5.2.1. Propriétés structurales.....	36
I.5.2.2. La morphologie.....	37
I.5.2.3. Les propriétés électriques de ZnO.....	38
I.5.2.4. Les propriétés optiques et luminescences.....	38
I.5.2.5. Les propriétés chimiques et catalytiques.....	38
I.5.3. Applications du ZnO.....	39
I.6. LA SILICE (SiO ₂).....	40
I.6.1 Généralités sur le dioxyde de silicium.....	40
I.6.2. Structure du dioxyde de silicium	40
I.6.3. Le Quartz	42
I.6.3.1. Cristallographie du Quartz	42
I.6.4. La tridymite.....	43
I.6.5. La cristobalite.....	44
I.6.6. Propriétés du dioxyde de silicium.....	45
I.6.6.1. propriétés physiques.....	45
I.6.6.2. propriétés électriques.....	45

I.6.6.3. Les propriétés piézo-électriques	46
I.6.6.4. Les propriétés chimiques	46
I.6.7. Application de nanoparticules de silice (SiO ₂).....	47
I.7. LA ZIRCONE(ZrO ₂).....	47
I.7.1. Etat de l'art sur la zirconne.....	47
I.7.2. Propriétés de ZrO ₂	48
I.7.2.1. Propriétés structural.....	48
I.7.2.2. Propriétés mécaniques	49
I.7.2.3. Propriétés thermiques	50
I.7.2.4. Propriétés électrique.....	50
I.7.2.5. Propriétés de diffusion.....	51
I.7.3. Applications de la zirconne (ZrO ₂).....	51
I.8. LES NANOCOMPOSITE (Nanomatériaux hybrides).....	51
I.8.1. Définitions et généralités.....	51
I.8.2. Les propriétés des matériaux composites	53
I.8.3. Du composite au nanocomposite	55
I.8.4. Classification des renforts.....	56
I.8.4.1. Nanoparticules à une dimension nanométrique : feuillets.....	56
I.8.4.2. Nanoparticules à deux dimensions nanométriques : nanofibres.....	56
I.8.4.3. Nanoparticules à trois dimensions nanométriques.....	57
I.8.5. Les Différents nanocomposites	57
I.8.5.1. Nanocomposites à base de nanotubes de carbone.....	57
I.8.5.2. Nanocomposites à base de nanofeuillets.....	57
I.8.5.3. Nanocomposites à base de nanoparticules sphériques.....	58

I.8.6. Le mélangeage direct.....	59
I.8.7. Le procédé sol-gel.....	59
I.8.8. Le greffage in situ et polymérisation.....	60
I.8.9. Les matériaux nanocomposites à base polymère.....	62
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	63

CHAPITRE II : METHODES & MATERIELS

Introduction	76
II.1. PRODUITS ET MATERIELS.....	77
II.2. Synthèse des nanocomposites.....	78
II.2.1. Synthèse des nanocomposites obtenus par homopolymérisation in situ oxydative	78
II .2.2. Synthèse des composites obtenus par copolymérisation in situ oxydative.....	79
II.3. TECHNIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION UTILISEES.....	79
II.3.1. Techniques de caractérisation structurale.....	79
II.3.1.1. Spectrométrie infrarouge	79
II.3.1.1.1. Principe.....	79
II.3.1.2. Diffraction des RX.....	83
II.3.1. 2.1. Introduction	83
II.3.1.2.1. Principe.....	83
II.3.1.3. La spectroscopie de photoélectron (XPS).....	86
II.3.2. Techniques de caractérisation optique.....	89
II.3.2.1. Spectroscopie U. V-Visible	89
II.3.3. Techniques de caractérisation thermique	92

II.3.3.1. Analyse thermogravimétrique ATG	92
II.3.4. Techniques électrochimiques.....	94
II.3.4.1. La voltamétrie cyclique (V.C).....	94
II.3.4.1.1. Principe de la méthode.....	94
II.3.4.1.2. Montage électrochimique.....	97
II.3.5. Calcul de la conductivité électrique	99
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	102

CHAPITRE III: SYNTHÈSE & CARACTÉRISATION DES NANOCOMPOSTES POLYMERS ZRO₂

Introduction.....	104
III.1. CARACTÉRISATION DES NANOCOMPOSTES POLYMERE/ ZRO ₂	105
III.1.1. Caractérisation des nanocomposites à base de (Py et / ou mPy)/ZrO ₂	105
III.1.1.1. Rendement massique.....	105
III.1.1.2. Caractérisations par Spectroscopie IR.....	106
III.1.1.3. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	108
III.1.1.4. La conductivité électrique.....	110
III.1.1.5. Propriétés électrochimiques.....	111
III.1.1.6. Analyse par spectroscopie UV-visible.....	113
III.1.1.7. Analyse thermique (ATG).....	114
III.1.1.8. Analyse par spectroscopie photoélectronique X (XPS).....	116
III.1.1.10. Mécanisme de formation des nanocomposites (polymère/ZrO ₂).....	124
Conclusion.....	125
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	127

CHAPITRE IV SYNTHÈSE & CARACTÉRISATION DES NANOCOMPOSTES

POLYMERES/SiO₂

Introduction.....	132
IV.1.CARACTÉRISATION DES NANOCOMPOSTES POLYMERES/ SiO ₂	133
IV.1.1. Caractérisation des nanocomposites à base de Pyrrole.....	133
IV.1.1.1. Rendement massique.....	133
IV.1.1.2. Caractérisations par Spectroscopie IR.....	134
IV.1.1.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	137
IV.1.1.4. Analyse thermique (ATG).....	139
IV.1.5. Propriétés électrochimiques.....	141
IV.1.2. Caractérisation des nanocomposites à base de methylpyrrole.....	143
IV.1.2.1. Rendement massique.....	143
IV.1.2.2. Caractérisations par Spectroscopie IR.....	144
IV.1.2.3. Caractérisation par diffraction des rayons X	146
IV.1.2.4. Analyse thermique (ATG).....	147
IV.1.2.5. Propriétés électrochimiques.....	149
IV.1.3. Caractérisation des nanocomposites à base Py et/ou N-mPy	150
IV.1.3.1. Rendement massique.....	150
IV.1.3.2. Caractérisations par Spectroscopie IR.....	151
IV.1.3.3. Caractérisation par diffraction des rayons X	153

IV.1.3.4. Analyse thermique (ATG).....	154
IV.1.3.5. Propriétés électrochimiques	156
Conclusion	158
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	160
CHAPITRE V : SYNTHÈSE & CARACTÉRISATION DES NANOCOMPOSITES POLYMERE/ZnO	
Introduction.....	163
V.1. CARACTÉRISATION DES NANOCOMPOSITES (POLYMERE/ ZnO)....	164
V.1.1. Caractérisation des nanocomposites à base de méthylpyrrole.....	164
V.1.1.1. Rendement massique.....	164
V.1.1.2. Caractérisations par Spectroscopie IR.....	165
V.1.1.3. Caractérisation par diffraction des rayons X	167
V.1.1.4. Analyse par spectroscopie UV-visible.....	169
V.1.1.5. Propriétés électrochimiques.....	170
V.1.2. Caractérisations des nanocomposites à base de N-méthylPyrrole.....	171
V.1.2.1. Rendement massique.....	171
V.1.2.2. Caractérisations par Spectroscopie IR.....	172
V.1.2.3. Caractérisation par diffraction des rayons X	173
V.1.2.4. Propriétés électrochimiques	174
V.1.2.5. Caractérisations par Spectroscopie UV	176

V.1.3. Caractérisations des nanocomposites à Py et N-mPy.....	177
V.1.3.1. Rendement massique.....	177
V.1.3.2. Analyse par Spectroscopie IR.....	178
V.1.3.3. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	180
V.1.3.4. Réponse électrochimique.....	181
V.1.3.5. Analyse par spectroscopie UV-visible.....	183
Conclusion.....	184
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	186
CONCLUSION GENERALE.....	190

INTRODUCTION GENERALE

L'utilisation quotidienne des matériaux polymères dans des secteurs d'activité divers comme l'automobile ou l'emballage nécessite des progrès et innovations permettant d'améliorer les propriétés de ces matériaux et d'augmenter la diversification de leurs champs d'applications. L'incorporation d'agents renforçant dans les polymères conduit à des matériaux dits composites et permet de répondre efficacement aux attentes économiques et pratiques. Le noir de carbone, les fibres de verres ainsi que de nombreuses charges minérales sont devenues aujourd'hui classiques. [1]

A partir des années cinquante, les besoins en nouveaux matériaux ont conduit à élaborer des matériaux associant les propriétés mécaniques des polymères isolants et les propriétés électriques des métaux [2]. Après la découverte d'un nouveau type de polymère dans les années 70 qui a donné lieu en 2000 à l'attribution du prix Nobel de chimie à Alan JHeeger, Alan G MacDiarmid et Hideki Shirakawa pour leurs découverte révolutionnaire, qu'un polymère qui se trouve au premier abord à l'état isolant, pouvait devenir conducteur s'il comportait alternativement des liaisons simples et doubles entre ses atomes de carbone et s'il était dopé par oxydation (suppression d'électrons) ou par réduction (ajout d'électrons). Les "trous" ou électrons supplémentaires peuvent alors se déplacer tout au long de la molécule qui devient ainsi conductrice d'électricité [3-4].

Les polymères conducteurs intrinsèques (PCI) sont une nouvelle classe de matériaux avec un large spectre d'applications technologiques vu leurs excellentes propriétés électriques et optiques. Ils peuvent avoir de fortes conductivités électriques et ces paramètres intrinsèques peuvent être modulés très finement pour les faire passer d'un état isolant à un état conducteur par des processus chimiques. [5]

Parmi ces matériaux, le polypyrrole (PPy) est le premier polymère conducteur commercialisé grâce à sa bonne stabilité à l'air et à la chaleur, ainsi que son

faible coût avec diverses applications potentielles tel que blindage électromagnétique, condensateurs, capteurs, emballage antistatique, revêtement anticorrosion, etc... [6]

Afin d'améliorer les propriétés des polymères conducteurs, ils sont généralement mélangés à d'autres matériaux pour former de nouveaux matériaux composites hybrides organique-inorganique. Ces matériaux peuvent regrouper des (nano)charges inorganiques, métalliques, d'oxyde métallique, sous forme de particules, lamelles, tubes et feuillets, enrobées d'une phase organique (polymère).

L'intérêt de ces nouveaux matériaux composite repose sur une combinaison de propriétés apportées, d'une part, par la matrice polymère (souplesse, facilité de mise en œuvre, ...), et d'autre part, par la charge (dureté, couleur, activité biocide, ...). Pour qu'une charge à l'échelle nanométrique puisse jouer son rôle, il est nécessaire de la disperser finement au sein de la matrice polymère. Cette dispersion est assurée par l'établissement de fortes interactions à l'interface charge/polymère, définies, entre autres, par les propriétés de surface de la charge solide. Pour favoriser ces interactions, des modifications de surface peuvent être réalisées sur la charge solide. (Figure.1) [7]



Figure.1 *Elaboration de nanocomposites oxyde métallique/matrice polymère. [7]*

Cependant, l'incorporation d'oxydes métalliques pourrait améliorer efficacement les propriétés électriques, optiques, mécaniques et diélectriques des polymères conducteurs [8-9]. Il a été rapporté que les nanocharges elles-mêmes pourraient agir comme des jonctions conductrices entre les chaînes de polymère qui ont entraîné une augmentation de la conductivité électrique des nanocomposites [10].

C'est dans cette direction que s'inscrit ce travail de thèse qui a consisté à élaborer des nouveaux matériaux composite par la modification et activation de surface des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO), dioxyde de silicium (SiO₂) et dioxyde de zirconium (ZrO₂) enrobées de polymères et copolymères hétérocyclique aromatique de polypyrrole et methyl-polypyrrole (PPy et / ou PmPy).

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres :

- Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique axée sur les polymères conducteurs, les nanoparticules particulièrement l'oxyde de zinc, dioxyde de zirconium et le dioxyde de silicium et ses propriétés et les nanocomposites.
- Le deuxième chapitre est consacré à la partie expérimentale, décrit les produits utilisés, à savoir la synthèse des nanocomposites étudiés, et les techniques d'analyses utilisées.
- Dans le troisième chapitre, nous entamons la partie expérimental, en spécifiant les caractéristiques optiques, thermique, structurale, électrochimiques et la mesure de la conductivité électrique des nanocomposites polymères/ZrO₂, en mettant l'accent sur le rôle de dioxyde de zirconium sur ces propriétés et nous ferons une comparaison entre les différents nanocomposites synthétisé par différentes matrice.
- Au cours du quatrième, et le cinquième chapitre, nous avons étudié l'effet de la masse de la charge sur les propriétés des nanocomposites synthétisés. nous présenterons successivement la synthèse et la caractérisation des nanocomposites par la polymérisation In-situ de pyrrole et/ou methylpyrrole avec le dioxyde de silicium et l'oxyde de zinc avec différentes masse de renfort.

Nous terminerons ce travail par une conclusion générale dans laquelle nous présentons le bilan des résultats obtenus.

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] A.LOISEAU thèse « Elaboration et caractérisation de Nanocomposites modèles Laponite/Polyoxyde d'éthylène » Université du MAINE 2006.
- [2] Ngoc Nhan HOANG; Thèse: « Réalisation et caractérisation de structure composite Polyaniline-Polyurethane dans le domaine micro-ondes, modélisation et optimisation de blindage électromagnétique multicouche en utilisant un algorithme génétique »; Université Bourdeaux; 2005.
- [3] LIANG Chenghua; Thèse: «Caractérisations électriques de polymères conducteurs intrinsèques Polyaniline / Polyuréthane dans une large gamme de fréquence (DC à 20 GHz) »; Université du Littoral Côte d'Opale; 2010.
- [4] BEN KHALIFA Mohamed; «Etude du transport et ingénierie de bandes dans les diodes organiques électroluminescentes à hétérostructures»; Ecole Centrale de Lyon ; 2004.
- [5] F. ASSASI mémoire de magistère « Synthèse et caractérisation des nanocomposites poly-pyrrole / montmorillonite organomodifiée a stabilité thermique améliorée » Université Mohamed Boudiaf d'Oran .2010
- [6] F.HAMIDOUCHE mémoire « Elaboration et caractérisations des nanocomposites conducteurs a base de PPY (Cl) / Zéolithe HY/ TiO₂ » Université Mhamed Bougara de Boumerdes 2013.
- [7] Van Giang Ngo thèse « Nanoparticules hybrides oxydes métalliques/polymères : synthèse et caractérisation » université du Sud Toulon-Var 2011.
- [8] S.H. Ko, I. Park, H. Pan, C.P. Grigoropoulos, A.P. Pisano, C.K. Luscombe, J.M. Fréchet. Direct Nanoimprinting of Metal Nanoparticles for Nanoscale Electronics Fabrication. Nano Letters. 7 (2007) 1869-1877.
- [9] S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, P. Bangrak, C. Random. Physical and Chemical Properties of Multifunctional ZnO Nanostructures Prepared by Precipitation and Hydrothermal Methods. Ceramics International. 40 (2014) 975- 983.

- [10] A. Choudhury. Polyaniline/Silver Nanocomposites: Dielectric Properties and Ethanol Vapour Sensitivity. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 138 (2009) 318-325

CHAPITRE I :
ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

Ce chapitre expose les matériaux polymères conducteurs par la description de leurs principales propriétés et applications, en focalisant sur l'exemple de polypyrrole (PPy). ainsi les nanoparticules en spécifiant les oxydes métalliques : l'oxyde de zinc (ZnO), dioxyde de zirconium (ZrO_2) et le dioxyde de silicium (SiO_2) et on finit par les nanocomposites : classifications et propriétés.

I.1. LES POLYMERES CONDUCTEURS

Les polymères sont des matériaux composés de (macro) molécules elles-mêmes constituées par la répétition d'unités simples appelées monomères, liées entre elles par des liaisons covalentes. Les polymères possèdent des propriétés mécaniques intéressantes et on en distingue trois types: les thermoplastiques qui deviennent malléables lorsqu'ils sont chauffés ; les thermodurcissables qui durcissent sous l'effet de la chaleur ou par ajout d'un additif ; et les élastomères qui se déforment de manière réversible.

Contrairement aux matériaux conducteurs, la plupart des polymères organiques produits sont d'excellents isolants électriques, ce qui peut quelquefois poser des problèmes notamment lorsqu'ils sont utilisés dans des environnements électriques ou électroniques, conduisant ainsi à la formation d'électricité statique. Ces polymères qui se trouvent donc au premier abord à l'état isolant doivent être rendus conducteurs. [1]

I.1.1. Découverte des polymères conducteurs

Depuis longtemps, les polymères ont été utilisés comme isolants ou diélectriques dans les domaines de l'électricité et de l'électronique [2].

A partir des années 50, des applications spécifiques exigent la conception de nouveaux matériaux associant les propriétés mécaniques des polymères classiques et les propriétés électriques des conducteurs. Ces nouveaux matériaux, constitués de polymères possédant une conductivité électrique importante, sont nommée « polymère conducteur » [3]

Les polymères conducteurs se présentent sous la forme de chaînes polymères qui présentent une conjugaison totale sur chacune d'entre elle. Cette conjugaison leur confère les propriétés communes et induit une structure électronique qui les rapproche des semi-conducteurs. [4]

Tableau I.1 *Importantes événements marquant l'histoire des polymères conducteurs*

[5] [6] [7] [8]

Année	Evènement
1962	Nick Holonyak, un scientifique de General Electric, invente la diode électroluminescente (LED).
1963	Première découverte, par M. Pope montre des phénomènes d'électroluminescences à partir de courants continus. Ses travaux sont la première manifestation de l'électroluminescence par injection dans des matériaux organiques, plus précisément dans des cristaux d'anthracène qui émettent dans le bleu.
1977	Alan Heeger, Alan MacDiarmid et Hideki Shirakawa découvrent que c'est possible de dopé le polyacétylène moyennant l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou accepteuses d'électrons faisant alors passer les polymères de l'état isolant à celui de conducteur.
1987	Première diode électroluminescente organique (OLED) multi-couches par Ching Tang et Steven van Slyke (Eastman Kodak).
1990	On reporte pour la première fois l'électroluminescence du poly(p-phénylène vinylène)(PPV).L'université de Cambridge mène des recherches sur les OLED. Plus tard, CambridgeDisplay Technology (CDT) obtient la licence de cette technologie et poursuit ces recherches.
1997	Pioneer présente le premier produit commercialisable à base de semi-conducteurs organiques (façade d'auto-radio).
1998	Bell Labs et Cavendish Laboratory publient chacun leurs travaux sur l'intégration d'un transistor à effet de champ organique, à base de poly (3-hexylthiophène), pour commander une diode électroluminescente organique.
2000	Première production en masse pour la commercialisation de l'auto-radio de Pioneer. Prix Nobel de chimie attribué à A. Heeger,A. MacDiarmid et H. Shirakawa pour leurs travaux.
2002	Eastman Kodak et Sanyo Electric Co. présentent un prototype d'écran plat de 15" à base d'OLED (Octobre).
2003	Commercialisation par Kodak d'un appareil photo numérique (LS633) avec écran organique électroluminescent (mars).
2009	SONY, CES (Consumer Electronics Show) à Las Vegas, présente le modèle d'un PC entièrement basé sur l'utilisation d'un écran flexible OLED, y compris le clavier. La dalle OLED mesure à peine 1 à 2 mm d'épaisseur



Figure I.1 Prix Nobel de chimie l'an 2000 pour la découverte et le développement des polymères conducteurs [9].

Depuis les travaux de A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa en 1977 [10, 11], lauréats du prix Nobel de Chimie de l'année 2000, les polymères organiques conjugués font l'objet de recherches intensives. Ils ont montré qu'il est possible après certaines modifications qu'un polymère puisse devenir conducteur de l'électricité. Pour ce faire, le polymère doit être conjugué, c'est-à-dire que la chaîne principale du polymère doit comporter alternativement des liaisons simples et multiples ; de plus il doit être dopé, ce qui consiste à faire une réaction d'oxydo-réduction, le processus de dopage sera rappelé plus loin. Après leurs travaux sur le polyacétylène, les chercheurs se sont bousculés sur le développement de nouvelles familles de PCIs stables dans l'air. De nombreux polymères conducteurs ont été étudiés [12, 13], le polythiophène, le polypyrrole et la PANI sont les polymères les plus étudiés et aussi les plus utilisés dans des applications en raison de leur stabilité dans l'air. Dans l'objectif de l'accroissement de la conductivité de ces PCIs, les chercheurs se sont intéressés à la synthèse de ces polymères de façon à en contrôler les propriétés électriques, optiques et la mise en œuvre. Ils ont aussi cherché à comprendre les mécanismes de transport dans les polymères conjugués.[14]

I.1.2. Les différents types de polymères conducteurs

Il existe trois grands types de matériaux conducteurs à base de polymères conjugués. Il s'agit des polymères conducteurs extrinsèques encore nommés composites conducteurs, des polymères dits conducteurs ioniques et des polymères conducteurs intrinsèques (en réalité qui ne le sont pas puis qu'ils doivent être dopés).

a- Les polymères conducteurs extrinsèques

Les polymères conducteurs extrinsèques sont composés d'une matrice constituée d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice constituée soit de particules métalliques, soit de polymères conducteurs intrinsèques [15], soit de carbone [16] afin d'augmenter la conductivité électronique. La conductivité est assurée par un phénomène de percolation [17] des particules conductrices lorsque leur concentration atteint un certain seuil [18]. Ces matériaux peuvent également devenir conducteurs sous l'effet d'une pression permettant la percolation des charges. Ils sont généralement utilisés dans les composés électroniques, les emballages ou encore les surfaces antistatiques.

b- Les polymères conducteurs ioniques

Les polymères conducteurs ioniques sont par définition des matériaux polymères qui présentent une conductivité ionique élevée mais une faible conductivité électronique. Lorsque l'espèce ionique transportée est un proton, on parle de polymère conducteur de protons. C'est le cas par exemple des membranes des piles à combustible. Ces types de polymères conducteurs sont également utilisés comme électrolytes solides [19].

c- Les polymères conducteurs intrinsèques

Les polymères conducteurs intrinsèques sont constitués d'une chaîne principale conjuguée (d'où l'appellation de polymères π -conjugués ou polymères conjugués), avec une alternance de liaisons simples et doubles. Cette conjugaison permet l'établissement d'un réseau π délocalisé responsable de la conductivité électronique. 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.

On peut classer les polymères conducteurs intrinsèques en différentes familles : les systèmes polyéniques, les systèmes aromatiques, les systèmes hétérocycliques aromatiques, les systèmes mixtes (par exemple aromatiques- vinyléniques), etc. [20]

Les systèmes Polyéniques

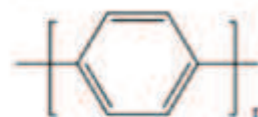


Polyacétylène (Trans)
Trans-PA



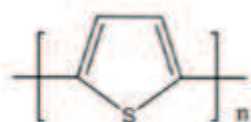
Polyacétylène (Cis)
Cis-PA

Les systèmes Aromatiques

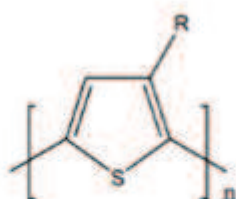


Polyparaphénylène
PPP

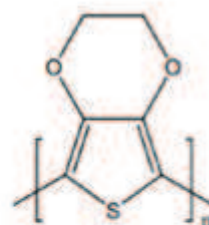
Les systèmes Aromatiques hétérocycliques



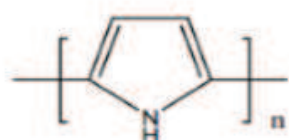
Polythiophène
PTh



Poly(3-alkylthiophène)
P3AT



Poly(3,4-éthylène dioxythiophène)
PEDOT



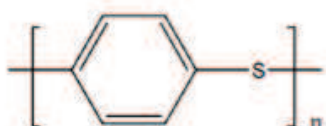
Polypyrrole
PPy

Les systèmes mixtes

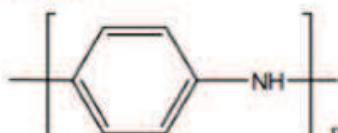


Poly(paraphénylène vinylène)
PPV

Les systèmes Aromatique hétéroatomes



Polypara sulfure de phénylène
PPS



Polyaniline
PANI

Figure I.2 Structure des polymères conducteurs intrinsèques les plus utilisés [20]

I.1.3. Mode de conduction dans les PCI

Du point de vue électronique, les matériaux sont classés en trois catégories : isolants, semi-conducteur et conducteur. Ce classement est basé sur la largeur du gap entre les bandes de valence (BV) et de conduction (BC) et de la position du niveau de Fermi (Figure I.3.).

En effet, la dynamique des électrons dans les matériaux amène à définir une structure de niveaux d'énergie regroupés en bandes d'énergie. Cette structure résulte de l'interaction de la fonction d'onde des électrons avec le potentiel du noyau.

La bande de valence correspond à une bande remplie d'électrons (saturée) ; les électrons qui remplissent cette bande participent aux liaisons entre les atomes ou sont liés à des noyaux atomiques. La bande d'énergie supérieure est appelée bande de conduction ; elle correspond à des niveaux non saturés qui participent au phénomène de conduction électrique. L'écart énergétique entre les bandes de valence et de conduction est appelé bande interdite ou gap E_g car il n'existe pas de niveau énergétique dans cette bande.

La largeur du gap d'un matériau définit ces propriétés électroniques. Dans un isolant, le gap est large (de l'ordre de 10 eV) : il y a donc peu de chance d'exciter un électron de la bande de valence pour qu'il passe dans la bande de conduction, par contre, dans un métal, la largeur du gap est faible et le niveau de Fermi est contenu dans la bande de conduction ; il y a donc toujours des électrons susceptibles de conduire le courant. Les semi-conducteurs constituent un état intermédiaire caractérisé par un faible gap (de l'ordre de 1 à 2 eV). Dans ce cas, une excitation thermique suffit à faire passer des électrons dans la bande de conduction : le matériau devient ainsi conducteur (Fig I.3.)

[21]

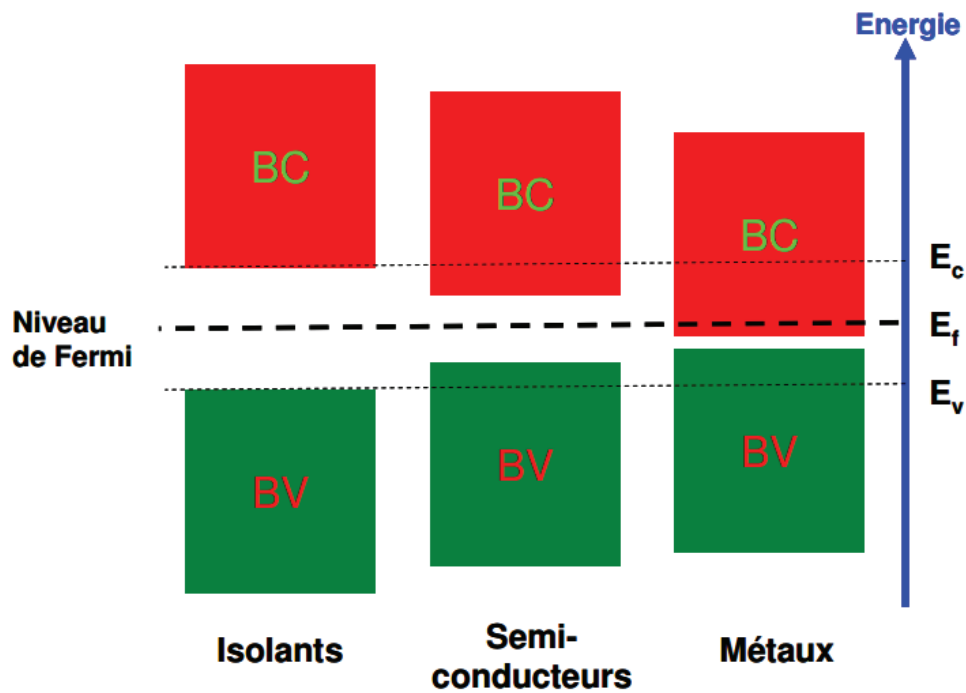


Figure I.3 Les structures de bandes pour les trois types de matériaux [21]

La conductivité électrique des polymères semi-conducteurs doit être augmentée par dopage avec des atomes donneurs ou accepteurs d'électrons. Elle dépend notamment du taux de dopage et peut atteindre 10^4 S.cm⁻¹ (polyparaphénylène et polyparaphénylènevinylène), celle du cuivre étant de 10^6 S.cm⁻¹ (voir figure I.4).

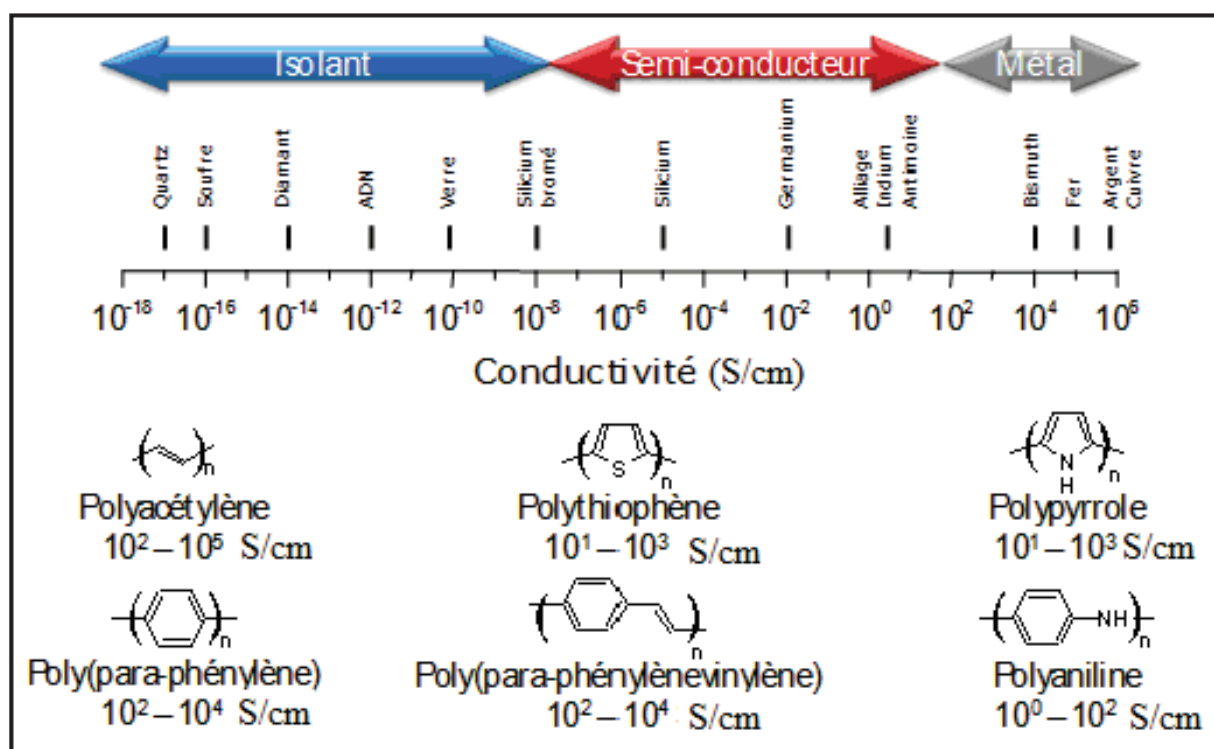


Figure I.4 Echelle de conductivité électronique des matériaux à température ambiante. [21]

I.1.4. Structure électronique des polymères conducteurs

La structure électronique des polymères π -conjugués peut être décrite par une structure en bandes [22]. L'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital) et l'orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie (LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital) sont respectivement les orbitales liantes π et anti-liantes π^* . Chaque nouveau motif de répétition ajouté conduit à des niveaux de plus en plus nombreux et à une diminution de la différence énergétique entre la HOMO et la LUMO.

Cette diminution est due à un plus fort recouvrement orbitalaire. Pour un grand nombre d'unités répétées, les orbitales fusionnent en bandes continues séparées par une bande interdite aussi appelée gap [23].

Les bandes continues ainsi créées sont la Bande de Valence (BV) issue de la HOMO et la Bande de Conduction (BC) issue de la LUMO (voir figure I.5).

Les polymères conducteurs non dopés peuvent être considérés comme des semi-

conducteurs à grand gap voire des isolants. Afin de rendre conducteur un polymère, il convient de le doper, c'est-à-dire de modifier chimiquement sa structure, ce qui permettra de changer la valeur de l'énergie de gap ainsi que la position des bandes de valence et de conduction.

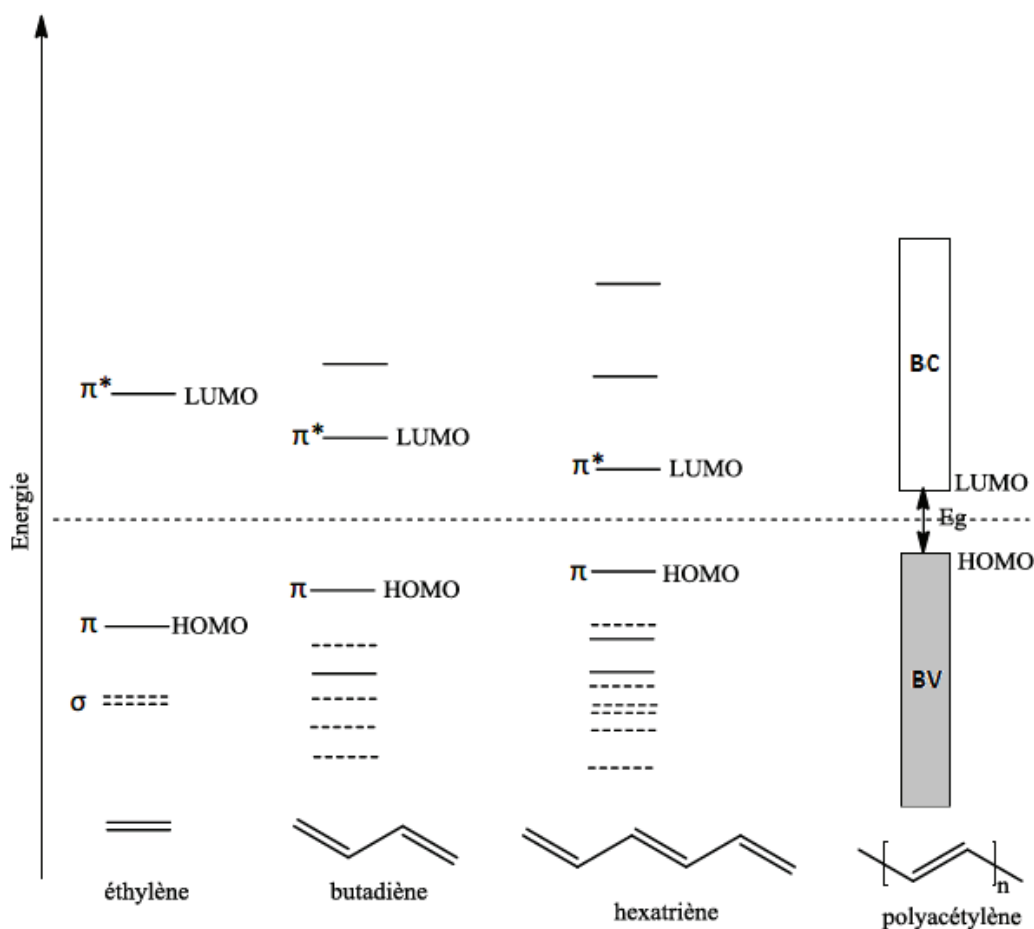


Figure I.5 Niveaux d'énergie des orbitales moléculaires de l'éthylène, du butadiène, de l'hexatriène et du polyacétylène. [24]

I.1.5. Dopage des polymères conducteurs

Pour transformer les polymères semi-conducteurs, qui sont isolants à l'état neutre, en conducteurs, il faut introduire des porteurs de charge mobiles à travers un processus appelé dopage. Le terme dopage a été adopté de la physique du solide, en raison de la similitude phénoménologique avec le dopage des semi-conducteurs inorganiques. Néanmoins, la nature chimique et le pourcentage de dopage des polymères conducteurs sont largement différents de ceux des semi-conducteurs inorganiques.

Le silicium est un semi-conducteur largement utilisé dans l'industrie électronique. Il est dopé par l'introduction d'une faible quantité d'atomes de gallium (dopage de type p) ou d'arsenic (dopage de type n). Le taux de dopage ne dépasse pas 0.01%. Par contre, le taux de dopage des polymères semi-conducteurs est largement supérieur à celui des semi-conducteurs inorganiques, il peut arriver jusqu'à 50%. En plus, la méthode de dopage des polymères semi-conducteurs est très différente de celle des semi-conducteurs inorganiques. Le dopage est réalisé par des réactions d'oxydoréduction ou par traitement acido-basique.

De la même manière que dans le cas des semi-conducteurs inorganiques, le dopage redox peut être de type n ou p. Le dopage de type p, qui est le plus courant, est réalisé par oxydation. Par ce processus, des électrons sont retirés du polymère pour transformer la chaîne en polycation. La neutralité électrique est assurée par la présence des anions (contre-ions) dans la matrice polymère. Ce type de dopage est très facile et dans le cas de polymérisation oxydative (comme par exemple, le polypyrrole, la polyaniline, le PEDOT), le dopage de type p accompagne la réaction de polymérisation. Un polymère dopé est obtenu à la fin de la réaction.

Le dopage de type n est réalisé par réduction du polymère neutre en le transformant en polyanion, avec des cations provenant du dopant pour assurer la neutralité électrique. Par exemple, le traitement du polyacétylène par des vapeurs de brome ou d'iode conduit au polyacétylène dopé de type n. En règle générale, le dopage de type p conduit à des polymères beaucoup plus stables que les polymères dopés de type n. Le polyacétylène dopé n perd à l'air la moitié de sa conductivité pendant une journée. Il peut se décomposer en présence de faible quantité d'eau ou d'autres sources de protons, tandis que le polypyrrole et la polyaniline dopés de type p sont beaucoup plus stables, même à l'air [26].



Le dopage peut être réalisé par voie électrochimique. Ce type de dopage permet de contrôler le taux de dopage, ce qui est plus difficile par dopage chimique. L'électrode injecte la charge dans le polymère semi-conducteur, et les ions venant de l'électrolyte diffusent à travers la structure du polymère pour compenser la charge électrique. A l'équilibre électrochimique, le taux de dopage est contrôlé par la tension entre le polymère et la contre-électrode [25-26]. Les polyhétérocycles peuvent être dopés de type n par voie électrochimique. Cela nécessite un potentiel d'électrode négatif très élevé. Ce type de dopage n'est pas totalement réversible comme le dopage de type p. [27]

Le dopage acido-basique est réalisé par traitement du polymère avec une solution d'acide (Schéma I.6). Par exemple, la polyaniline se transforme en milieu acide de l'état neutre (leucoéméraldine) (isolant) à l'état dopé (éméraldine) (conducteur). Cette transformation qui est totalement réversible, est accompagnée par un changement de couleur du bleu au vert.

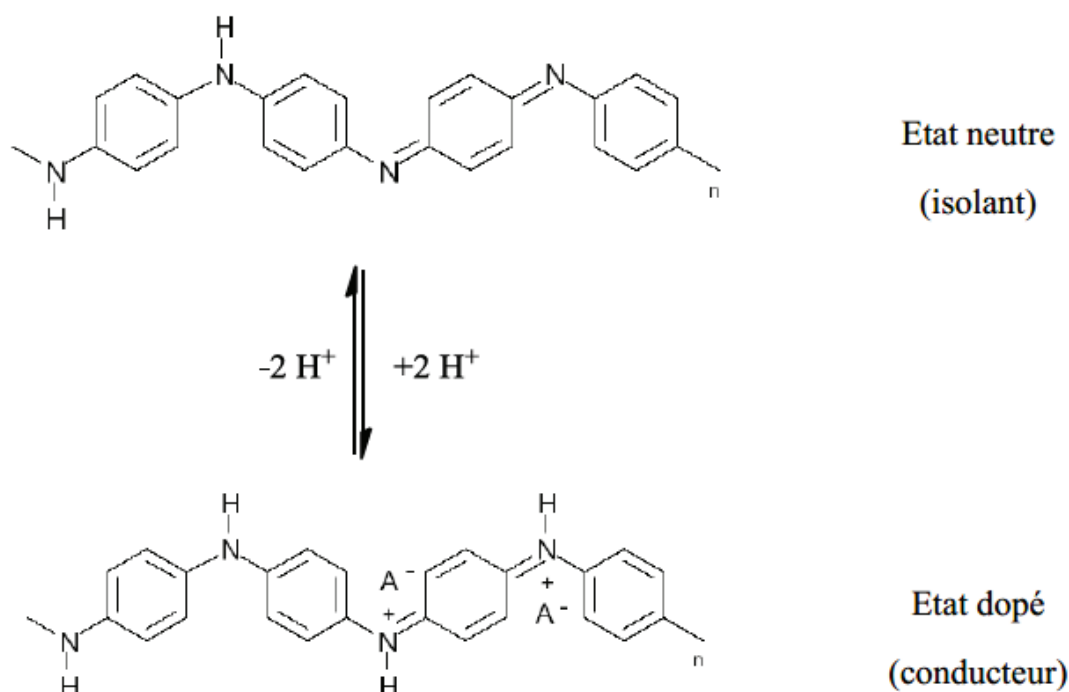


Figure I.6 Dopage protonique de la polyaniline [26]

Dans les semi-conducteurs non organiques, du fait de la rigidité du réseau cristallin, le diagramme des bandes du matériau n'est pas modifié après le dopage. Par contre, lors du dopage des polymères semi-conducteurs, la chaîne polymère subit des déformations géométriques. Des contre-ions sont insérés au voisinage de la chaîne pour compenser l'apparition d'une charge sur le squelette macromoléculaire conjugué et assurer ainsi la neutralité du système. Ces déformations conduisent à des modifications importantes des états appartenant aux bandes de valence et de conduction. Des niveaux d'énergie locaux sont créés dans la bande interdite.

I.1.6. Les porteurs de charges

Les porteurs de charges sont des défauts chargés associés aux déformations locales de la chaîne dues au dopage. Ils correspondent aux ions radicaux créés lors de l'injection d'une charge dans une chaîne de polymère semi-conducteur. Les physiciens les appellent polarons ou solitons [26].

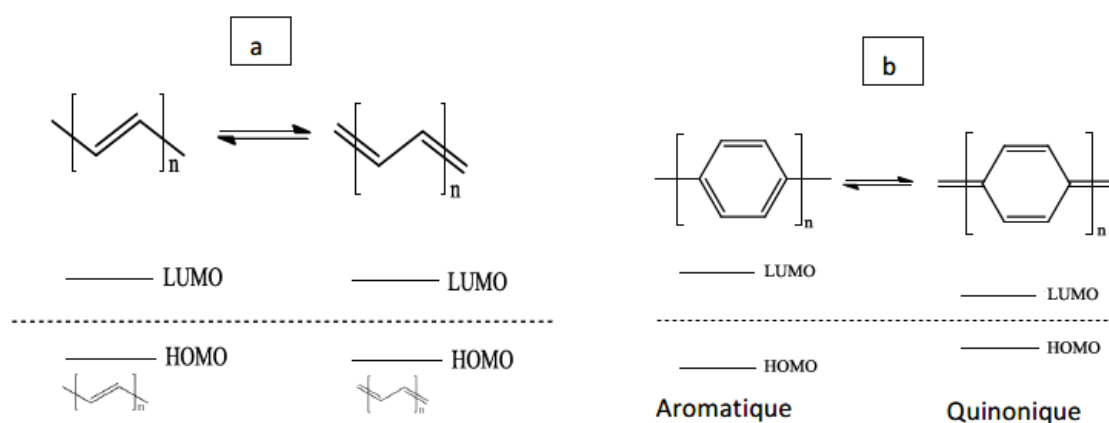


Figure I.7 Formes mesomériques du *trans*-polyacétylène (a) et de poly (*p*-phénylène) (b)

La plupart des polymères semi-conducteurs possèdent deux structures moléculaires qui correspondent à deux états d'énergie (Figure I.7). Par exemple, le *trans*-polyacétylène possède deux formes en équilibre thermodynamique qui correspondent à deux états d'énergie équivalents (dégénérés). Tandis que les polyhétérocycles conjugués

possèdent deux états qui ne sont pas équivalents. Ces états sont l'état aromatique et l'état quinonique. Lorsqu'on passe de l'état aromatique à l'état quinonique, l'énergie de la HOMO augmente et celle de la LUMO diminue. Il en résulte une diminution du gap.

La nature des porteurs de charges dépend de l'état fondamental du polymère semi-conducteur. Le soliton [25-28] est créé lorsque le polymère semi-conducteur possède des états fondamentaux dégénérés comme par exemple, dans le cas du trans-polyacétylène (figure 1.8(a)). Il est accompagné par la création de deux domaines de la chaîne de configuration d'alternance différentes mais d'énergies égales (Figure I.8(b)). Le soliton peut se propager le long de la chaîne jusqu'à 15 atomes de carbone, assurant ainsi le transport de charge. [29]

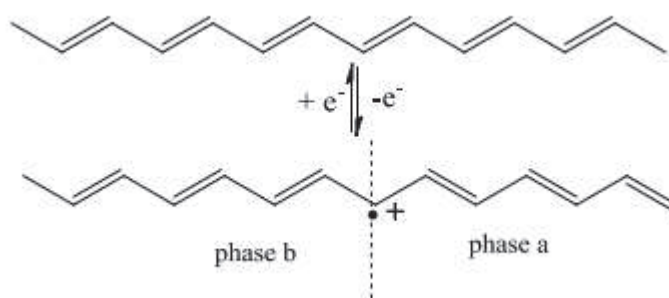


Figure I.8 Création d'un soliton suite à la présence de deux domaines de configurations d'alternances différentes (phases a et b). [25]

Le polaron et le bipolaron [30-31] sont créés lorsque le polymère semi-conducteur possède des états fondamentaux non-dégénérés. C'est le cas des polyhétérocycles conjugués (Figure I.7-b).

Le bipolaron est produit lorsqu'un deuxième électron est retiré d'un polaron déjà existant dans le polymère (Figure I.9).[31]

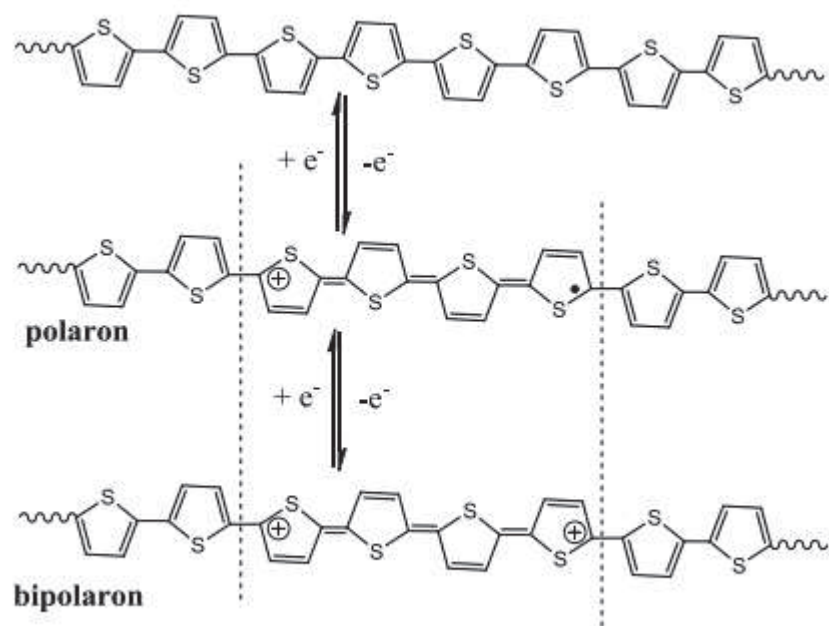


Figure I.9 Création de polaron et de bipolaron lors du dopage du polythiophène. [25]

I.1.7. Synthèse des polymères conducteurs électroniques

Depuis 1977 et la naissance des polymères conducteurs, les chercheurs n'ont eu de cesse d'essayer de développer les méthodes de synthèse de ces matériaux ainsi que les différents domaines d'application dans lesquels ils peuvent être utilisés. C'est grâce à ces efforts de recherche que les polymères conducteurs nanostructurés ont vu le jour. Ces derniers sont de plus en plus utilisés et leur présence dans des applications industrielles est de plus en plus fréquente.[32-33]

Les polymères conducteurs peuvent être synthétisés par différentes méthodes, les plus utilisées étant la polymérisation chimique et la polymérisation électrochimique. D'autres voies de synthèse comme la lithographie [34] ou la technique basée sur le plasma [35] existent mais sont moins répandues.

1.1.7.1. 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 [35].

1.1.7.2. Voie électrochimique

Une autre possibilité pour introduire des porteurs de charges sur le polymère est de provoquer son oxydation ou sa réduction par application d'un potentiel. Le dopage n correspond à une réduction cathodique, le dopage p à une oxydation anodique. Les contre-ions sont alors apportés par un électrolyte. La technique la plus couramment utilisée pour oxyder et/ou réduire les polymères conjugués est la cyclovoltamétrie. Classiquement le polymère conjugué est déposé sous forme de film sur une électrode de travail (par ex. platine). Le potentiel appliqué varie linéairement d'une valeur de départ à une valeur finale puis le cycle est fermé par retour au potentiel de départ. Le courant est enregistré simultanément. Lorsqu'on cycle un polymère conjugué sur une gamme de potentiel pertinente, on constate généralement la présence de vagues d'oxydation et de réduction permettant de remonter à la valeur du gap électrochimique du matériau. Si l'on calibre ces mesures par rapport à un couple redox connu (ex : ferrocène/férocinium), il est alors possible de déterminer les niveaux HOMO et LUMO du polymère [36][37].

I.1.8. Applications des polymères conducteurs

Les polymères conjugués dopés ou non dopés se comportent différemment du point de vue des propriétés de transport de charges. Les applications possibles de ces systèmes ne sont donc pas les mêmes. Les polymères conjugués non dopés sont des analogues organiques des semi-conducteurs classiques et peuvent à ce titre, être utilisés dans différents dispositifs électroniques. Nous pouvons citer par exemple : les diodes électroluminescentes (Organic Light-Emitting Diodes) [38] , les transistors à effet de champs (Organic Field-Effet Transistors) [39] ,les cellules photovoltaïques (Organic Solar Cells) [40-41],les lasers polymères [42-43]. Les propriétés des polymères conjugués dopés sont mises à profit pour de multiples applications, étant donnée leur capacité à transporter les charges et à changer d'état d'oxydation. Les principales applications potentielles sont résumées dans le tableau I.2

Tableau I.2 : Applications potentielles des polymères intrinsèquement conducteurs [9]

Domaine d'application ou Effet exploité	Applications ou Produits typiques
Conductivité électrique	<p>Protection antistatique :</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Bacs et boîtes, ✓ Films et sacs antistatiques pour l'emballage des éléments électroniques ; ✓ Sols et dessus de tables ; ✓ Containers pour explosif; ✓ Tubes et tuyaux antistatiques. <p>Protection anti-IEM (Impulsion ElectroMagnétique):</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Coffrets et enceintes ; ✓ Revêtements de câble. <p>Eléments chauffants :</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Eléments souples ; Dégivrage pour les avions ✓ Vêtements spéciaux.

Electrodes	Accumulateurs rechargeables totalement en matière plastique Electrodes médicales pour ECG Capteurs analytiques chimiques (par exemple, suivi de la pollution) Capteurs biochimiques Cellules photo-électrochimiques ; Electrocatalyseurs
Membranes	Membranes de séparation des gaz Membranes à libération contrôlée pour les produits pharmaceutiques
Optique	Fenêtres intelligentes avec transmission sélective de la lumière Optiques non linéaires (guide d'ondes)
Electronique	Panneaux de circuits intégrés Transistors à effet de champ, diodes, condensateurs, diodes photoluminescentes , fils moléculaires, jonctions de Schottky Contrôles dans le domaine robotique (muscles artificiels)
Revêtements	Protection anticorrosion

I.2. LE PYRROLE

I.2.1. Aperçu générale sur le pyrrole et ses propriétés

Le pyrrole est un hétérocycle aromatique à cinq atomes, dont un atome d'azote. La formule moléculaire pour un pyrrole est C_4H_5N , l'énergie de résonance est de 24 Kcal/mol, le pyrrole fut isolé pour la première fois à partir du goudron d'os en 1934 par RENGE, purifié et analysé quelque temps après par ANDERSON, puis viennent d'autres qui constatèrent la facilité avec laquelle le pyrrole s'oxyde à l'air, ainsi que la formation d'un trimère, tripyrrole en milieu acide.[44]

Le pyrrole fait partis des simples hétérocycliques pentagonaux tel que le furanne et le thiophène, il manifeste des propriétés aromatiques importantes [45]. Il possède à la fois un caractère basique (doublet sur l'azote) et acide (l'habilité de l'hydrogène), mais

il se comporte comme une base très faible en perdant son aromaticité, comme tout polymère conducteur électronique (PCE).

Le polypyrrole (PPy) est un semi-conducteur constitué de chaînes organiques conjuguées comportant une alternance de simples et doubles liaisons (figure I.11). Le recouvrement des orbitales π de chaque monomère entraîne la formation d'une super orbitale où les charges peuvent circuler dans la chaîne et ainsi assurer sa conductivité, qui peut atteindre celle des métaux entre 10^{-2} et $10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, cependant cette conductivité n'apparaît que lorsque des dopants, espèces chimiques, sont insérés dans le PPy, ces derniers induisent un excédant ou un défaut de charge sur la chaîne.

Ainsi le PPy est un conducteur à l'état oxydé où il est dopé et isolant à l'état neutre où il est dédopé. Sa neutralité est assurée par la présence de contre-anions ou d'anions dopants.

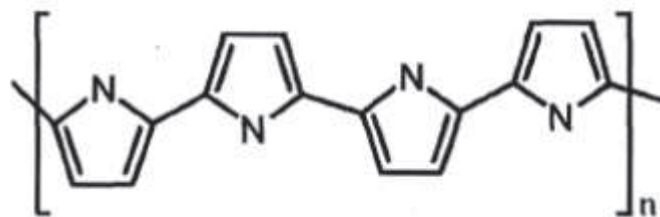


Figure I.10 Structure de polypyrrole

Cependant, les principaux problèmes avec l'utilisation pratique de polymère comme le polypyrrole incluent ses propriétés mécaniques faibles comme la fragilité. Mélangé à des polymères isolants, leurs propriétés mécaniques peuvent être améliorées en préservant leur conductivité [46].

I.2.2. Solubilité de polypyrrole

Quel que soit la méthode de synthèse chimique ou électrochimique, la solubilité du polypyrrole est limitée en raison de sa structure rigide et de sa forte réticulation. Le polypyrrole est insoluble dans la plupart des solvants organiques [47-48].

Toutefois des travaux effectués ont montrés que le polymère se solubilise faiblement dans la pyridine, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, pour donner des solutions fortement colorées en noir.

Le polypyrrole est formé d'unités de pyrrole (Figure I.12), cette structure fournit un degré maximal de conjugaison et la capacité de donner des conductivités électriques élevées [49]. La forme finale du polypyrrole est celle d'une longue épine dorsale conjuguée.

Le polypyrrole a des structures de résonance qui ressemblent aux formes aromatiques ou de quinoid (Figure I.12). Dans cet état neutre le polymère ne conduit pas et ne devient pas seulement conduisant quand il est oxydé. La charge liée à l'état oxydé est délocalisée typiquement au -dessus de plusieurs unités de pyrrole et peut former un cation radical (polaron) ou un dication (bipolaron) (Figure I.13). [50].



Figure I.11 Structure chimique de polypyrrole sous les formes neutre aromatique et de quinoid [51].

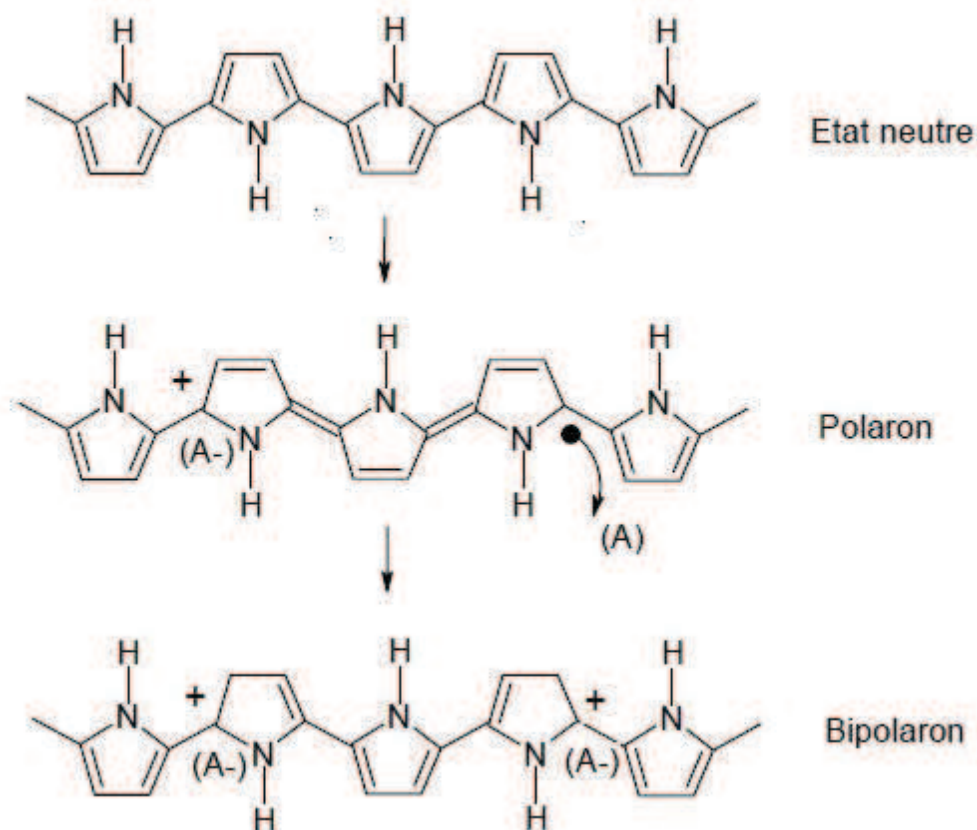


Figure I.12 Structures chimiques de polypyrrole sous les formes oxydées de polaron et de bipolaron (type p) [52].

I.2.3. La synthèse de polypyrrole

Le polypyrrole peut être préparé par polymérisation du pyrrole par voie chimique ou électrochimique. La synthèse chimique du polypyrrole consiste à polymériser le pyrrole en solution par un oxydant chimique.[53-54] Pour cela, le pyrrole est dissous dans un solvant (plusieurs solvants sont possibles : eau, alcool, acétone). Par l'ajout d'un oxydant, le pyrrole se polymérise en se liant par la position α en perdant les protons qui s'y trouvaient initialement à cette position. On obtient un polymère dopé chargé positivement. L'électroneutralité est assurée par la présence des contre-ions négatifs.

Plusieurs sortes d'oxydants peuvent être utilisés. Grâce au faible potentiel d'oxydation du pyrrole, les sels de Fe^{3+} ou Cu^{2+} ont montré une très bonne efficacité.[55-56] L'utilisation de persulfate d'ammonium ($\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$) est aussi possible.[57-58] Comme le potentiel d'oxydation de celui-ci est plus fort que le potentiel d'oxydation de

Fe^{3+} et Cu^{2+} , la polymérisation du pyrrole sera beaucoup plus rapide et une sur-oxydation du squelette de polypyrrole sera possible, ce qui réduit la conductivité.[59-60]

Une autre méthode consiste à polymériser le pyrrole sur un substrat par dépôt en phase vapeur. [61-62] Le pyrrole est évaporé amené en phase vapeur sur un substrat qui contient l'oxydant. Un film de polypyrrole dopé sera alors déposé sur le substrat.

Le mécanisme de polymérisation du pyrrole est présenté dans la figure I.14. Il commence par l'oxydation du pyrrole pour former un radical cation stabilisé par résonance. [63-64] Le couplage entre deux radicaux-cations conduit à la formation d'un bipyrrrole qui devient aromatique après déprotonation. Le processus se répète sur le dimère pour former des oligomères et des chaînes de polypyrrole. Le couplage entre les oligomères est plus probable, car leur oxydation est plus facile que celui du monomère et du dimère.

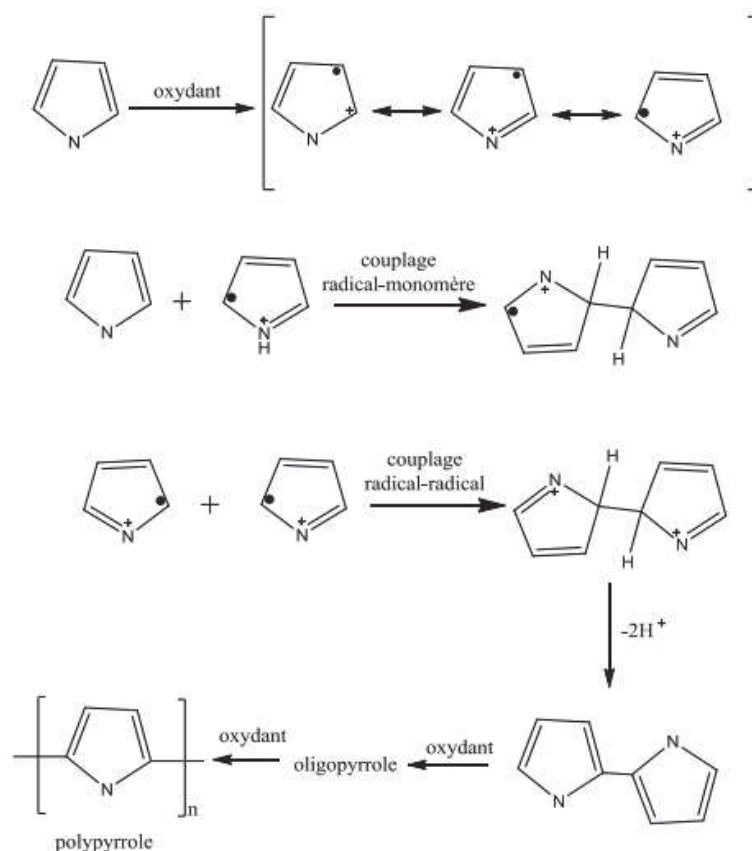


Figure I.13 Mécanisme de polymérisation du pyrrole. [63-64]

Dans un milieu suffisamment oxydant, le polypyrrole sera obtenu à l'état dopé plutôt qu'à l'état neutre avec un taux de dopage de 33%. Les contre ions assurent la neutralité électrique. La forme finale du polypyrrole obtenue peut être écrite comme suit :

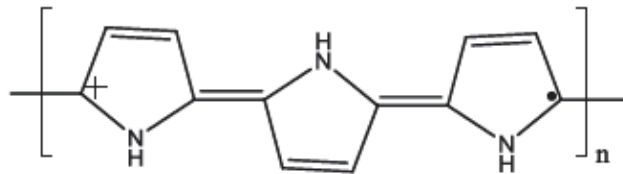


Figure I.14 La forme finale du polypyrrole à l'état dopé

I.2.4. Applications du polypyrrole

Le polypyrrole a trouvé son application dans différents champs industriels grâce à sa stabilité typique, sa synthèse simple [65] et non coûteuse [66], sa capacité de se combiner à des substrats variés et sa conductivité relativement élevée.

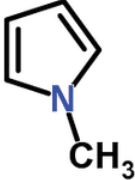
Le polypyrrole a été utilisé dans la fabrication et le développement des biosenseurs, des piles rechargeables, des batteries [67 - 68], corrosion protection [69], des films d'emballage antistatiques [70] des écrans électromagnétiques, des textiles et des tissus conducteurs, le plaquage électrique, et les catalyseurs. De plus le polypyrrole trouve d'importants potentiels pour des applications dans les domaines de la médecine et spécialement dans la fabrication de biomatériaux électriquement conducteurs [71].

I.3. LE METHYLPYRROLE

Le methylpyrrole est l'un des dérivés substitué de pyrrole , son identification et propriétés sont présentés sur les tableaux ci-dessous.

I.3.1. Identification de la substance (N-méthylpyrrole)

Tableau I.3 Identification de la substance (N-méthylpyrrole)

Substance Chimique	N-Methyl Pyrrole
Formule moléculaire	C ₅ H ₇ N
Structure moléculaire	

I.3.2. Propriétés physico-chimiques

Tableau I.4 Propriétés physico-chimiques de N-méthylpyrrole

Poids moléculaire	81.12 [g/mol]
Point de fusion	-57 °C
Point d'ébullition	112-113 °C
Densité	0.914 [g/ml] à 25°C
Solubilité	13 [g/L]
Forme	Liquide
Couleur	Jaune-marron
Solubilité dans l'eau	Soluble dans les solvants organiques tels que l'alcool et ainsi de suite, mais insoluble dans l'eau.

I.4. LES NANOPARTICULES (INORGANIQUES)

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 mm³ 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.

Les nanoparticules possèdent des propriétés physico-chimiques particulières [72], 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.

I.4.1. Propriétés structurales et morphologiques

A l'échelle nanométrique, les effets quantiques dominent et dépendent non seulement de l'arrangement des atomes, mais aussi de la taille et la forme des nanoparticules. En 1967, Ino et Owaga ont montré que les formes et les structures des nanoparticules peuvent être différentes de celles des microcristaux [73], la raison principale étant le rôle joué par la surface. En effet, les forces d'interaction entre atomes y sont différentes des forces en volumes, ce qui affecte la cohésion des particules.

Dans le cas des nanomatériaux, la notion classique de "microstructure" doit être remplacée par celle de "nanostructure". Ce terme couvre quatre formes classées par ordre de leurs dimensions externes [74] (Figure. I.16) :

- ✓ Nanopoudres (0 Dimensions).
- ✓ Nanofils ou nanotubes (1D).
- ✓ Couches minces (2D). Nanomatériaux massifs (3D).

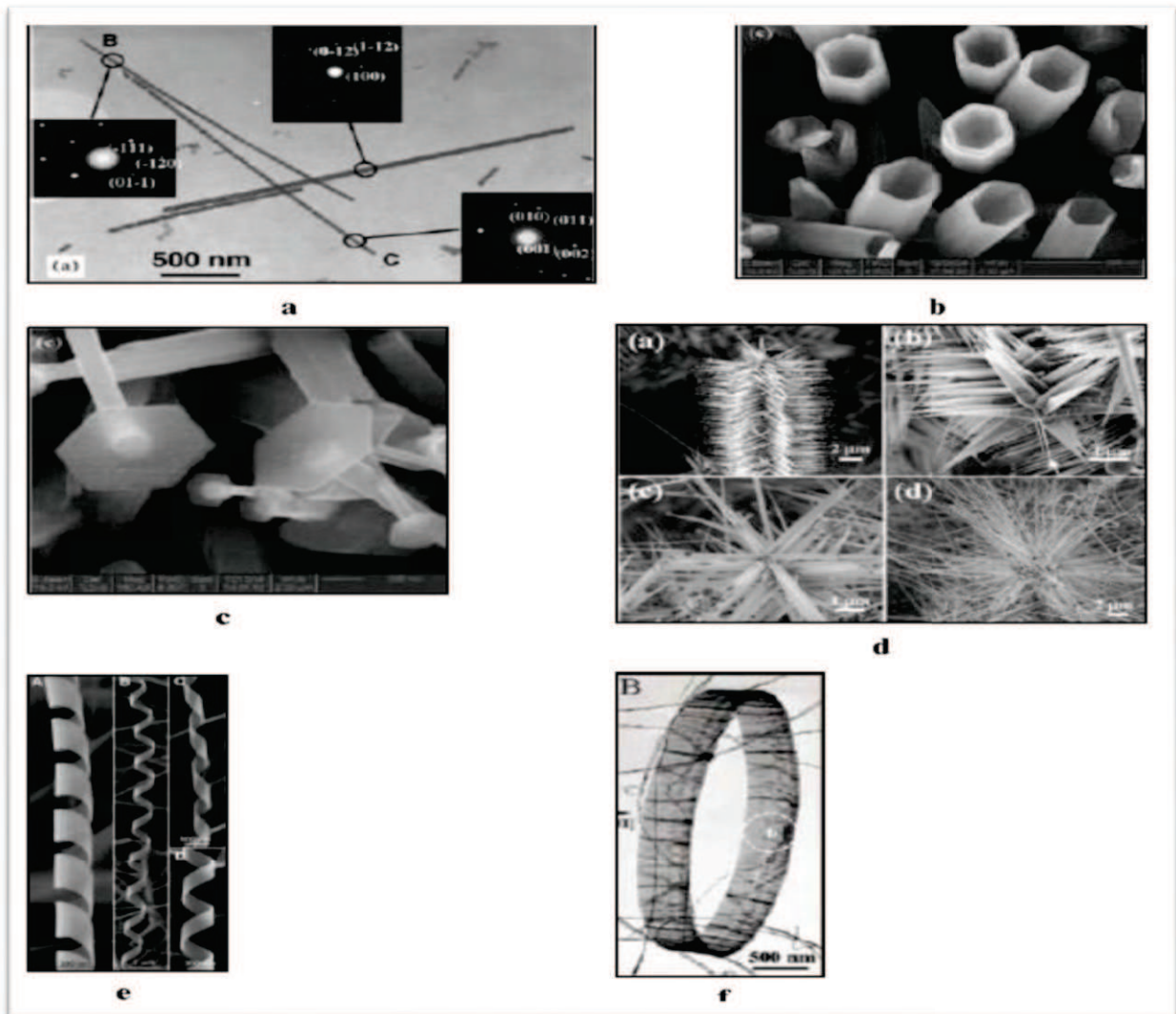


Figure I.15 Différentes nanostructures de ZnO obtenues par différentes méthodes de déposition : a) nanofils , b) nanotubes , c) nanopunaise, d) nanopointes , e) nanohélices et f) nanoanneau. [77]

I.4.2. Propriétés mécaniques

A l'échelle atomique, les propriétés mécaniques sont déterminées, en premier lieu, par les forces de liaison qui interviennent entre les molécules ou les atomes constitutifs d'un solide. La plupart des propriétés des nanomatériaux dépendent des particularités de leur structure atomique. L'élaboration de la théorie des imperfections, en particulier la théorie des dislocations, est devenue incontournable dans le développement de la théorie physique de la résistance des nanomatériaux [76]. Il s'est avéré que la résistance mécanique dépend surtout des dislocations et que les faibles perturbations de la

disposition des atomes du réseau cristallin modifient brusquement une propriété structurale aussi sensible à la déformation plastique que la résistance.

Expérimentalement, la limite élastique des matériaux cristallins dépend de la taille des grains, cette dépendance est gouvernée par la loi empirique de Hall-Petch [77].

Une croissance de la limite élastique, quand la taille du grain décroît, s'accompagne d'un déplacement vers les hautes températures de fusion de la transition fragile-ductile. Par exemple les matériaux nanophases présentent une dureté et une limite élastique inversement proportionnelle à la taille des grains (la dureté du cuivre nanophase dont les grains de 70 nm de taille est 5 fois supérieure à celle des échantillons à 50 μm de taille, et la limite élastique du palladium nanophase de même taille des grains (≈ 70 nm) est aussi 5 fois plus grande que celle du même massif (≈ 100 nm), et la même chose peut être dite pour la ductilité.

Les nanotubes de carbone (monoparoi) présentent une résistance à la traction très importante. Un nanotube de carbone de 1 nm de diamètre est 6 fois plus rigide (1200 GPa), dans le sens longitudinal de la nanoparticule, que l'acier (200 GPa).

I.4.3. Propriétés thermiques et thermodynamiques

Dans l'état cristallin, les positions des atomes, selon la sollicitation externe, ne sont pas rigoureusement fixes. L'agitation thermique conduit à une vibration coordonnée des atomes autour de leur position d'équilibre. Lorsque l'on atteint la température de fusion, les mouvements deviennent désordonnés et un changement de phase apparaît. On sait depuis les travaux de Pawlov [78], en 1909, que la température de fusion diminue avec la taille des particules. Un effet très intéressant est celui de la diminution de la température de fusion avec la diminution de la taille.

Dans le cas de l'or (figure. I.17), ou la température chute de 1200°C pour une taille des cristallites avoisinant les 3 nm.

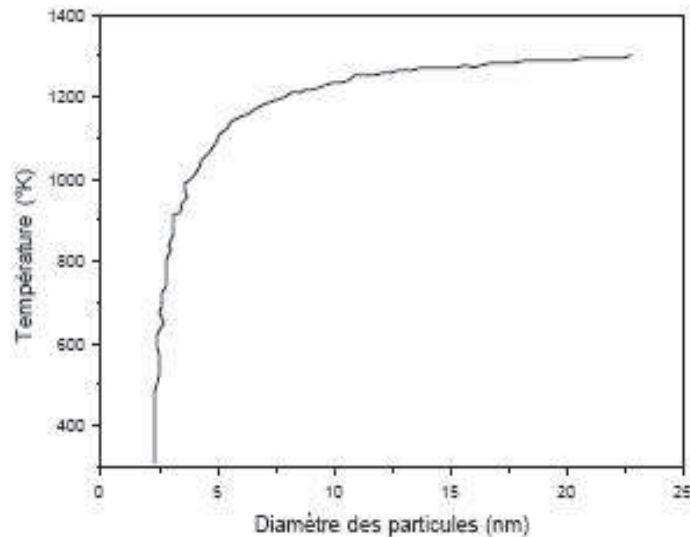


Figure I.16 Variation de la température de fusion des cristallites d'or en fonction de la taille [79]

I.4.4. Propriétés électriques et électroniques

La nanoparticule la plus simple consiste, idéalement, en un cristal de petite taille, de forme sphérique ou cubique, aussi appelé puits quantique. Bien qu'elle n'existe pas dans la nature, la notion de puits quantiques permet d'appréhender les caractéristiques fondamentales des nanoparticules.

Les propriétés électroniques des nanocristaux semi-conducteurs sont dues à leur très faible taille qui induit un effet de confinement des excitations optiques.

Les porteurs de charges générés lors de l'absorption d'un faisceau lumineux exciteur sont libres de se déplacer dans tout le cristal semi-conducteur massif, par contre dans un nanocristal, ils se trouvent limités par les parois de la particule. Le confinement des excitations, en particulier de l'exciton, se traduit par deux effets :

- L'apparition de transitions électroniques d'énergie discrètes au lieu de la structure de bande habituelle.
- Un déplacement du seuil d'absorption vers les hautes énergies, traduisant ainsi un élargissement du gap, au fur et à mesure que la taille des cristallites diminue.

Les nanomatériaux possèdent une grande densité de défauts de structure (défauts ponctuels, joints de grains, dislocations,...), ce qui modifie leur structure atomique, électronique et influence les propriétés de transport de ces matériaux : conductivité électrique et diffusion atomique. [80]

I.4.5 Conductivité électrique dans les matériaux nanocrystallins

La figure (I.17) donne une comparaison entre la conductivité électrique de matériaux de CeO₂ nanostructures (de l'ordre de 10 nm) et celle des matériaux CeO₂ microstructurés (de l'ordre de 5 μm). Elle a montré que la conductivité est plus importante quand la taille de grains est plus fine [81].

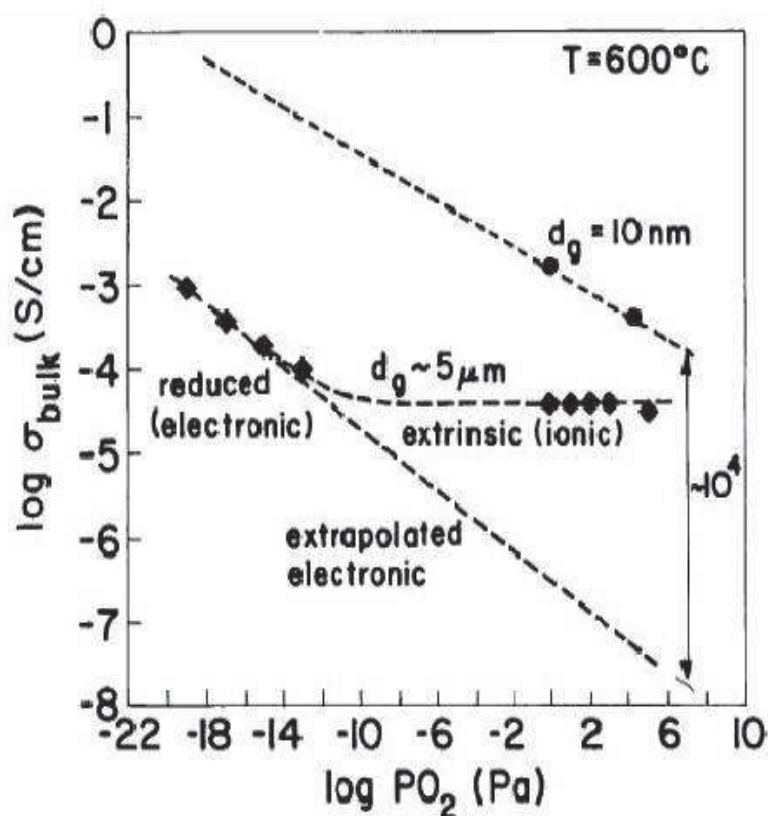


Figure I.17 Comparaison entre la conductivité électrique des matériaux microstructurés et nanostructurés

I.4.6 Propriétés optiques

Plusieurs propriétés optiques principales et essentielles ont été mises en évidence :

- Une absorption supplémentaire est observée dans le visible ou le proche infrarouge associée aux particules métalliques.
- Une absorption anormale dans l'infrarouge lointain (possibilité d'un effet quantique).
- Comportement critique des propriétés optiques.
- Une augmentation significative de la bande interdite avec diminution de la taille est le résultat des effets de confinement.

Les spectres d'absorption optique montrent qu'il y a un décalage du bord d'absorption vers les grandes énergies dans le cas des nanocristaux, ce qui signifie que le gap d'énergie augmente avec la diminution de la taille des nanocristallites (Figure. I.18).

Les spectres d'absorption et de luminescence des nanocristaux présentent des bandes élargies de façon inhomogène même à basse température, cette largeur des bandes provient principalement de l'existence d'une distribution des cristallites autour de la valeur moyenne et est intimement liée à la méthode d'élaboration.

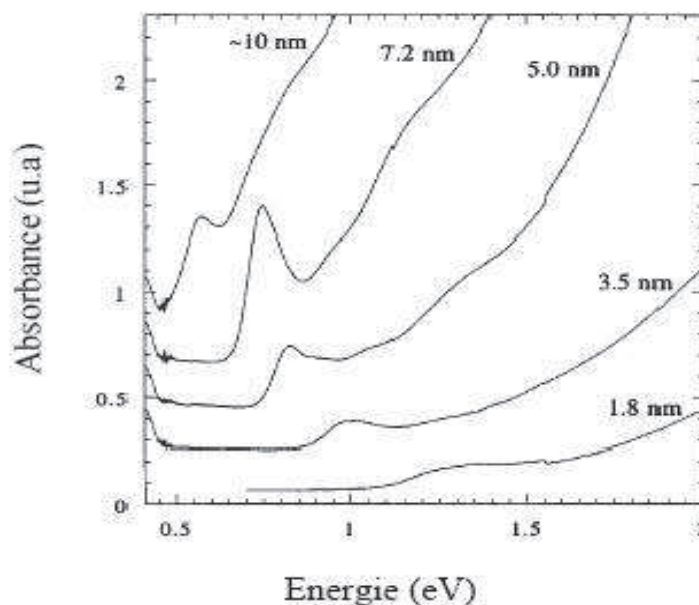


Figure I.18 Absorption optique pour différentes tailles de nanocristallites de PbSe [83]

I.5. L'OXYDE DE ZINC

I.5.1. Etat de l'art sur l'Oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à large gap direct (3,3 eV) ayant une grande énergie de liaison d'exciton (60 meV), il est connu sous trois formes cristallographiques: la forme cubique (Rocksalt), la forme blende, et la forme hexagonale (Wurtzite). La plus stable thermodynamiquement est la structure hexagonale compacte. [84]

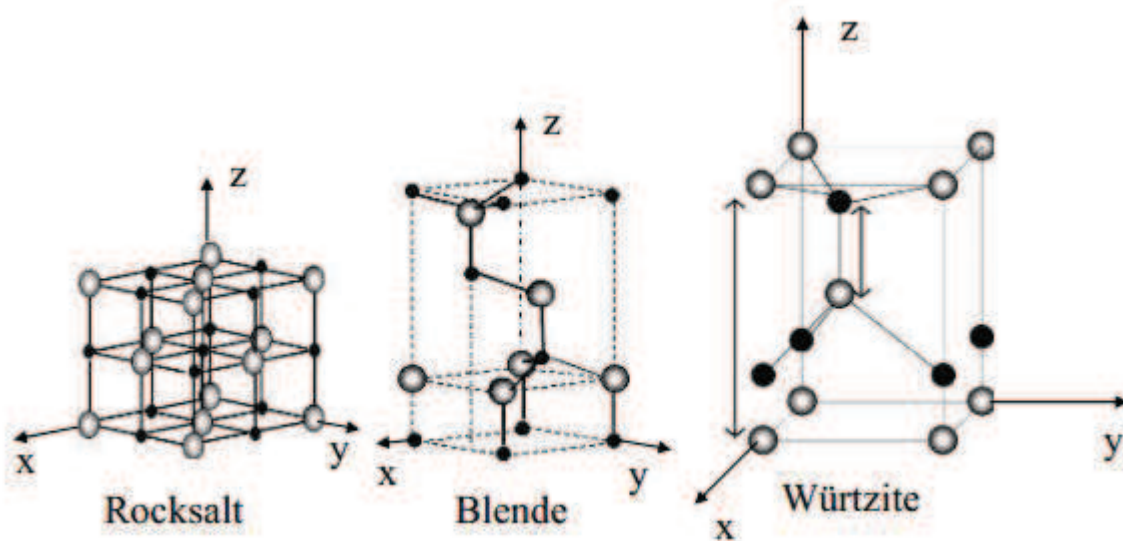


Figure I.19 Représentation schématique des différentes structures cristallines du ZnO : cubique (Rocksalt), blende, et hexagonale (Wurtzite). (Les atomes de couleur noire sont les atomes d'oxygène.)

Tableau I.5 Caractéristiques des éléments d'oxygène et de Zinc

Caractéristiques	Oxygène « O »	Zinc « Zn »
Nbre d'électrons	8	30
Masse molaire (g/mol)	15.9994	65.409
Groupe	16	12
Période	2	4
Nom du groupe	Chalcogènes	Métaux de transition

Etat à 298 K	Gaz	Solide
Point de fusion	54.8K (-218.3°C)	692.68K (419.53°C)
Point d'ébullition	90.2 (-182.9°C)	1180K (907°C)

I.5.2. Propriétés du ZnO

On cite les propriétés essentielles de ZnO (structurales, électriques, magnétiques, chimiques et catalytiques), le domaine de son application surtout dans les cellules solaires et ces principaux avantages. [85]

I.5.2.1. Propriétés structurales

La structure Wurtzite est constituée de couches d'atomes de zinc en alternance avec des couches d'oxygène. C'est un matériau à structure anisotrope dont l'axe préférentiel de croissance cristalline est l'axe c. Cette structure est représentée par un empilement de type -Zn-O-Zn-O-, de couches d'atomes arrangés selon le système hexagonal (Figure I.20). La maille élémentaire comprend deux côtés $a=b$ séparés par un angle de 120° . L'axe c est perpendiculaire au plan formé par les axes a et b. [86]

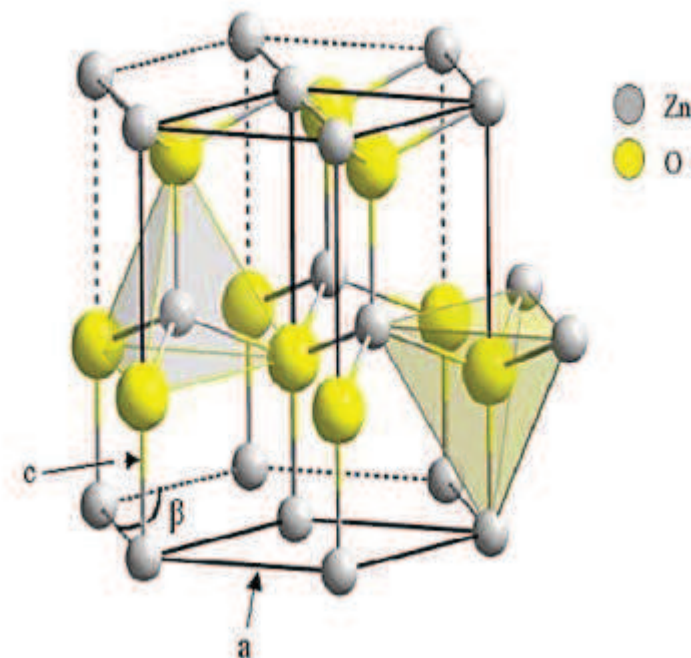


Figure I.20 Structure Wurtzite du ZnO montrant la coordination tétraédrique de Zn et O.

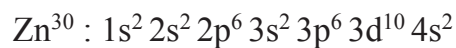
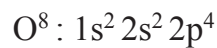
Cependant la liaison O-Zn possède également un caractère fortement ionique en raison de la forte électronégativité de l'atome d'oxygène (1.65 pour le Zinc et 3.44 pour l'oxygène). De plus la structure Wurtzite est non Centro-symétrique. Le ZnO cristallisé sous cette forme a la propriété d'être un matériau polaire suivant son axe c. La face zinc (Zn) est notée par convention (001) ou (+c) tandis que la face oxygène (O) est notée (00-1) ou (-c). Cette structure polaire du ZnO, liée à sa structure Wurtzite, entraîne l'apparition d'une polarisation macroscopique même en l'absence de déformation. [85]

1.5.2.2. La morphologie

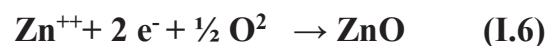
L'état de surface d'un échantillon est une donnée importante dans la compréhension de quelques propriétés telle que la morphologie, la rugosité et la taille des grains.[87] Le contrôle de la forme des nanoparticules est d'une importance capitale pour des applications en nanotechnologie. [88] La morphologie des couches minces de ZnO dépend des conditions d'élaboration.

1.5.2.3. Les propriétés électriques de ZnO

Chaque atome de Zinc (en site tétraédrique) est entouré de quatre atomes d'oxygène et inversement. La coordinence 4 est typique des liaisons covalentes de type sp^3 . Cependant la liaison O-Zn possède également un caractère fortement ionique en raison de la forte électronégativité de l'atome d'oxygène. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique ou purement covalent. De plus la structure wurtzite est non centrosymétrique. [89] Les configurations électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur ZnO. Donc pour former une liaison ionique l'atome de zinc doit céder ces deux électrons de l'orbitale 4s à un atome d'oxygène qui aura par la suite une orbital 2p pleine à 6 électrons. La réaction de formation de ZnO est la suivante : [90]



1.5.2.4. Les propriétés optiques et luminescence

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2. [91] Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs. [92] L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite. [93] L'oxyde de zinc très peu dopé peut être utilisé en luminescence.

1.5.2.5. Les 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,...). L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4). 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, ou encore l'oxydation des phénols. [92] Le tableau I.6. Résume les principales propriétés citées auparavant :

Tableau I.6 Propriétés de l'oxyde de zinc [80]

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

I.5.3. Applications du ZnO

Les domaines d'applications du ZnO sont extrêmement variés. L'oxyde de zinc est déjà utilisé dans certains domaines comme la catalyse, les varistances (résistances variables) ou les crèmes de protection solaire, mais c'est bien dans le domaine de l'électronique, de l'optique et de la mécanique que les propriétés du ZnO paraissent les plus prometteuses. [94]

Utilisation de poudres de ZnO améliore la conductibilité thermique, excellentes propriétés de non-linéarité électrique [92], En couche mince comme détecteurs mécaniques, ou dans des dispositifs électroniques [95], cellules photovoltaïques, capteur piézoélectrique [94], photocatalyseurs[87], photodétection, diodes électroluminescentes [87], capteur de gaz [91].

I.6. LA SILICE (SiO₂)

I.6.1. Généralités sur le dioxyde de silicium

Le dioxyde de silicium est le composé chimique de formule SiO₂, c'est un minéral très abondant dans l'écorce terrestre (55% en masse). La majorité de la silice naturelle est cristalline. On la trouve sous des formes très variées comme par exemple le quartz (dans le sable, le grès, le granit, les roches magmatiques.....), la trydimite ou la cristobalite, mais elle peut aussi être synthétique. La silice est constituée d'un réseau tridimensionnel d'atomes de silicium dans un environnement tétraédrique liés entre eux par des ponts de type siloxane (SiO-Si) avec en surface des groupements hydroxyle appelés silanols SiOH. Selon les méthodes de synthèse, elle peut se présenter sous des formes très variées (comme les fibres, les sols, les gels, les particules.....) qui permettent l'accès à un grand nombre d'applications. On la retrouve en tant que matériaux de structure pour améliorer les propriétés mécaniques, en tant que support de catalyseurs [96-97], comme agent de séparation en chromatographie ou encore comme matériau fonctionnalisé lorsque les silanols de surface réagissent avec une molécule donnée en particulier pour des applications biologiques [98].

I.6.2. Structure du dioxyde de silicium

La silice peut se trouver sous trois formes allotropiques (même composition chimique, mais avec des arrangements atomiques différents) : cristalline (ordre cristallographique à longue distance), vitreuse (ordre à courte distance) et amorphe (absence d'ordre) [99]. La structure obtenue par oxydation thermique est la silice vitreuse. Elle est amorphe dans le cas d'un mauvais contrôle de la croissance de l'oxyde.

L'unité structurale de base de la silice est un atome de silicium entouré de quatre atomes d'oxygène constituant les sommets d'un tétraèdre.

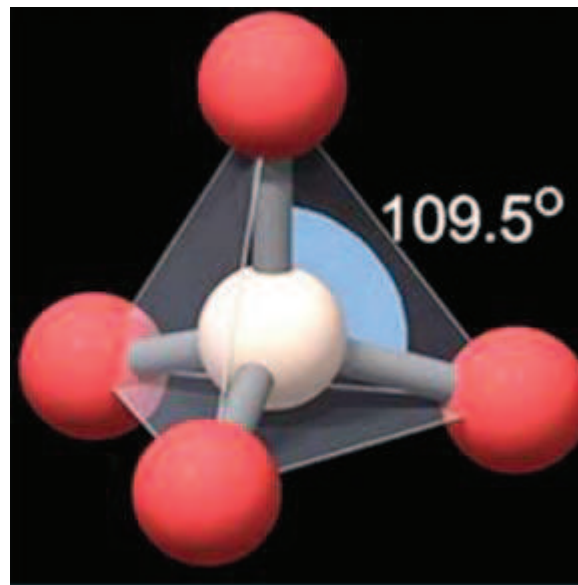
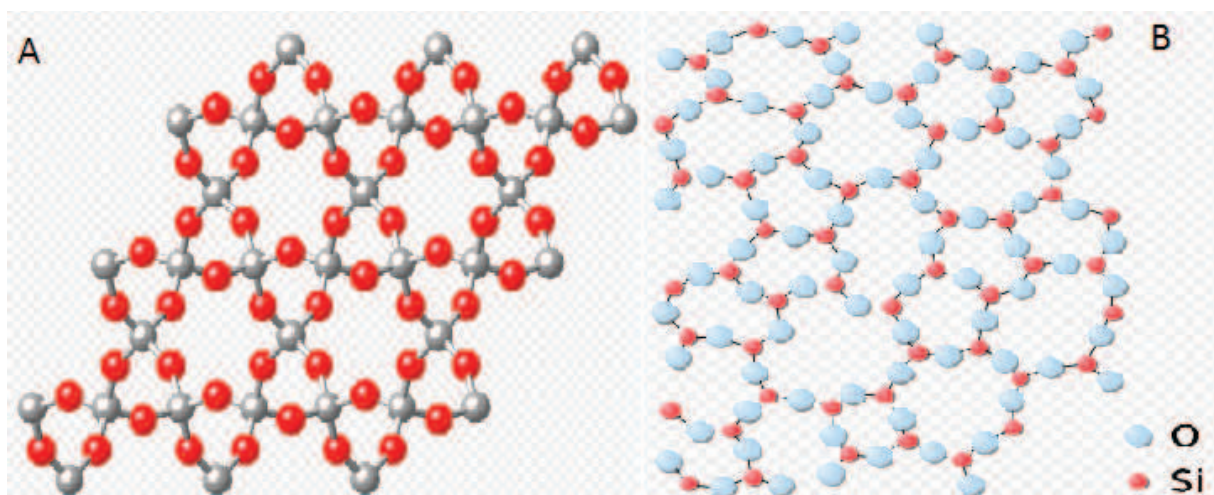


Figure I.21 Motif de base de la silice

La silice est constituée d'un arrangement de tétraèdres SiO_4 reliés entre eux par l'intermédiaire des sommets oxygènes. Ces tétraèdres sont caractérisés par la distance atomique Si - O (de 1,6 à 1,63 Å), et par la valeur de l'angle Θ entre les liaisons O -Si - O (Θ varie de 110° à 180° , avec une valeur moyenne de 144° pour la silice amorphe [100]).



*Figure I.22 Représentation plane du réseau de la silice
(a) cristalline et (b) amorphe [100].*

I.6.3 Le Quartz

I.6.3.1 Cristallographie du Quartz

Le quartz appartient au groupe des silicates et plus particulièrement au sous - groupe des tectosilicates : les tétraèdres sont associés dans les trois plans de l'espace. L'ion Si^{4+} de rayon ionique 0,39 Å, est entouré par quatre atomes d'oxygène de rayon ionique 0,66 Å, disposés au sommet d'un tétraèdre quasiment régulier. Chaque tétraèdre est lié à ses quatre voisins par ses atomes d'oxygène. Tous les oxygènes étant de coordination, il n'y a aucune valence libre. La structure du quartz α est plus aisément comprise lorsque l'on considère cette phase comme une déformation de sa phase de haute température [101]. Le quartz β cristallise dans l'hémiédrie holoaxe du système hexagonal 622. Il est énantiomorphe et les cristaux sont droits ou gauches. Son caractère énantiomorphe permet l'existence de macles [102]. Le quartz β droit a un groupe spatial P6422 (figure I.23-b).

Le quartz α cristallise dans la tétrartoédrie holoaxe du système hexagonal 32. Le quartz α droit a pour groupe spatial P3221 (figure I.23-a). Les tétraèdres aux altitudes 0, 1/3 et 2/3 s'enroulent autour de l'axe ternaire 32. Le groupe spatial du quartz α gauche est P3121 et son hélice tourne dans le sens inverse autour de l'axe hélicoïdal 31. La probabilité d'obtenir un quartz α gauche ou un quartz β droit est de 1/2. Des variations dans les paramètres du réseau interviennent, elles sont dues à la présence d'ions étrangers, de défauts du réseau et à l'influence de la pression et de la température lors de la cristallisation [103].

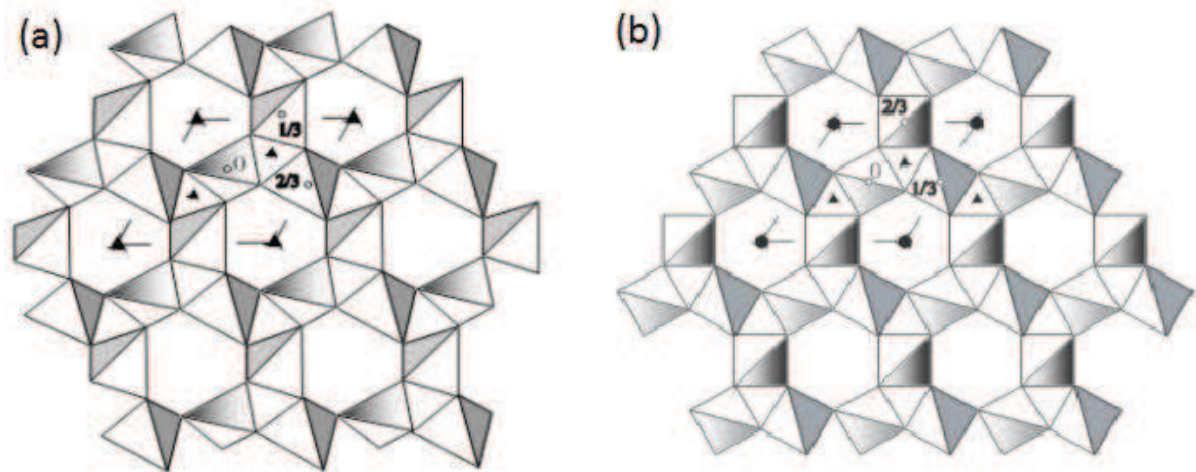


Figure I.23 (a) Quartz α dextrogyre $P3221$, (b) Quartz β dans le groupe $P6422$, projection suivant l'axe C $[106]$

Le volume de la maille dépend de la taille des liaisons cristallines. Cette propriété souvent présentée comme une valeur unique est en fait dépendante, par l'entremise des paramètres linéaires et angulaires de réseau, des conditions de pression et température de formation du minéral [103].

I.6.4. La tridymite

Cette phase comporte beaucoup de polymorphes de basse pression [102]. La tridymite- β (tridymite-HP) appartient à l'holoédrie du système hexagonal : $P63/mmc$. La structure consiste en couches dont la trame est formée d'anneaux de 6 tétraèdres, trois pointant vers le haut et trois pointant vers le bas, pour assurer la liaison entre les couches (Figure I.24-a). Les couches se superposent de façon à ce qu'un feuillet soit tourné de 180° par rapport à l'autre afin de permettre une superposition (figure I.24-b).

Les tridymites de basse température présentent des structures assez similaires, mais subissent des déformations importantes des feuillets tétraédriques (translations et/ou rotations d'un feuillet par rapport à l'autre et des tétraèdres entre-deux).

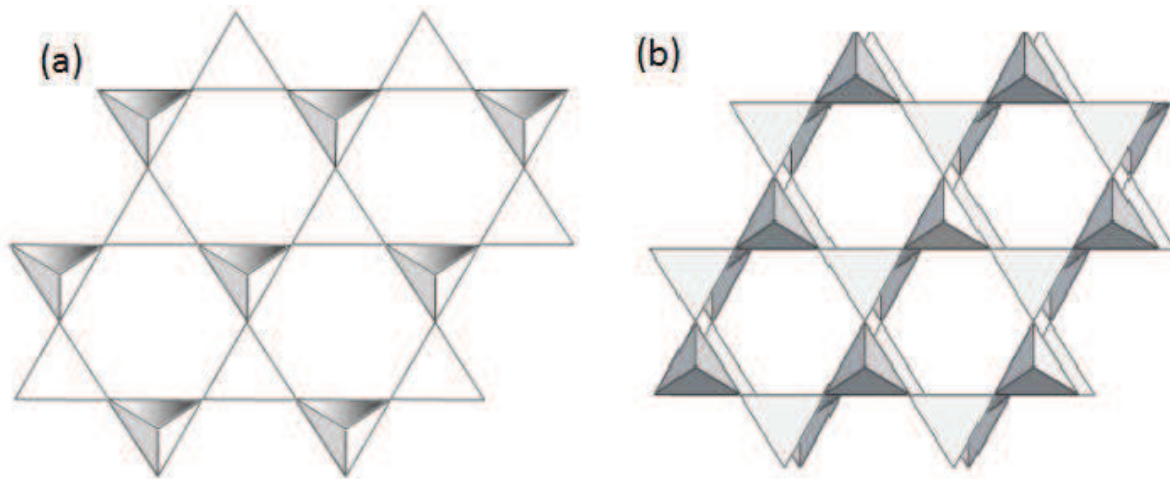


Figure I.24 (a) Feuillet servant de base à la structure de la tridymite, (b) Vue en perspective de la structure de la tridymite, Structure ABAB..., B étant le feuillet miroir de A [101]

I.6.5. La cristobalite

La cristobalite β est cubique ($a = 7,126 \text{ \AA}$), sa structure se rapproche de celle du diamant. Les atomes de silicium occupent les sites des atomes de carbone et les oxygènes sont à égale distance des atomes de silicium, [104]. Les anneaux de six membres sont de forme ditrigonale, Cette configuration est la plus stable, les forces de répulsion étant les plus faibles (figure I.25-a). Le groupe spatial pour cette structure est Fd3m. [102]. La cristobalite α est quadratique, elle aussi très proche de celle la cristobalite β , les anneaux ditrigonaux se transformant en anneaux ovales distordus (figure I.25-b). [101].

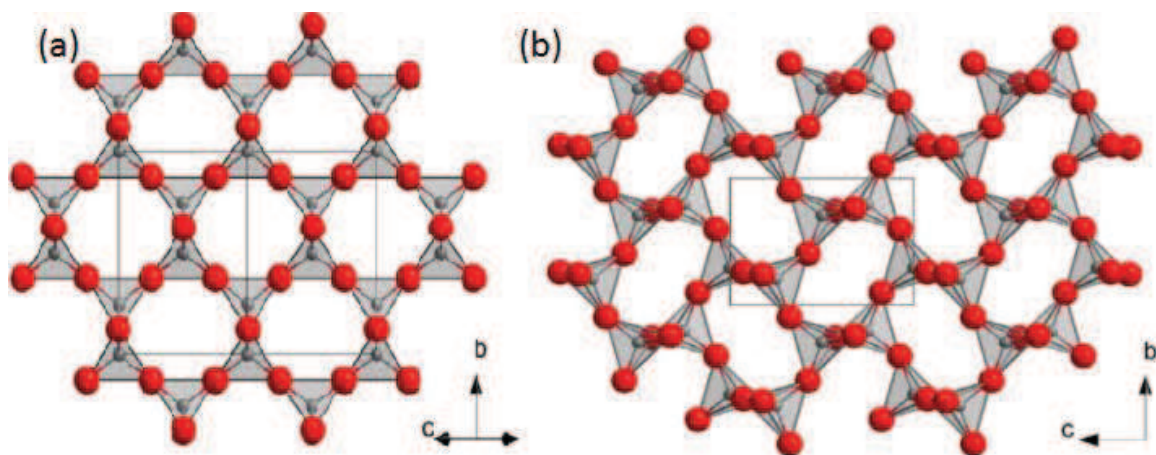


Figure I.25 (a) Structure de la cristobalite β , (b) Structure de la cristobalite α . [101]

I.6.6. Propriétés du dioxyde de silicium

I.6.6.1. Les propriétés physiques

- **La surface spécifique**

Pour les diverses formes de silice, la surface spécifique varie de 25 à 1000 m²g⁻¹. La détermination de la surface spécifique est basée sur la méthode Brunauer Emmet-Teller (BET).

- **La porosité**

Ce facteur est important pour la réactivité de la silice. En effet, plus la porosité n'est élevée et la distribution homogène, plus les silanols des pores sont accessibles, augmentant ainsi le nombre total de silanols de surface. Selon la taille des pores, la silice peut être microporeuse (diamètre inférieur à 2 nm), méso poreuse (diamètre compris entre 2 et 50 nm) ou macroporeuse (diamètre supérieur à 50 nm). La taille des particules primaires Selon les types de silice, les tailles varient de quelques nanomètres à 500 nm. Ces particules primaires peuvent aussi s'agglomérer entre elles de façon à donner des agrégats dont les tailles sont comprises entre 1 et 40µm. On obtient alors des supports présentant des formes variées.

- **La dureté**

La grande dureté et les propriétés abrasives des gels de silice et des poudres justifient leur intérêt en tant qu'agent renforçant. En effet, la capacité à résister à l'abrasion, à la rayure ou à la déformation permet d'augmenter les applications, notamment dans le domaine de la mécanique.

I.6.6.2. Les propriétés électriques

La résistivité du quartz a été étudiée par Wenden H.E [105]. L'auteur montre que le quartz comme beaucoup d'autres diélectriques ne répond pas rigoureusement à la loi d'Ohm ($U=RI$). La résistivité apparente varie avec l'intensité du champ électrique appliqué. Elle augmente avec la durée de passage du courant et diminue avec l'augmentation de température. [106] L'auteur s'est également penché sur le lien entre résistivité et orientation cristallographique.

Verhoogen J a étudié la diffusion ionique et la conductivité électrique dans le quartz. Il a trouvé que la conductivité électrique axiale à 500° C varie entre 5.10^{-10} et $5.10^{-9} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Il rappelle, d'après les travaux de Rochow, que la conductivité équatoriale est essentiellement électronique, alors que la conductivité axiale est ionique. Il indique également que la conductivité diminue avec le temps lorsqu'un courant est appliqué suivant l'axe C [107].

La largeur de la bande interdite de l'oxyde est importante (environ 8,9 eV), ce qui est à l'origine du caractère isolant du SiO_2 . [108]

La conductivité thermique du quartz à 0° C est de $27,3.10^{-3} \text{ cal./cm.sec.}^\circ\text{C}$ parallèlement à l'axe C et de 16,3 perpendiculairement à cet axe [108]. La dilatation thermique est de ce fait également une propriété anisotrope. Selon le principe de Neumann, la dilatation thermique d'un cristal doit posséder la symétrie de ce cristal [109].

1.6.6.3. Les propriétés piézo-électriques

Le quartz est l'un des minéraux piézo-électriques les plus intéressants. La principale raison réside dans le fait que le rapport Q, correspondant à l'énergie emmagasinée sur l'énergie dissipée, est de loin le plus élevé des matériaux piézo-électriques. [110-111]

1.6.6.4 Les propriétés chimiques

La forme cristallisée du dioxyde de silicium à température ambiante, est le quartz α . C'est une structure polymorphe de la silice. Pour considérer la chimie du quartz, il est important de considérer la spéciation des impuretés chimiques dans un cristal. Ces impuretés, isolées ou en association chimique peuvent intégrer trois ensembles distincts : le réseau, les inclusions solides et les inclusions fluides. On peut également les trouver en adsorption dans les imperfections du réseau, sur les surfaces, [112] et bien entendu dans les fractures totales ou partielles.

I.6.7. Applications des nanoparticules de silice (SiO₂)

- Matériel d'emballage champ
- Adhésif et scellant champ
- En textile champ
- Bactéricides champ
- En catalyse champ
- En agriculture et alimentation champ
- Huile de lubrification additive terrain.
- Applications biomédicales
- Caoutchouc champ [113]

I.7. ZIRCON (ZrO₂)

I.7.1 Etat de l'art sur la zircon

Le dioxyde de zirconium ou oxyde de zirconium (IV), couramment appelée zircon, est un composé inorganique du zirconium de formule ZrO₂. Ce matériau est une céramique technique d'aspect opaque. Il existe principalement trois structures cristallines stables distinctes à différentes températures.

Tableau I.7 Les Caractéristiques des éléments d'oxygène et de Zirconium

Caractéristiques	Oxygène « O »	Zirconium « Zr »
Nbre d'électrons	8	40
Masse molaire (g/mol)	15.9994	91,224
Groupe	16	4
Période	2	5
Nom du groupe	Chalcogènes	Métaux de transition
Etat à 298 K	Gaz	Solide
Point de fusion	-218.3°C	1855°C
Point d'ébullition	-182.9°C	4409 °C

I.7.2. Propriétés de ZrO_2

I.7.2.1. Propriétés structural

En fonction des conditions de température et de pression, la zirconne peut adopter plusieurs arrangements cristallins (Figure I-26) [114].

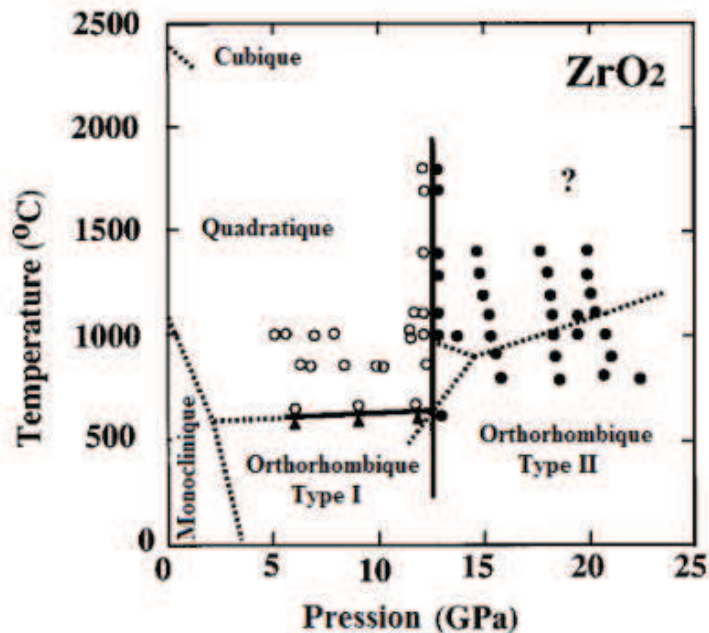
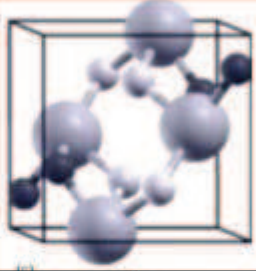
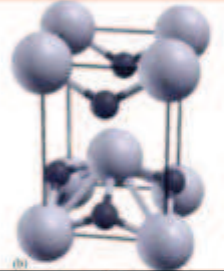
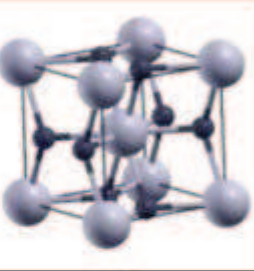
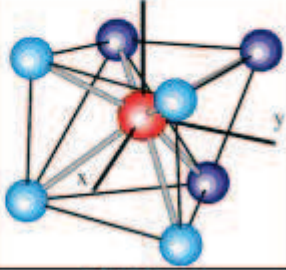
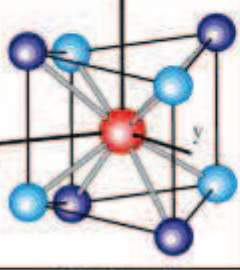
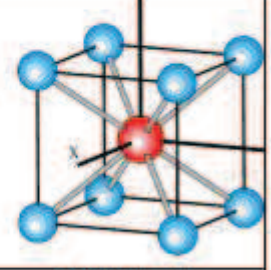


Figure I.26 Diagramme représentant les différents domaines d'existence des variétés allotropiques de la zirconne [115]

Pour de telles synthèses, en fonction des gammes de traitement thermique appliquées, les seules phases observées par différents auteurs sont les variétés stables à pression atmosphérique.

Les principales caractéristiques cristallographiques de ces différentes phases seront développées dans la (Tableau I.8).

Tableau I.8 Caractéristiques structurales des variétés allotropiques les plus courantes du dioxyde de zirconium [116]

Système cristallin	Monoclinique	Quadratique	Cubique (type fluorine)
Paramètres de maille	a = 5,147 Å b = 5,210 Å c = 5,315 Å	a = b = 5,074 Å c = 5,188 Å	a = b = c = 5,117 Å
Groupe d'espace	P2 ₁ /c	P4 ₂ /nmc	Fm3m
Nombre de motifs par maille	4	2	1
Représentation de la maille élémentaire			
Forme des octaédres [Medvedev]			
Coordinance	CN(Zr) = 7 CN(O) ₁ = 3 ; CN(O) ₂ = 4	CN(Zr) = 8 CN(O) = 4	CN(Zr) = 8 CN(O) = 4
Longueurs de liaison Zr-O	2,05 ~ 2,27 Å (7)	2,07 Å (4) 2,39 Å (4)	2,20 Å (8)
Angles de liaison	99°	90°	90°

1.7.2.2. Propriétés mécaniques

la détermination des caractéristiques mécaniques de la zircone (ZrO₂) tétragonale et cubique pures est extrêmement difficile à cause des températures très élevées pour de telles mesures. Par conséquent, seule la zircone (ZrO₂) monoclinique a été étudiée de façon complète dans sa forme pure. Les propriétés de la zircone (ZrO₂) tétragonale et cubique ont été déterminées pour de nombreuses zircons stabilisées à une température ambiante par ajout d'éléments rares. Le module d'Young de la zircone (ZrO₂) de structure monoclinique est autour de 150 - 200 GPa [117-118],

alors que celui de la zircone (ZrO_2) tétragonale est plus élevée, 220 GPa (non-dopé, nanocristalline) [117]. Le module d'Young de la zircone (ZrO_2) cubique est compris entre 171 et 288 GPa [118]. La dureté de la zircone (ZrO_2) est d'environ 9.2 GPa pour les échantillons monocliniques avec une densité $> 98 \%$ [126], 11 GPa pour ZrO_2 dopé par yttrium (1,5 mol % yttrium) [119] et d'environ 15 GPa pour un dopage plus important de yttrium [120].

1.7.2.3. Propriétés thermiques

Le coefficient de dilatation thermique de la zircone (ZrO_2) à différentes directions cristallographiques est à : $7,16 \times 10^{-6} \text{ mK}^{-1} \text{ m}^{-1}$; $b : 2,16 \times 10^{-6} \text{ mK}^{-1} \text{ m}^{-1}$; $c : 1,26 \times 10^{-6} \text{ mK}^{-1} \text{ m}^{-1}$ pour la phase monoclinique, et $a : 10,8 \times 10^{-6} \text{ mK}^{-1} \text{ m}^{-1}$; $b : 13,7 \times 10^{-6} \text{ mK}^{-1} \text{ m}^{-1}$ pour la phase tétragonale [121]. La valeur du coefficient de dilatation thermique de la zircone (ZrO_2) massive polycristalline tétragonale est $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [122], similaire à des alliages ferreux.

1.7.2.4. Propriétés électrique

Dans le domaine de la micro-électronique, la zircone (ZrO_2) est le matériau candidat pour des applications haut- κ en raison de sa constante diélectrique élevée ($\epsilon > 20$) et sa grande largeur de bande (band gap $E_g > 5 \text{ eV}$) [123-124-125]. La zircone (ZrO_2) cubique dopée avec des oxydes tels que CaO et Y_2O_3 est le matériau pour de nombreuses applications à haute température en raison de sa conductivité ionique extrêmement élevée à des hautes températures [126]. La conductivité de ZrO_2 tétragonale et monoclinique dépend de la pression d'oxygène [121-127-128]. Et la zircone (tétragonale et monoclinique) est un conducteur mixte ionique et électronique ; sa conductivité varie en fonction de la température et de pression d'oxygène. La conductivité de la zircone (ZrO_2) tétragonale a une grande contribution ionique [127]. La zircone (ZrO_2) monoclinique, à basses pressions, elle présente un caractère de type n, tandis qu'à des pressions plus élevées, elle présente un caractère de type p.

I.7.2.5 Propriétés de diffusion

Les propriétés de diffusion de ZrO_2 sont étroitement liées à la conductivité ionique, à la structure de ZrO_2 (phase) et à la composition (type et pourcentage du dopant). Les coefficients d'auto diffusion d'oxygène dans ZrO_2 pure (monoclinique) à 300 et 700 Torr sont donnés par les équations suivantes [118] :

$$P = 300 \text{ Torr} : D = 9.73 * 10^{-3} \exp\left(-\frac{56 \pm 2.4 \text{ cal/mol}}{RT}\right)$$

$$P = 700 \text{ Torr} : D = 2.34 * 10^{-2} \exp\left(-\frac{4500 \pm 1200 \text{ cal/mol}}{RT}\right)$$

I.7.3. Applications de la zircone (ZrO_2)

A cause ses propriétés remarquables : matériau réfractaire présentant une haute stabilité thermique, bons comportements mécaniques, résistance chimique (sauf aux acides)... La zircone se distingue en particulier pour ses propriétés optiques très intéressantes : indice de réfraction élevé ($n \sim 2$), large gap optique ($\sim 6\text{eV}$), photons de faible énergie ($\sim 470 \text{ cm}^{-1}$), pertes optiques et diffusion faibles dans l'infrarouge.

Autant de raisons qui expliquent l'engouement que suscite la zircone dans de nombreux domaines tels que les céramiques, l'optique (guides d'ondes...), le stockage d'énergie (électrolytes de piles à combustible), l'électronique (portes diélectriques), la détection de composés (capteurs d'oxygène). La zircone va pouvoir être utilisée directement pour ses caractéristiques propres mais aussi en tant que matrice. [129]

I.8. LES NANOCOMPOSITES (Nanomatériaux hybrides)

I.8.1. Définitions et généralités

De nos jours, les polymères occupent une part très importante de notre quotidien. toutes, avec le développement des matériaux polymères dans des domaines à fortes valeurs ajoutées comme l'optique, l'électronique ou les biomatériaux, les polymères généralement disponibles ne sont pas suffisants pour répondre aux exigences de ces secteurs. Il est alors nécessaire de développer de nouveaux matériaux présentant des propriétés exceptionnelles et avec une grande facilité de mise en œuvre (souvent apportée par le composant polymère). Pour arriver à

concilier tous ces aspects, il est courant, pour arriver au produit voulu, de combiner les propriétés de différents matériaux, qu'ils soient organiques ou inorganiques. C'est dans ce cadre que s'inscrit la synthèse de matériaux hybrides organiques/inorganiques.

En effet, la synergie entre les propriétés optiques, thermiques et/ou électriques des particules inorganiques et les propriétés physicochimiques des matériaux polymères ouvre un large champ d'applications pour ces objets. On peut citer par exemple l'utilisation de matériaux hybrides dans des domaines comme l'optoélectronique[130], les systèmes catalytiques[131], le domaine médical ou pharmaceutique[132]. La notion de nanomatériaux hybrides est de plus en plus utilisée et il est parfois difficile d'identifier ce que ces termes représentent. Cette notion regroupe une multitude de matériaux et structures qu'il convient de définir.

Ces matériaux peuvent prendre différentes "formes" comme le montre la figure I.27, selon l'application visée. Cette appellation regroupe, aussi bien des copolymères dont l'un des blocs est obtenu à partir d'un monomère "inorganique" et l'autre bloc est un polymère purement organique, que des réseaux poreux (mésos- et nanométriques). Une part importante des matériaux hybrides est représentée par la modification chimique de particules ou surfaces inorganiques par des molécules organiques.

Sanchez [133] définit un matériau hybride comme un matériau constitué d'au moins une phase organique et d'une phase inorganique, dans lequel au moins l'une de ces phases a une dimension comprise entre le dixième et la centaine de nanomètre. Il apparaît donc que l'hybride de Sanchez est un nanocomposite organique/inorganique de Kelly. En outre, Sanchez distingue deux types d'hybrides en fonction du mode d'arrangement entre les constituants :

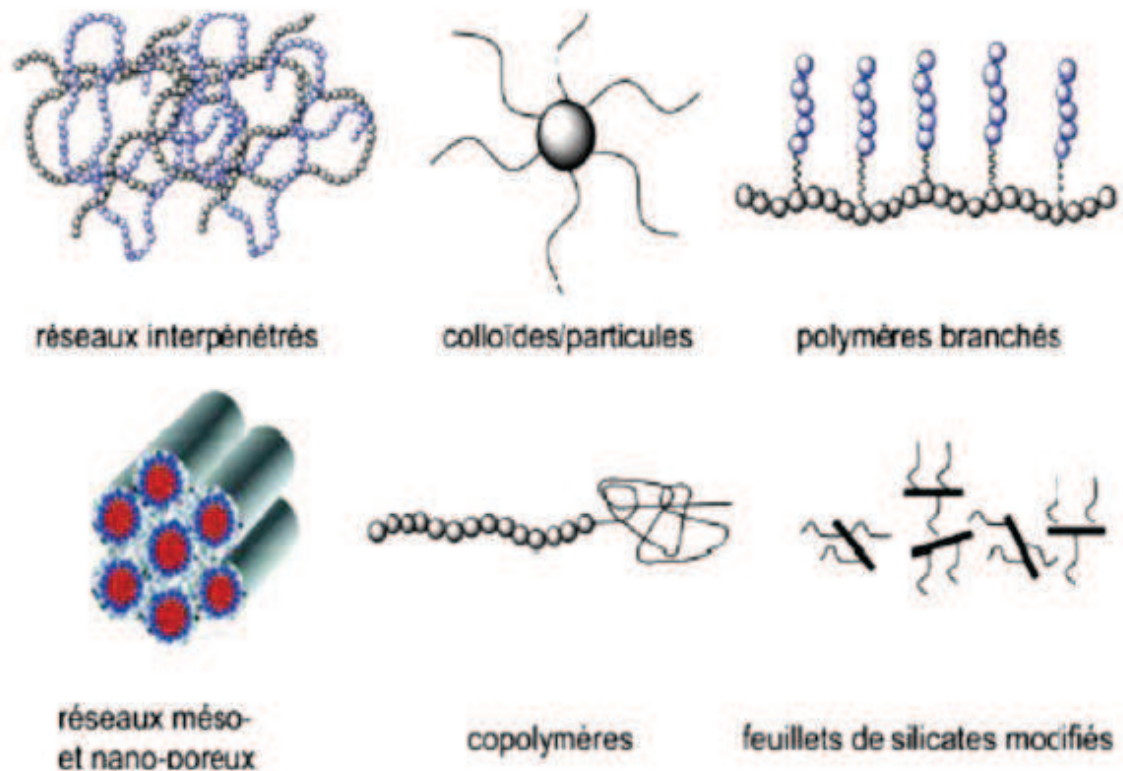


Figure 1.27 : Exemples de matériaux hybrides organiques/inorganiques [134]

- **Les hybrides de classe I** : sont des matériaux dans lesquels les interactions organique/inorganique sont faibles (de type Van der Waals, ou électrostatiques).
- **Les hybrides de classe II** : sont des matériaux dans lesquels les interactions organique/inorganique sont fortes (de type ionique, ou covalente)[80].

I.8.2. Les propriétés des matériaux composites

Les propriétés des matériaux composites dépendent de trois facteurs [135] :

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

Le renfort sera caractérisé par sa forme, sa taille, sa concentration et son orientation. La concentration en renfort est définie par la fraction volumique ou massique. Il s'agit d'un paramètre déterminant des propriétés du composite. Sa

distribution dans le volume l'est aussi car de nombreuses propriétés en dépendent comme le montre par exemple, la théorie de la percolation. Si elle est uniforme, les mesures ne dépendront pas du point de mesure.

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

Suivant la forme et la nature des constituants il est possible de classer les matériaux composites. En effet, en fonction de la forme nous trouvons deux grandes classes : les composites à particules et à fibres [135].

a- Composites à particules

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

b- Composites à fibres

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

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

Les renforts de fibres se présentent sous différentes formes commerciales :

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

I.8.3. Du composite au nanocomposite

Un composite est un matériau constitué de deux phases (ou plus) non miscibles ayant des propriétés et des rôles différents [136]. L'une, continue, est appelée matrice et l'autre, discontinue, appelée renfort (Figure I.28). Les composants doivent être physiquement identifiés : il doit exister une interface distincte entre eux. Ce mélange possède des propriétés nouvelles et on recherche en les associant un ensemble de performances supérieures aux composants pris séparément. Le renfort assure souvent la tenue mécanique et la matrice, la cohésion et le transfert des efforts vers le renfort.

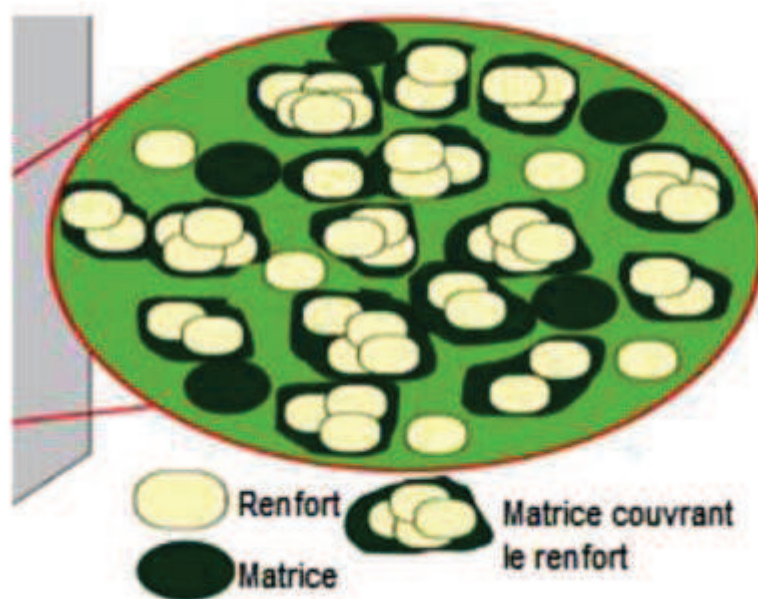


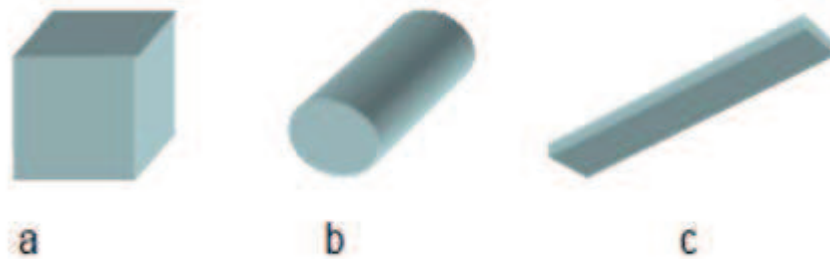
Figure I.28 Matériau composite

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

Un nanocomposite est un matériau composite dont le renfort possède au moins une des trois dimensions de l'ordre du nanomètre [137].

I.8.4. Classification des renforts

Il est nécessaire de définir, maintenant, les différentes formes de renfort. Il apparaît alors trois classes de renfort, les nanoparticules à trois dimensions nanométriques, les nanofibres et les feuillets (Figure I.29) [138].



*Figure I.29 Représentation schématique des différents renforts.
(a) nanoparticule ; (b) nanofibre ; (c) feuillet*

I.8.4.1. Nanoparticules à une dimension nanométrique : Feuillet

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

I.8.4.2. Nanoparticules à deux dimensions nanométriques : Nanofibres

Les Nanofibres sont des particules dont deux dimensions sont de l'ordre du nanomètre. La troisième est beaucoup plus grande. La grandeur caractéristique est le facteur de forme. Il est défini comme le rapport de la longueur sur le diamètre de la fibre

et est souvent supérieur à 100. Il existe des fibres creuses, les plus connues étant les nanotubes de carbone, et des fibres pleines (nanofils).

1.8.4.3. Nanoparticules à trois dimensions nanométriques

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

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

1.8.5. Les Différents nanocomposites

1.8.5.1. Nanocomposites à base de nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont très intéressants pour l'amélioration des propriétés mécaniques et électriques des polymères. Les inconvénients majeurs à leur utilisation sont l'existence de grandes forces de Van der Waals entre nanotubes qui conduit à leur agglomération et leur faible solubilité dans le plus grand nombre de solvants. Pour contourner ce problème, une modification physique ou chimique de la surface des nanotubes de carbone ou l'utilisation de surfactants sont des solutions très efficaces. La modification chimique consiste en la fonctionnalisation des nanotubes. Différentes variétés de fonctionnalisation ont été utilisées comme la création de liaisons covalentes [138-139], non covalentes [140-141], par réaction nucléophile, des réactions de cycloaddition [142-143] et des réactions radicalaires.

1.8.5.2. Nanocomposites à base de nanofeuillets

Les charges les plus utilisées sont les feuillettes de silice, on peut citer aussi d'autres charges comme le mica, le talc, etc... Selon la qualité de la dispersion, trois types de nanocomposites peuvent être obtenus (figure I.30) [144] :

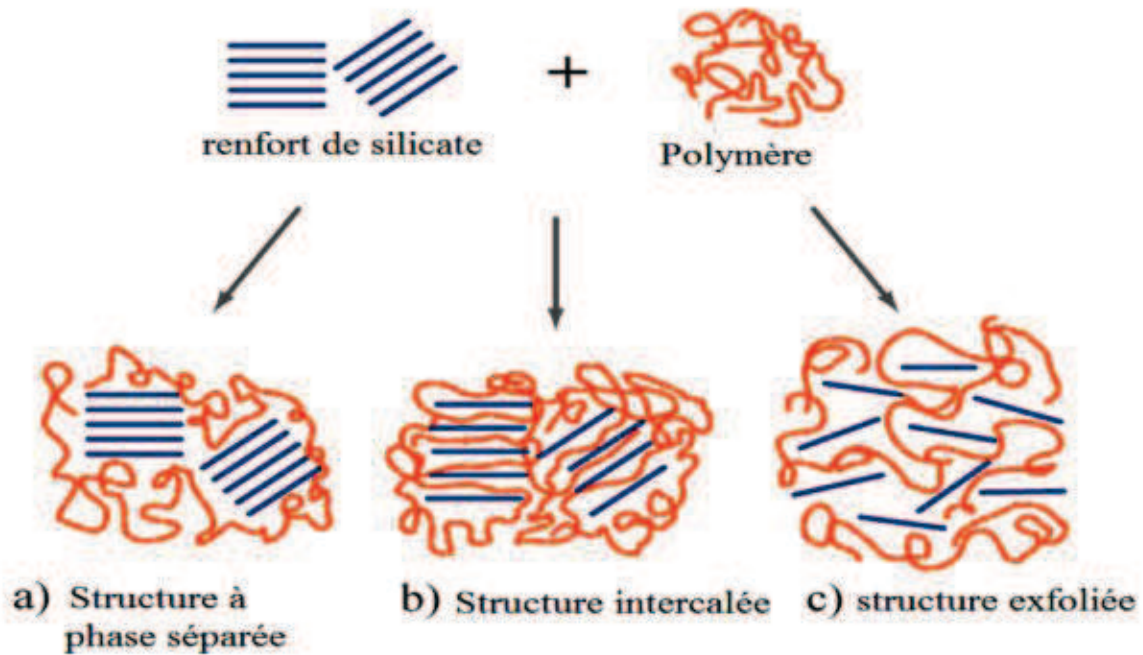


Figure I.30 Structure des trois types de composites

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

1.8.5.3. Nanocomposites à base de nanoparticules sphériques

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

- ✓ Le mélangeage direct qui consiste à mélanger directement les particules avec le polymère ou indirectement en utilisant un solvant.

- ✓ Le procédé sol-gel est l'hydrolyse et la condensation d'un précurseur à température ambiante pour former un oxyde métallique.
- ✓ La dernière méthode est un greffage in situ et polymérisation de macromolécule sur la surface des nanoparticules.

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

I.8.6. Le mélangeage direct

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

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

I.8.7. Le procédé sol-gel

Ce procédé a été utilisé avec succès pour préparer des nanocomposites polymère-silice, aluminium, oxyde de zirconium, oxyde de titane, oxyde de calcium etc... . Ce procédé est une bonne méthode pour obtenir des réseaux interpénétrés entre des phases organiques et inorganiques et de bonnes interactions polymère-charge. Plusieurs stratégies d'utilisation du procédé sol-gel sont appliquées pour la formation de matériaux hybrides.

- ✓ Une méthode consiste à former en premier le réseau de charge par le procédé sol-gel avant ;
- ✓ polymériser des groupements fonctionnels organiques en présence de ce réseau ;

- ✓ Alternativement à cette méthode, le procédé sol-gel peut être mené dans le réseau polymère préformé. Cette méthode a été utilisée pour synthétiser des nanocomposites: poly(diméthylsiloxane)-SiO₂[145], poly(diméthylsiloxane)-TiO₂[146] ou poly(diméthylsiloxane)-ZrO₂[147]. Le polymère réticulé est immergé dans un alcoxyde pur ou un mélange alcoxyde-catalyseur. Une fois gonflé, l'échantillon est mis en présence d'une atmosphère saturée d'eau ou d'une solution aqueuse pour hydrolyser l'alcoxyde. Ce type de synthèse est motivé par le désir de contrôler la taille des particules et obtenir une meilleure dispersion.
- ✓ Enfin le procédé sol-gel peut avoir lieu en même temps que la polymérisation, on parle alors de polymérisation simultanée. Cette méthode peut être rendue difficile par le couplage et la nécessaire comptabilisation des deux phases (organique et inorganique) pour former un bon matériel hybride. Dans cette méthode, il y a une compétition entre trois processus : la cinétique d'hydrolyse et de condensation de l'alcoxyde, la cinétique de polymérisation du polymère et l'aspect énergétique d'une séparation de phase. Si les deux cinétiques de formation des particules et de polymérisation du polymère sont très rapides, la séparation de phase est évitée rendant possible l'obtention d'un matériel homogène.

I.8.8. Le greffage in situ et polymérisation

Une autre méthode pour obtenir une bonne dispersion et d'éviter la séparation de phase est la polymérisation et le greffage. Les nanoparticules sont dispersées dans des monomères ou une solution de monomères, et le mélange est polymérisé par la méthode standard de polymérisation. Cette méthode donne une certaine souplesse dans la capacité d'ingénierie des surfaces de particules mises en composites. Outre l'interaction polymère-charge forte obtenue, la couche de polymère obtenue peut contrôler l'agrégation des particules.

- **La méthode « grafting to »**

La méthode dite « grafting to » [80] consiste à faire réagir une extrémité réactive des chaînes de polymères avec la surface de la nanoparticule. Dans ce cas, les polymères

peuvent aussi bien être synthétisés par polymérisation anionique, cationique, radicalaire ou par ouverture de cycle. Cependant, avec cette méthode, une faible densité de greffage ainsi qu'une faible épaisseur de couche de polymère sont le plus souvent obtenues. En effet, les chaînes de polymères doivent diffuser jusqu'à la surface du support afin de pouvoir s'y accrocher. Or cette diffusion est rendue d'autant plus difficile que la densité de greffage augmente ou que la taille des chaînes est importante ; cela se traduit, en général, par une augmentation de l'encombrement stérique et de la viscosité du milieu. De plus, en fin de réaction, la présence de chaînes libres résiduelles est très probable dans le milieu ; il faut alors les enlever lors d'une étape de purification supplémentaire.

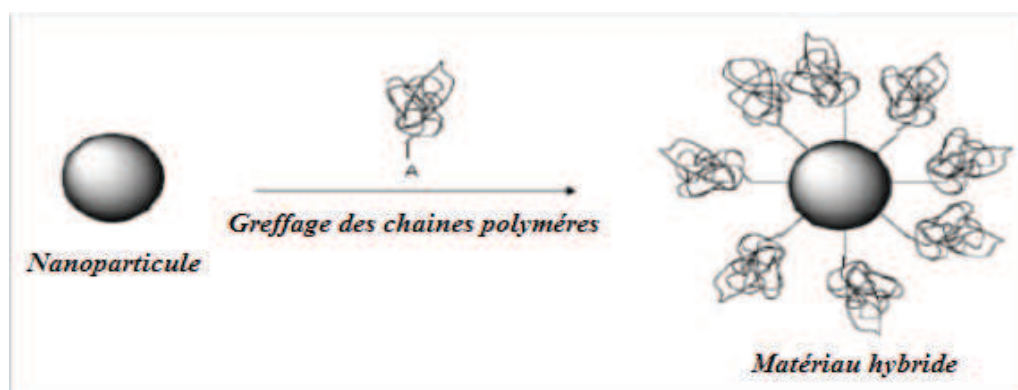


Figure I.31 Méthode « grafting to ».

- **La méthode « grafting from »**

La méthode « grafting from » [80] permet de s'affranchir des inconvénients rencontrés avec la méthode précédente. La méthode « grafting from » consiste à immobiliser dans un premier temps un amorceur de polymérisation à la surface de la particule. La polymérisation est ensuite conduite depuis la surface de la nanoparticule fonctionnalisée. Les polymères peuvent être synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée comme la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP), la polymérisation par transfert de chaîne réversible par addition/fragmentation (RAFT), ou la polymérisation contrôlée par les nitroxydes (NMP). La polymérisation contrôlée permet de préparer des matériaux bien définis, par un contrôle de la masse molaire et de la polymolécularité des chaînes polymères. Avec cette méthode, un taux de greffage

élevé peut être obtenu car la croissance des chaînes polymères a lieu à partir de la surface de la nanoparticule.

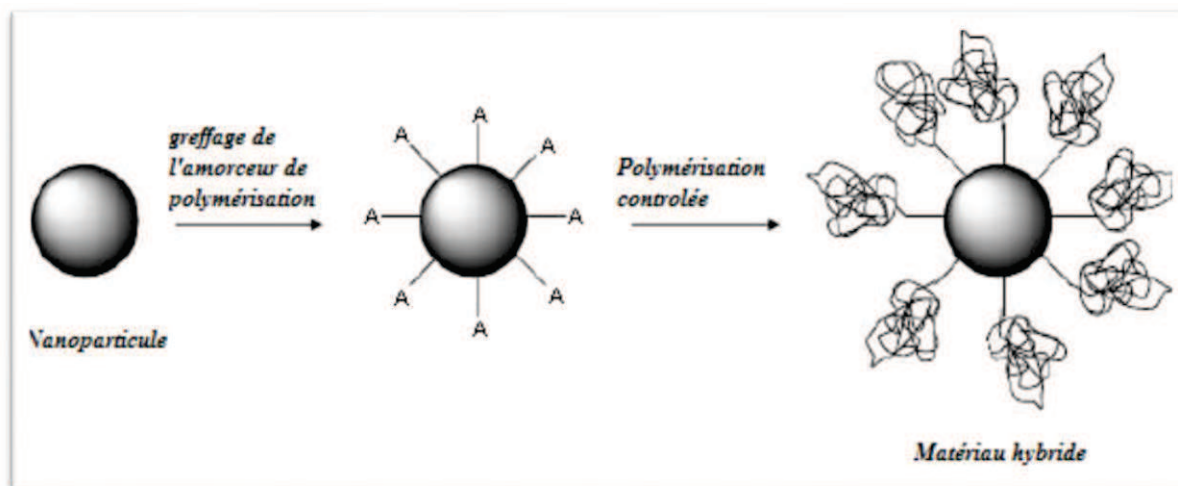


Figure I.32 Méthode « grafting from »

I.8.9. Les matériaux nanocomposites à base polymère

Les matériaux composites à base polymère sont aujourd'hui très utilisés dans l'industrie, et dans tous les domaines d'applications où sont utilisés les polymères. Ces matériaux composites permettent de combiner la mise en forme aisée des polymères, et d'en modifier les propriétés, en fonction de leur application. A une matrice polymère sont ajoutées, selon les besoins, des particules de différentes natures. Elles peuvent être des particules ou des fibres de carbone [148], des argiles [149], des céramiques [150], des particules métalliques [151], ou encore d'autres polymères [152].

Il est ainsi possible de réaliser un matériau sur-mesure. Les mécanismes qui régissent les combinaisons des propriétés des polymères et des particules sont assez mal connus, et peuvent différer selon la matrice ou la nature des particules. La connaissance de ces matériaux relève plus souvent d'une étude empirique que d'une modélisation précise à partir de lois de mélange. L'utilisation de nanoparticules peut présenter une modification exceptionnelle des propriétés, et en particulier : un renfort mécanique amélioré [153], des propriétés de barrière thermique ou de diffusion chimique [154-155], des propriétés diélectriques [156] et des propriétés optiques. [157-158]

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A.FAKHRI ; Thèse « synthèse par voie électrochimiques de nanostructures de polymères conducteurs sans emploi d'une matrice support », Université Pierre et Marie Curie – Paris 2014.
- [2] N.HOANG ; Thèse « Réalisation et caractérisation de structure composite Polyaniline-Polyurethane dans le domaine micro-ondes, modélisation et optimisation de blindage électromagnétique multicouche en utilisant un algorithme génétique », Université Bordeaux; 2005.
- [3] C.LIANG ; Thèse « Caractérisations électriques de polymères conducteurs intrinsèques Polyaniline / Polyuréthane dans une large gamme de fréquence (DC à 20 GHz) », Université du Littoral Côte d'Opale ; 2010.
- [4] L.AMEIRI ; Thèse « Analyse des propriétés électrochimiques et spectroscopiques des films de polymères conducteurs issus de l'électro-copolymérisation d'hétérocycles pentagonaux (thiophène, pyrrole, furanne) Université Ferhat Abbes Setif 2011.
- [5] S.PANOZZO ; Thèse «Etude des propriétés électroniques de nouveaux composés organiques électroluminescents», Université Joseph Fourier – Grenoble 1 ; 2003.
- [6] J.BALLET ; Thèse «Contribution à la réalisation de composants électroniques organiques à base de poly (3-octylthiophene) » ; Université Paul Sabatier ; 2006.
- [7] M.QUINTIN ; Thèse « Synthèse et caractérisation de nanoparticules et de nanocomposite, étude de leur comportement vis-à-vis de l'insertion électrochimique de Lithium»; Université de Bordeaux; 2006.
- [8] H.PAGES ; Thèse: «Optimisation des propriétés électro-optiques de polymères conducteurs pour des dispositifs électrochromes flexibles a signature infrarouge contrôlable»; Université de Tours; 2001.

- [9] F.HAMIDOUCHE ; thèses « Elaboration et caractérisation des nanocomposites conducteur », Université Mhamad Bougara , Boumerdes 2015
- [10] L.PRIESTER ; « Les joints de grains de la théorie à l'ingénierie Éditeur » ; Les Ulis France EDP Sciences. 2006.
- [11] P.M KOGUT & STRALEY ; J. P. J. Phys. C : Solid State Phys, 12 :2151, 1979.
- [12] S.-I LEE., Y.SONG, T.W NOH, X.D CHEN, and J.R GAINES. Phys. Rev. B, 34 :6719, 1986
- [13] Chris E. Scott. Overview of Spin Coating.
- [14] B.VANGA ; thèse « élaboration et caractérisation des polymères compositesconducteurs », Université de Maine 2010.
- [15] Kim, Y. T.; Kim, W. S.; Rhee, H. W.; Song, M.K « Iron corrosion protection by ultrathin conductive films based on polypyrrole/poly(methyl methacrylate) composite » ; Molecular Crystals and Liquid Crystals 445, 193-200, 2006.
- [16] Tan, L et al ; « Phase-separated, conducting composites from polyaniline and benzobisthiazole rigid-rod polymer » Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics 39, 2539-2548,2001
- [17] Broadbent, S. R.; Hammersley, J. M. Percolation processes. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society53, 629-641,1957.
- [18] Zhang, Q. H.; Jin, H. F.; Wang, X. H.; Jing, X. B. Morphology of conductive blend fibers of polyaniline and polyamide-11. Synthetic Metals 2001, 123, 481-485.
- [19] Scrosati, B. Conducting polymers: Advanced materials for new design, rechargeable lithium batteries. Polymer International 47, 50-55,1998.
- [20] Payerne, R. thèse « Structure et propriétés électroniques à différentes échelles de systèmes modèles de polymères conducteurs et semi-conducteurs », Université Joseph Fourier, France 2004.

- [21] N.EL KAMCHI, thèse « synthèses et propriétés électronique de nanocomposite à base de polyaniline, application à la réalisation d'un microcapteur organique électronique d'ammoniac et au blindage électromagnétique dans les bandes X et Ku », Université de Lille1 Sciences et technologies 19-20, 2012.
- [22] N.T.L HIEN ; thèse « Elaboration de films de polypyrrole par électropolymérisation sur un substrat fer et caractérisation de leurs propriétés de protection contre la corrosion », Université de Paris VI, France 2002.
- [23] Cornil, J ; Bredas, J. L « Nature of the optical-transitions in charged oligothiophenes » *Advanced Materials*7, 295-297, 1995.
- [24] A.CHARBA. Thèse « Synthèse de Poly (3,4-ethylènedioxythiophène) en milieux dispersants organiques » Université Bordeaux-1 ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES- Décembre 2011.
- [25] A. Pron, P. Rannou, « Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors », *Progress in polymer science*, 27 pp135-190,2002.
- [26] A. J. Heeger, *Synth. Metal*,125, 4, 2001.
- [27] H. Jürgen, *Electronically Conducting Polymers Topics in Current Chemistry*152, 1-47, 1999.
- [28] M. Mastragostino « Application of electroactive polymers (B. Scrosati) », *Electrochromic devices*, Ed. Chapman et Hall, 223, 1993.
- [29] Q. Pei, G. Zuccarello, M. Ahlshkog, O. Inganäs, *Polymer* 35, 1347,1994.
- [30] J. L. Bredas, G. B. Street. *Acc. Chem. Res.*10, 309,1985.
- [31] Esther M.Conwell « Statistics for polymers whose excitations are polarons, bipolarons, electrons and holes » *Journal of Synthetic Metals* Volume 11, Issue 1, P 21-28, June 1985.

- [32] Forzani, E. S.; Zhang, H. Q.; Nagahara, L. A.; Amlani, I.; Tsui, R.; Tao, N. J. A « Conducting polymer nanojunction sensor for glucose detection », *Nano Letters* 4,1785-1788,2004.
- [33] Voisin, P. « Lithographie de nouvelle génération par nanoimpression assistée par UV : étude et développement de matériaux et procédés pour l'application microélectronique », Université Joseph Fourier de Grenoble, France 2007.
- [34] Hernandez, R.; Diaz, A. F.; Waltman, R.; Bargon, J « Surface characteristics of thin films prepared by plasma and electrochemical polymerizations » *Journal of Physical Chemistry*88, 3333-3337,1984.
- [35] T. Yamamoto. K. Saneshika. A. Yamamoto. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 56 1497-1502,1983.
- [36] S. Guillerez, G. Bidan. *Synthetic Metals*93, 123-126,1998.
- [37] A.BEKHOUKH, thèse « Elaboration, caractérisation et propriétés électrochimiques des nanocomposites hybrides " polymères /nanoparticules " avec différentes matrices inorganiques : à base des isomères de chloroaniline et l'aniline» Université Mustapha Istambouli de MASCARA, P25-26, 2017.
- [38] J. C. Scott, J. H. Kaufman, P. J. Brock, R. DiPietro, J. Salem, and J. A. Goitia. *J. Appl. Phys*79, 2745,1996.
- [39] G.Wang, J. Swensen, D. Moses, and A. J. Heeger, *J. Appl. Phys* 93,6137,2003.
- [40] A. G. Manoj and K. S. Narayan, *Opt. Mater*21,417, 2002.
- [41] M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhees, J. Knol, J. C. Hummelen, P. A. Hal, and R. A. J. Janssen. *Angew. Chem. Int. Ed*; 42 3371,2003.
- [42] F. Hide, M. A. Diaz-Garcia, B. J. Schwartz, and A. J. Heeger. *Acc. Chem. Res* 30,430,1997.
- [43] M. D. McGehee and A. J. Heeger. *Adv. Mater* 12, 1655, 2000.

- [44] R. Koner et M. Diarmid, Des plastiques conducteurs, Pour la science ; 56, 1988.
- [45] V. Patapov et Tatarinttchik, Chimie organique, ed. Mir, Moscou ; (1976).
- [46] K Anuar, H.N.M. Ekarmul Mahumud, L.M. Yee, and N. Hanipah, Pacific Journal of Science and Technology 7, p 103- 107,2006.
- [47] J.W. Kim, F. Liu, H.J. Choi, S.H. Hong, J. Joo, Polymer 44, p 289,2003.
- [48] L Yee, A Kassim and E Mahmu d, Atan Mohd Sharif and M Haron, Analytical Sciences, 11, p 133- 138, 2007.
- [49] S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie and G. Sab ouraud, Chem. Soc. Rev 29, p183-293, 2000.
- [50] S Li, Y Qiu, X Guo, Journal of Applied Polymer Science, 114, p 2307,2009.
- [51] Huong Ho « Study of conducting materials by coupling of electrochemical impedance spectroscopy, gravimetry and contact angle » Pham Ngoc Thach University of Medicine 2012.
- [52] F.HAMIDOUCHE « Élaboration et caractérisations des nanocomposites conducteurs à base de (PPY(Cl)/Zéolithe HY/TiO₂) » Juin 2015. (DOI: 10.13140/RG.2.1.1005.3288).
- [53] A. Angeli, C. Gazz. Chim Ital. 46, 279,1916.
- [54] S. Rapi, V. Bocchi, G. P. Gardini. Synth. Met. 24, 217,1988.
- [55] R. E. Mayers. J. Electr. Mater. 2, 61,1986.
- [56] V. Bocchi, G. P. Gardini. J. Chem. Soc. Chem. Commun.148,1986.
- [57] K. C. Khulbe, R. S. Mann, C. P. Khulbe. J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 20, 1089,1982.
- [58] M. M. Ayad. J. Appl. Polym. Sci. 53, 1331,1994.

- [59] R. B. Bjorklund. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 83, 1507,1987.
- [60] S. Maeda, S. P. Armes. *J. Mater. Chem.* 4, 935,1987.
- [61] T. Ojio, S. Miyata, *Polymer J.* 18, 95,1986.
- [62] M. Asano, M. Inoue, Y. Takai, T. Mizutani, M. Ieda. *Jap. J. Appl. Phys.*28, 713,1989.
- [63] A. F. Diaz, J. Crowley, J. Bargon, G. P. Gardini, J. B. Torrance. *J. Electroanal. Chem.* 121, 355,1981.
- [64] E. M. Genies, G. Bidan, A. F. Diaz. *J. Electroana. Chem.*149, 101,1983.
- [65] S.H. Hong et al, *Current Applied Physics* 1, p 447–450, 2001
- [66] Z Guo, B Richard, H Kaner, T Hahn, *J Nanopart Res* 11, p1441–1452, 2009.
- [67] H. Rasika, M Fianchini., R.M. G Rajapakse, *polymer* 47, p7349- 7354,2006.
- [68] A. LIU, S. Oliveira, *Materials Science- Poland* 27, p 265,2009.
- [69] R Akinyeye, I Michira, M Sekota, A Al - Ahmed, P Baker, E Iwuoha, *Electroanalysis*18, 2441,2006.
- [70] K Boukerma, Y Piquemal, M Chehimi, M Mravc̣'a'kova', M Omastova', P Beaunier, *Polymer* 47,569–576,2006.
- [71] K Anuar, S Murali, A Fariz, M Ekramul, *Materials science*10, p255, 2004.
- [72] J. C. Valmalette, L. Lemaire, G. L. Hornyak, J. Dutta and H. Hofmann : *Analisis* 24 (6) ; M 7-25 1996.
- [73] M. Wautelet : *Les nanotechnologie.* Dunod, Paris 2003.
- [74] J.A. Monty Claude, *Nanomaterials: the state of the art. High. Temp. Chem. Processes* Vol.3, p 467-480 1994.

- [75] D. Nsheva, C. Raptis, Z. Levi, Z. Popovic, I. Hinic ; J. of Luminescence 82, 233,16 1999.
- [76] R. H. Kodama, A. E. Nash, F. E. Spada, and A. E. Berkowitz: NATO Advanced Study Institute on Nanophase Materials, G. C. Hadjipanayis and R. W. Seigel (eds.), Kluwer Academic Publishers: 101,1994.
- [77] P. Costa : Techniques de l'ingénieur, traité Matériaux Métalliques, M 4027.
- [78] Bardshey, D. T. J. Hurle and J. B. Mullin: Crystal growth a Tutorial approach, N. Holland 1979.
- [79] A. Ekimov: Journal of luminescence 70: 1-20,1996.
- [80] I.RADJA these « Synthèse et caractérisation des matériaux composites conducteurs organique/inorganique à base des isomères d'anisidine et d'aniline sur différents support » Université Mustpha Istambouli de Mascara , 55-62,2016.
- [81] Y.-M. Chiang, E.B. Lavik, I. Kosacki, H.L. Tuller and J.Y. Ying, Size effect on the electronic properties of doped and undoped ceria., J.Electroceramics, Vol.1(7), pp.7-14, 1997.
- [82] A. E. Ramanov: Properties of the defects in nanostructured materials, Russian Academy of sciences, Polytechniques kaja 26, St. Petersburg, Russia
- [83] P. Andre : Thèse de doctorat, Université Paris et Marie Curie (Paris VI) 2001.
- [84] Gao, Y.F.; Nagai, M. Langmuir , 22, 3936-3940 ,2006.
- [85] Znaidi, L .Materials Science and Engineering B, 174, 18–30,2010.
- [86] Pages, C. thèse doctorat d'état, 2007, Université Toulouse III - Paul Sabatier.
- [87] Benelmadjat, B. Thèse de doctorat d'état, Université Mentouri-Constantine, Algérie, 2011.
- [88] Chelouche, A. Thèse de doctorat d'état, Université Constantine, Algérie 2007 .

- [89] Brochen.S ; thèse de doctorat d'état, Université Grenoble ; France 2012.
- [90] Zhou.K ; thèse de master, Université Med Khider Biskra, Algérie 2014.
- [91] Moustaghfir. A, thèse de doctorat d'état, Université Blaise Pascal ; France 2004.
- [92] Sammar.S ; thèse de doctorat d'état, Université Badji Mokhtar Annaba-Algérie 2012.
- [93] Benchicha.K ; thèse de magister, Université Mohamed Khider Biskra-Algérie 2013.
- [94] Bedia .A ; thèse de doctorat, Université Abou Bakr Belkaide – Tlemcen, Algérie 2015.
- [95] Chahmat, N. thèse doctorat d'état, Université Badji Mokhtar-Annaba, Algérie 2014.
- [96] B.J.S. Johnson et A. Stein, *Inorg. Chem.*40, 801-808, 2001.
- [97] M.T. Hoffmann, S.M.C. Neiva, M.R. Martins et D.W. Franco, dans *Chemically Modified Surfaces*, H.A. Mottola et J.R. Steinmetz Eds, Elsevier, Amsterdam, 257, 1992.
- [98] K.M.R. Kallury, W.E. Lee et M. Thomson, *Anal. Chem.*65, 2459-2467,1993.
- [99] B .Blland,G.Barbottin,Defects in silica films,their nature.their properties tire de instabilities in silicon devices ,G.Barbottin et A.Vapaille,vol. 1,p.104-149,Elsevier editions ,1986.
- [100] JR.L.Mozzi,B.E.Wrren,the structure of vitreous silica ,*J.Appl.cryst.*,vol.2,p.164, 1969.
- [101] HeaneyP. J. « Structure and chemistry of the low-pressure silica polymorphs. In *Silica: physical behavior, geochemistry and materials applications* », *Reviews in Mineralogy*, N°29, Washington, D.C., p .1 - 40,1994.

- [102] Cesbron F., Lebrun P., Le Cléach J.- M., Deville J. Quartz et autres minéraux de la silice, Minéraux et fossiles, Hors-série n° 11, p100, 2000.
- [103] Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. Rock -forming minerals, vol. 4 : framework silicates, London, p 435 ,1967.
- [104] Dusausoy Y. Cours de minéralogie : les silicates, 1981.
- [105] Wenden H.E. Ionic diffusion and the properties of quartz, I. The direct resistivity, American Mineralogist, vol. 42, p. 859- 888, 1957.
- [106] M. Caroline and all. Journal of Non-Crystalline Solids 279,119-125,2001.
- [107] Verhoogen J. Ionic diffusion and electrical conductivity in quartz, American Mineralogist, vol. 37, p. 637- 655, 1952.
- [108] R. Williams. phys.Rev.A, Vol.56 (9), p.140, 1965.
- [109] Z.A.Weinberg, W.C.Jonson , M.A. Lampert, Détermination of the sign of the carrier Transported across SiO₂ films on Si, Appl.ph ys.Lett. Vol.25(1), p.42.43, 1974.
- [110] Guillot R. Thèse « Etudes des corrélations entre propriétés structurales et physiques dans la famille de matériaux piézoélectriques type quartz par diffraction de rayons X » Université H. Poincaré, Nancy I, p250, 2002.
- [111] Cesbron F., Lebrun P., Le Cléac h J.- M., Deville J. Quartz et autres minéraux de la silice, Minéraux et fossiles, Hors-série n_11, p100, 2000.
- [112] Usnarski G. Caractères et conditions de gisement de deux quartzs industriels. Clermont, Université de Clermont : p149,1974.
- [113] HONGWE International group LTD, HWANANO MATERIALS, Dioxyde de silicium, application de nanoparticules de silice (SiO₂) et utilisations 07-29-2016.

- [114] Leger, J.M., Tomaszewski, P.E., Atouf, A., Pereira, A.S. Pressure-induced structural phase transitions in zirconia under high pressure, *Physical Review B*, 47(21), 14075-14083,1993.
- [115] Ohtaka, O., Fukui, H., Kunisada, T., Fujisawa, T., Funakoshi, K., Utsumi, W., Irifune, T., Kuroda, K., Kikegawa, T. Phase relations and equations of state of ZrO₂ under high temperature and high pressure, *Physical Review B*, 63, 174108/1-174108/8, 2001.
- [116] French, R.H., Glass, S.J., Ohuchi, F.S., Xu, Y.N., Ching, W.Y. Experimental and theoretical determination on the electronic structure and optical properties of the three phases of ZrO₂, *Physical review B Condensed Matter* 49(8), 5133-514,1994.
- [117] O.Bernard, A.M.Huntz, M.Andrieux, W.Seiler, V.Ji, S.Poissonnet, *Appl. Surf. Sci.* 253,4626,2007.
- [118] J.F.Shackelford, R.H. Doremus, *Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing*, New York: Springer-Verlag ,2008.
- [119] A.Bravo-Leon, Y.Morikawa, M.Kawahara, M.J.Mayo, *Acta. Mater.* 50, 4555, 2002
- [120] T.Sakuma, Y.I.Yoshizawa, H.Suto, *J. Mater. Sci.* 20,2399, 1985.
- [121] D.Simeone, G.Baldinozzi, D.Gosset, M.Dutheil, A.Bulou, T.Hansen, *Phys.Rev. B.* 67,064110, 2003.
- [122] J.Park , *Bioceramics*, Springer, New York, 2008.
- [123] C.Zhao, G.Roebben, H.Bender, T.Young, S.Haukka, M.Houssa, M.Naili, S.De Gendt, M.Heyns, O.Van Der Biest, *Microelectronics Reliability* . 41,995, 2001.
- [124] T.Ngai, W.J.Qi, R.Sharma, J.Fretwell, X.Chen, J.C.Lee, S.Banerjee, *Appl.Phys. Lett.* 76, 502,2000.

- [125] M.Morita, H.Fukumoto, T.Imura, Y.Osaka, M.Ichihara, J. Appl. Phys. 58 2407,1985.
- [126] J.D.Comins, P.E.Ngoepe, C.R.A.Catlow, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 86 1183,1990.
- [127] R.W.Vest, N.M.Tallan, Journal. Am. Ceram. Soc. 48, 472,1965.
- [128] A.Kumar, D.Rajdev, D.L.Douglass, Journal. Am. Ceram. Soc. 55, 439,1972.
- [129] C.M.LEROY thèse « Films mésoporeux de TiO₂ ou ZrO₂ dopés Eu III de la localisation des ions Eu III à l'étude des corrélations entre les propriétés de Luminescence et la réactivité de surface » Université bordeaux 1, 2009.
- [130] A. N. Shipway, E. Kats, I. Willner, Chemplys. Chem. 1, 18-52, 2000.
- [131] M. C. Daniel, D. Astrue. Chem. Rev, 104, 293-346, 2004.
- [132] L. beau J. Mater 9-34-1999.
- [133] C. Sanchez and F. Ribot, Design of organic-inorganic materials synthesized via sol-gel Chemistry, new journal of chemistry, Vol. 18, p 1007, 1994.
- [134] J. Vinas, Thèse de doctorat, 2008.
- [135] J.M. Berthelot, « Matériaux composites, comportement et analyse des structures », Edition TEC & DOC, Cachan, 1999.
- [136] J. Renard, Hermès Sciences Publications, Cachan, 2005.
- [137] M. Wautelet et coll., « Les nanotechnologies », Edition Dunod, Paris, 2003
- [138] P.J. Boul, J. Liu, E.T. Mickelson, C.B. Hu_man, L.M. Ericson, I.W. Chiang, K.A. Smith, D.T.Colbert, R.H. Hauge, J.L. Margrave, R.E. Smalley ; Chemical Physics Letters 310, 367, 1999.

- [139] J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E Smalley and J. M. Tour ; J. Am. Chem. Soc. 123,6536, 2001.
- [140] M. J. O Connell, P. Boul, L. M. Ericson, C. Hu_man, Y. Wang, E. Haroz, C. Kuper, K. D. Ausma, J. Tour, R. E. Smalley ; Chemical Physics Letters 342 265,2001.
- [141] A. B. Dalton, C. Stephan, J. N. Coleman, B. McCarthy, P. M. Ajayan, S. Lefrant, P. Bernier, W.J. Blau, and H. J. Byrne ; J. Phys. Chem. B 43,104, 2000.
- [142] Y. Sun, S. R. Wilson, and D. I. Schuster ; J. Am. Chem. Soc. 123(22) 348, 2001.
- [143] J. L. Bahr, J. M. Tour ; Chem. Mater. 13, 3823, 2001.
- [144] M. Alexandre, P. Dubois ; Materials Science and Engineering 28,1, 2001.
- [145] D.W. McCarthy, J. E. Mark, D. W. Scha_er ; Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics 36,1167, 1998.
- [146] S. B. Wang and J. E. Mark ; Polymer Bulletin 17, 271, 1987.
- [147] S.Murugesan, Gil S. Sur, J. E. Mark ; Journal of Organic and Organometallic Polymers 14, 239, 2004.
- [148] E.T. Thostenson et al. Nanocomposites in context Composites Science and Technology 65,491–516, 2005.
- [149] S. Ray and M. Okamoto Polymer/layered silicate nanocomposites « a review from preparation to processing Prog », Polym. Sci. 28,1539–1641, 2003.
- [150] S.C. Tjong, Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites Materials Science and Engineering R: Reports 53 3-4, pp. 73-197, 2006.
- [151] S. Horiuchi, Y. Nakao, Polymer/Metal Nanocomposites: Assembly of Metal Nanoparticles in Polymer Films and their Applications, Current Nanoscience, 3 3, pp. 206-214, 2007.

- [152] L. Yu, K. Dean and L. Li Polymer blends and composites from renewable resources *Progress in Polymer Science (Oxford)* 31 6, pp. 576-602, 2006.
- [153] Hsiao K-T, Alms J, Advani S G. Use of epoxy/multiwalled carbon nanotubes as adhesives to join graphite fibre reinforced polymer composites. *Nanotechnology* ; 14 (7) : 791-793, 2003.
- [154] G. Choudalakis and A.D. Gotsis Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review *European Polymer Journal* 45 967–984, 2009.
- [155] Jui-Ming Yeh and Kung-Chin Changa Polymer/layered silicate nanocomposite anticorrosive coatings *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 14 3 275-291, 2008.
- [156] L. Ramajo, M. Reboredo, M. Castro Dielectric response and relaxation phenomena in composites of epoxy resin with BaTiO₃ particles *Composites: Part A* 36 1267–1274, 2005.
- [157] Mingna Xiong, Guangxin Gu, Bo You, Limin Wu Preparation and Characterization of Poly(styrene butylacrylate) Latex/Nano-ZnO Nanocomposites *Journal Appl Polym Sci* 90, 1923–1931, 2003.
- [158] H-S. Hung and S-H. Hsu Biological performances of poly (ether) urethane silver nanocomposites *Nanotechnology* 18 47, 2007.

CHAPITRE II :

METHODES & MATERIELS

Introduction

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

- **Les techniques d'analyse structurale** : Pour une utilisation pratique éventuelle d'un matériau nouvellement fabriqué il est nécessaire de bien déterminer tous ses paramètres structuraux. Pour la caractérisation structurale des matériaux élaborés (des polymères et des nanocomposites) et des nanoparticules, on a eu recours à plusieurs techniques d'analyse telle que la diffraction des rayons X (DRX) pour l'identification des phases, la Spectroscopie Infrarouge (FTIR) pour donner les modes de vibrations, et La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) pour détecter leur composition chimique de la surface. L'étude spécifique de leurs caractéristiques structurales permettra également d'optimiser leur mode d'élaboration en fonction des propriétés optiques (obtenu par l'UV-visible).
- **Techniques de caractérisation thermique** : La caractérisation thermique se fait par l'analyse thermogravimétrique ATG afin de déterminer les pertes de masse de nos matériaux tout au long d'un cycle de température.
- **Le comportement électrochimique** : a été étudiée par voltammétrie cyclique.
- **Les valeurs de conductivités** : sont mesurées par la méthode des quatre points.

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

chimique, d'étudier leur répartition dans les matrices, d'évaluer la qualité cristalline des matériaux synthétisés, d'estimer leur taille, d'établir leur morphologie et de définir leur orientation. [1]

II.1. PRODUITS ET MATERIELS

Lors de toutes les études menées au cours de ces expériences, les produits utilisés sont détaillés dans le tableau suivant :

Tableau II.1 Les Produits utilisés

<i>Les monomères</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Pyrrole (Py) (Aldrich). - N-méthylpyrrole (mPy) (Aldrich).
<i>Les supports</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Oxyde de Zirconium ZrO_2 (Sigma-Aldrich 99%), - Oxyde de Silicium SiO_2 (Sigma-Aldrich 99%) - Oxyde de zinc ZnO (Sigma-Aldrich 99%)
<i>L'acide utilisé (le dopant)</i>	- L'acide chlorhydrique HCl (Merck , 37%).
<i>L'oxydant utilisé</i>	- Persulfate d'ammonium $(NH_4)_2S_2O_8$ (APS) (Biochem chemopharma).
<i>Dédopant utilisé</i>	- Hydroxyde d'ammonium NH_4OH (Merk).
<i>D'autres produits</i>	<ul style="list-style-type: none"> - 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%). - N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP)(Aldrich).

II.2. SYNTHÈSE DES NANOCOMPOSITES

II.2.1. Synthèse des nanocomposites obtenus par homopolymérisation oxydative

Les nanocomposites polymères / charges ont été préparés par polymérisation oxydative. Dans un premier temps, les nanoparticules ZnO, SiO₂ et ZrO₂ ont été dispersées dans HCl (0.1M) sous agitation mécanique simultanée et sonication pendant 1h pour activer la surface des nanoparticules. Dans des conditions acides, la charge de surface des nanoparticules de (ZnO, SiO₂ ou ZrO₂) devient positive et les ions Cl⁻ sont adsorbés sur leur surface pour la compensation de charge, formant ainsi les nanoparticules fonctionnalisées par HCl.

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, la polymérisation du monomère (Py / ou mPy) a été réalisée à température ambiante comme suit. Typiquement, 25 ml de solution de HCl 0.1 M contenant 0,22 mole de monomère avec la variation des quantités de support activé (ZnO / ou ZrO₂ / ou SiO₂) de 0.5g, 1g et 1.5g.

Puis une quantité appropriée de APS dans une solution de HCl a été ajoutée goutte à goutte pour commencer la polymérisation chimique dont le rapport molaire de APS : (Py / ou mPy) était de 1: 1. La polymérisation a été effectuée sous agitation pendant 24 heures.

Les suspensions de nanocomposites (Py / ou mPy) / nanoparticules noires sont filtrées, lavées soigneusement avec de l'éthanol, de l'eau trois fois jusqu'à ce que le filtrat soit incolore (afin d'éliminer les traces des oligomères, excès d'oxydant et les monomères résiduelles aux nanocomposites finaux) et finalement avec du NH₄OH.

Les matériaux nanocomposites ont été séchés sous vide à 60 ° C pendant 24 heures pour d'autres caractérisations [2-3].

Remarque : les volumes des monomères sont :

Tableau II.2 Les volumes des monomères utilisés pour l'homopolymérisation

Le Volume de pyrrole v ' 	0.49 ml
Le volume de methyl-pyrrole v'	0.38 ml

II .2.2. Synthèse des composites obtenus par copolymérisation oxydative

Le même procédé cité auparavant a été suivie, avec l'utilisation de pyrrole et de methylpyrrole pour obtention d'un copolymère poly (Py-co-mPy) 0.22 M où le rapport des monomères 50 :50 .

Remarque : pour avoir une concentration de 0.22 M les volumes des monomères utilisés sont :

Tableau II.3 Les volumes des monomères utilisés pour la copolymérisation

Le volume de pyrrole v' 	0.19 ml
Le volume de methylpyrrole v'	0.24 ml

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

II.3.1. Techniques de caractérisation structurale

II.3.1.1. Spectrométrie infrarouge

II.3.1.1.1.Principe

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est une méthode d'analyse structurale, sensible à la nature de la liaison entre les atomes d'une molécule. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la

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

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

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

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

Un spectre IR se divise approximativement en deux parties :

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

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier

de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent ; un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre à un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

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

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

Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier. Le spectre FT-IR est une véritable carte d'identité du matériau, extrêmement riche en information. Les longueurs d'ondes auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les bandes d'absorption aux différentes liaisons rencontrées dans les composés. Le dépouillement du spectre se fait en s'appuyant sur des tables fournies. La consultation des tables et le croisement des résultats permettent à ce stade une attribution probable des bandes et une identification des groupements chimiques correspondants.

Dans ce travail les spectres de la FT-IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre **Bruker Alpha** dans un intervalle 4000-400 cm^{-1} .

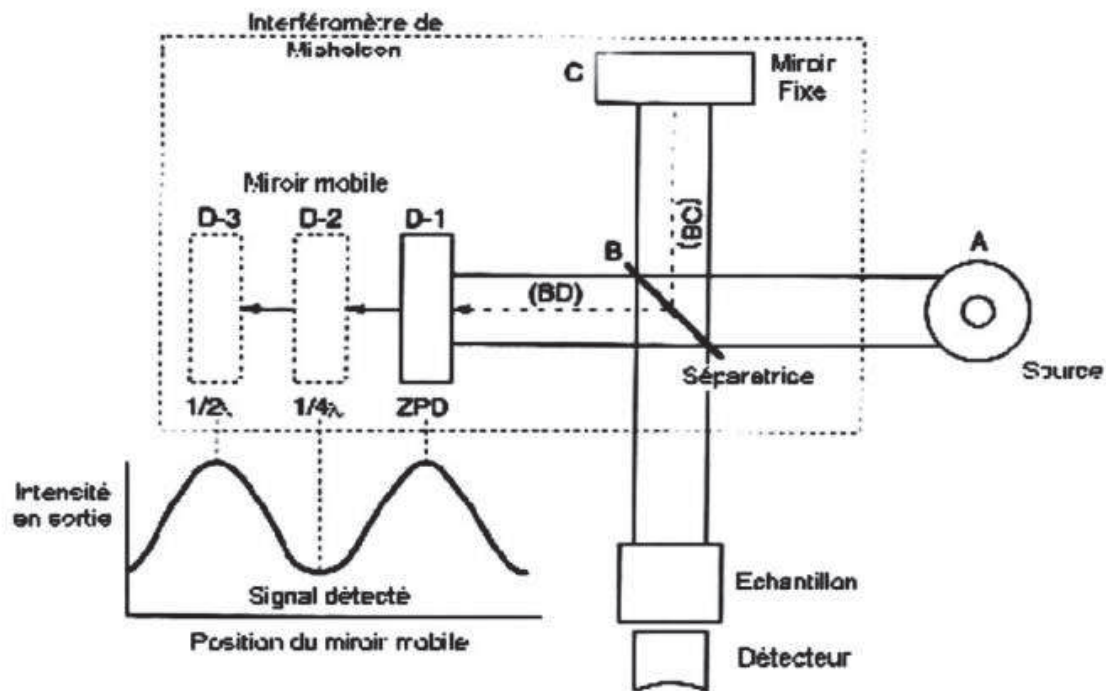


Figure II.1 Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier [1]

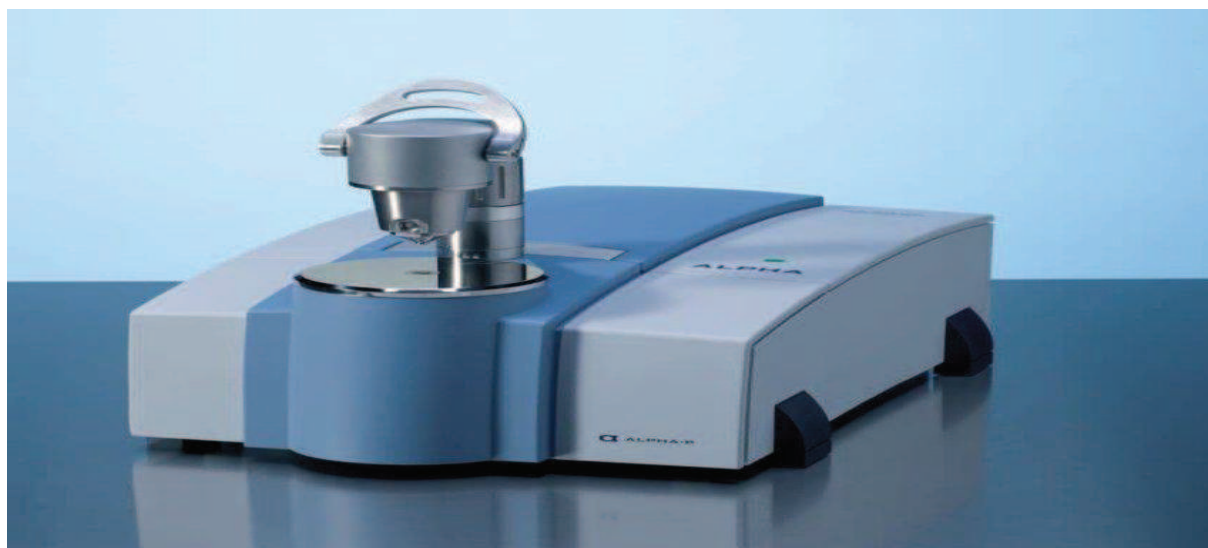


Figure II.2 Spectromètre infrarouge à transformé de Fourier Bruker Alpha

II.3.1.2. Diffraction des RX

II.3.1.2.1. Introduction

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

II.3.1.2.2. Principe

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ($0.1 < \lambda < 10\text{nm}$) sur un échantillon argileux orienté ou non. Le rayonnement pénètre le cristal [6], il ya absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans les toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la Loi de Bragg.

❖ Loi de Bragg

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

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

où

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

d_{hkl} : distance entre les plans réticulaires.

n : ordre de la réflexion.

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

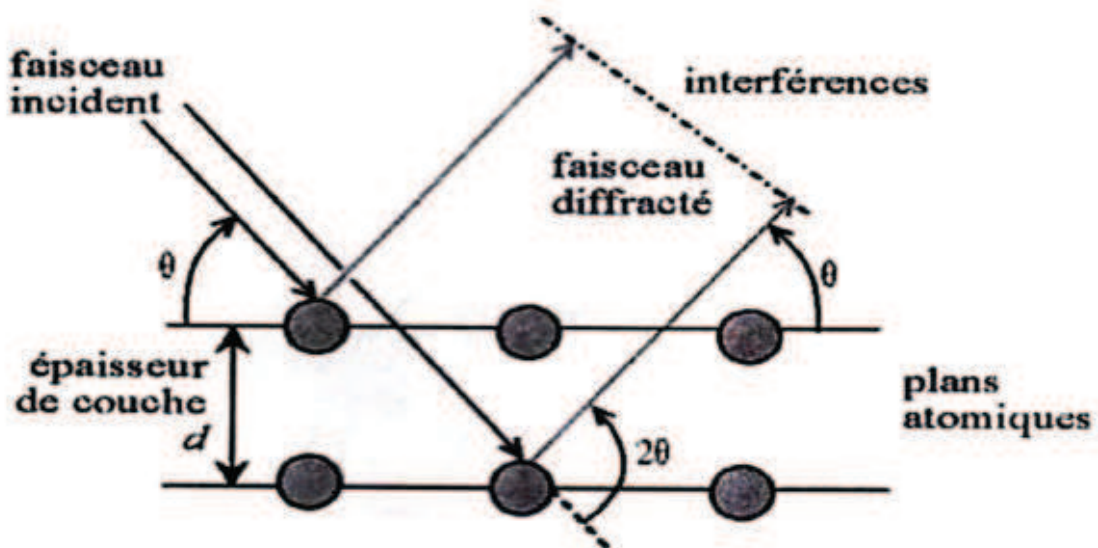


Figure II.3 Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives [7]

La Figure II.4 montre le schéma du principe d'un diffractomètre. L'identification des phases existantes est effectuée en comparant les pics du spectre de diffraction à une banque de donnée JCPDS Card. Chaque diagramme de diffraction des rayons X est caractéristique d'un composé donné. Donc les intensités et les positions angulaires des raies sont propres au matériau. La position angulaire (θ_{hkl}) des raies de diffraction obéit à la relation de Bragg.

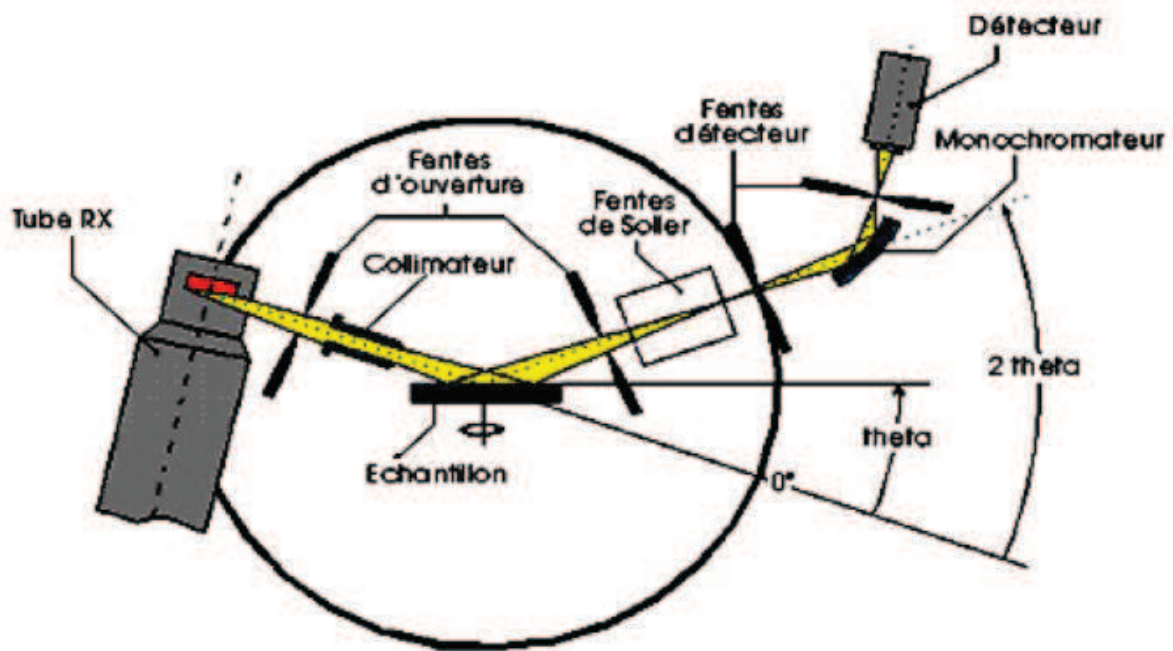


Figure II.4. Principe de la diffraction des rayons X

La connaissance des angles de diffraction permet donc de calculer les distances interréticulaires d_{hkl} et permet de déduire qualitativement les phases en présence par comparaison des distances inter-réticulaires calculées avec celles stockées dans la base des données (fichiers JCPDS par exemple) pour les composés déjà connus et répertoriés.

La diffraction des rayons X des nanocomposites en poudre a été obtenue en utilisant un équipement Bruker CCD-Apex avec un générateur de rayons X (filtre Cu $K\alpha$ et Ni) fonctionnant à 40 kV et 40 mA. (Présenté dans la figure II.5)

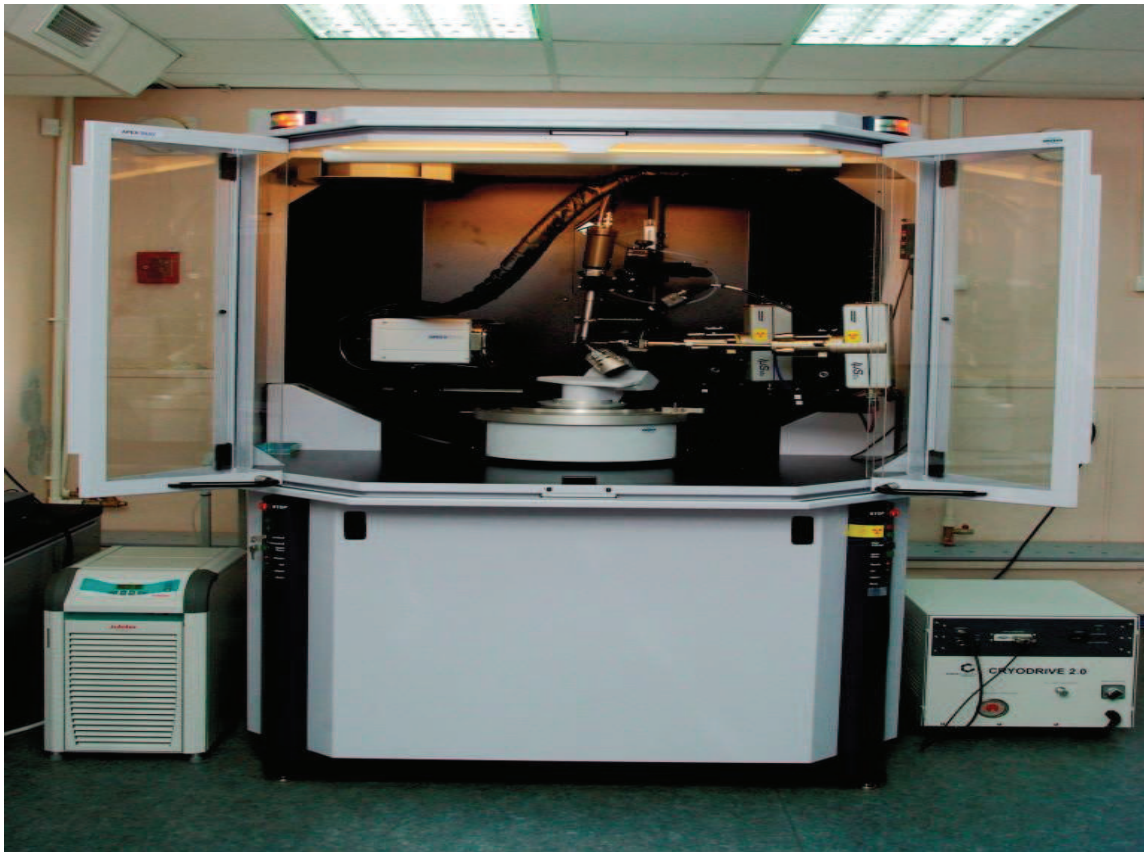


Figure II.5 L'équipement Bruker CCD-

II.3.1.3. La spectroscopie de photoélectron (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est une technique qui permet de détecter la composition chimique de la surface d'un échantillon sur une profondeur de 10 nm. Son principe repose sur une détermination issue d'un bombardement mono-énergétique de rayons X (Figure II.6) afin de donner l'énergie nécessaire aux électrons de surface pour se libérer de l'attraction de leur noyau. Cette énergie est caractéristique de l'environnement de l'électron et donc de la fonction chimique. Les électrons arrachés sont collectés et leur énergie est ensuite caractérisée. L'énergie mesurée au niveau du détecteur correspond à la différence entre l'énergie émise et l'énergie nécessaire pour arracher les électrons de la surface du matériau.

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

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

$$h\nu = E_c + E_L$$

Avec

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

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

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

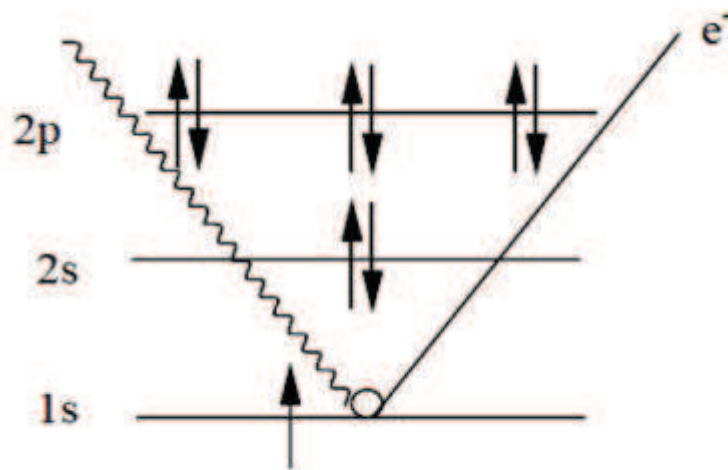


Figure II.6 Schéma de principe de l'XPS

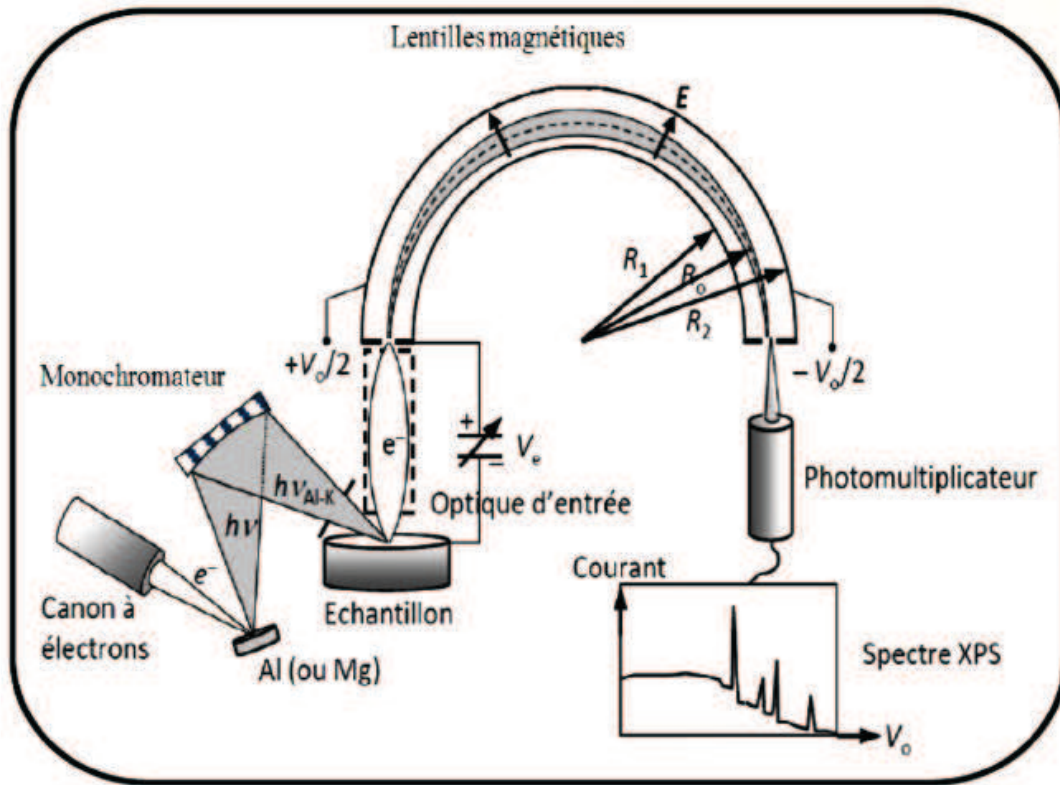


Figure II.7 Représentation schématique d'un spectromètre à photoélectrons XPS [8].

Les mesures de XPS ont été réalisées sur un spectromètre d'électrons VG-Microtech Multilab 3000 utilisant un rayonnement Mg-Ka non monochromatisé (1253,6 eV) provenant d'une source d'anode jumelle fonctionnant à 300 W (20 mA, 15 kV) et un analyseur d'électrons hémisphérique équipé de neuf multiplicateurs d'électrons channeltron. La pression de la chambre d'analyse pendant les balayages était d'environ 5×10^{-7} Pa. La bande d'énergie (BE) de pic C1s à 286,4 eV est prise comme étalon interne.

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

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

II.3.2. Techniques de caractérisation optique

II.3.2.1. Spectroscopie UV-Visible

L'étude des absorptions nécessite l'utilisation d'un appareil appelé spectromètre. La caractérisation par absorption optique permet de vérifier la formation de nanocristaux dans le mélange réactionnel puisque ces objets possèdent des niveaux d'énergie discrets [9], ce qui se traduit par la présence de pics d'absorption sur le spectre. La position des pics d'absorption donne ensuite l'énergie des niveaux excités. Donc cette méthode est devenue un outil important pour mettre en évidence les effets de confinement quantique induits par la faible taille des cristallites [10].

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur le changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. On détermine la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue. En analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière monochromatique. Ces méthodes d'analyse sont intéressantes car elles permettent de travailler sur de faibles quantités de substances et sont non destructrices. Elles s'appliquent à un très grand nombre de dosages.[10]

Nous avons caractérisé la structure électronique de nos échantillons en utilisant la spectroscopie d'absorption UV-visible, après l'extraction de polymère à partir du composite par le solvant NMP les spectres UV ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Hitachi-U 3000 (figure II.8).

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

L'excitation d'un électron appartenant à un doublet libre (électrons non liants) de l'azote, de l'oxygène, du soufre ou des halogènes par exemple, sur une orbitale moléculaire anti-liante σ^* est appelée transition $n-\sigma^*$. Ces transitions nécessitent des

énergies plus faibles que les transitions $n-\pi^*$ car les niveaux énergétiques des orbitales non liantes n sont plus élevées que ceux des orbitales liantes π .

Si l'atome portant le doublet électronique non partagé fait partie d'un système insaturé au sein d'une molécule, ou est conjugué avec un tel système, une transition d'énergie encore plus faible peut se produire ; c'est la transition $n-\pi^*$ qui consiste en une excitation d'un électron non liant n sur une orbitale π^* anti-liante.

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

a- Source

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

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

b- Monochromateur

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

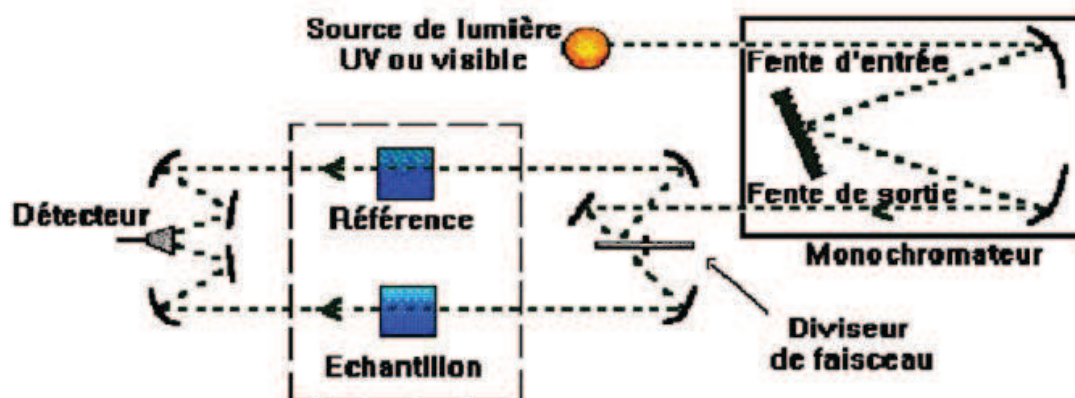


Figure II.8 Schéma de principe d'un spectromètre d'absorption UV- visible double faisceau

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

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

c- Diviseur de faisceau ou photomètre

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

d- Détecteur

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



Figure II.9 Spectrophotomètre Hitachi-U 3000

II.3.3. Techniques de caractérisation thermique

II.3.3.1. Analyse thermogravimétrique ATG

L'analyse thermogravimétrique consiste à suivre la perte de masse d'un produit tout au long d'un cycle de température. La perte de masse est mesurée à l'aide d'une thermo-balance dont le principe est basé sur l'équilibre d'un fléau entre la masse de départ (le zéro) et la masse variant au cours du temps. Tout basculement de ce fléau lié à une perte de masse est détecté par une source lumineuse infrarouge et deux photodiodes. Un courant électrique, directement proportionnel à la perte de masse est alors imposé pour rétablir l'équilibre du fléau. Sous un flux d'azote.

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.10). 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. [11]

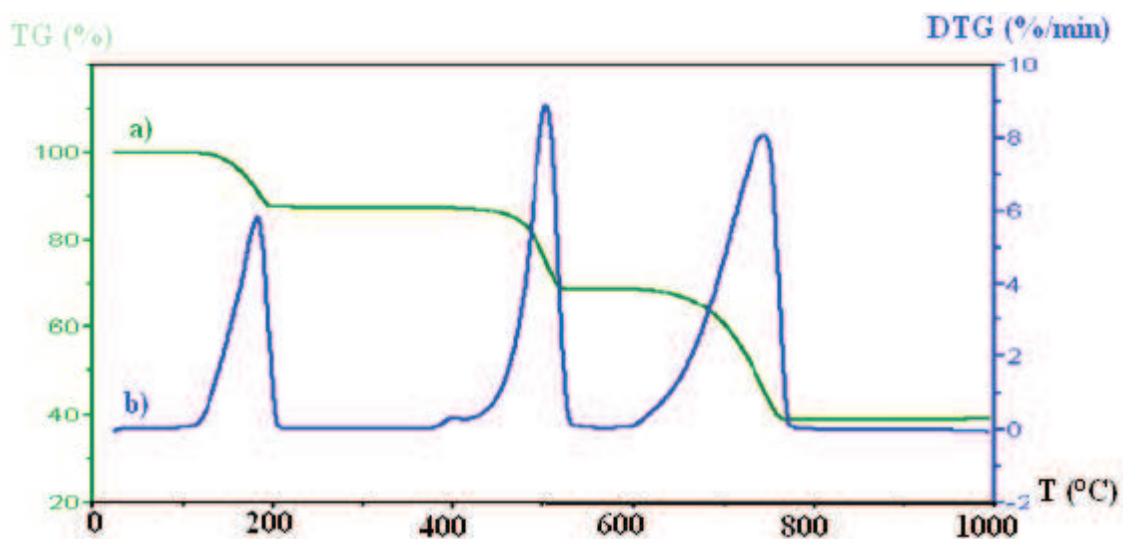


Figure II.10 a) TG (%) : perte de masse absolue (g)/masse de l'échantillon (g) et b) DTG (%/min) : dérivée du signal TG par rapport au temps [11]

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.).

Toutes les analyses ont été effectuées dans les mêmes conditions : l'échantillon nanocomposite (d'environ 10mg) subit une montée en température de l'ambiante à 900°C à une vitesse de 20°C/min. Dans cette étude l'analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée avec un analyseur thermogravimétrique Du Pont.

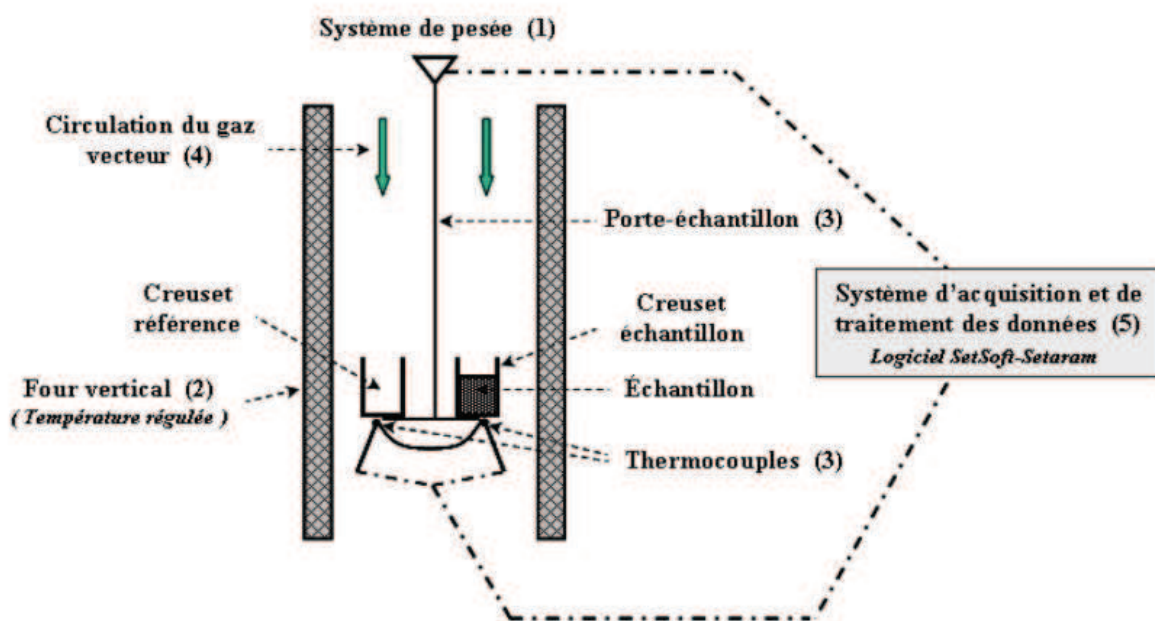


Figure II.11 Schéma de principe d'ATG [12]

L'analyse thermogravimétrique a été utilisée pour :

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

II.3.4. Techniques électrochimiques

Le comportement électrochimique des polymères a été étudiée par voltammétrie cyclique après leur extraction du composite par le solvant NMP [1].

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

II.3.4.1.1. Principe de la méthode

La voltamétrie cyclique est basée sur la mesure du courant résultant d'un balayage linéaire en potentiel entre les limites E_c et E_a choisies par l'expérimentateur. La programmation en potentiel est dite triangulaire et est caractérisée par la vitesse de balayage $v = dE/dt$ (figure II.12). Plusieurs cycles consécutifs peuvent être exécutés, chacun étant représenté par un tracé du courant enregistré en fonction du potentiel appliqué appelé voltamogramme.

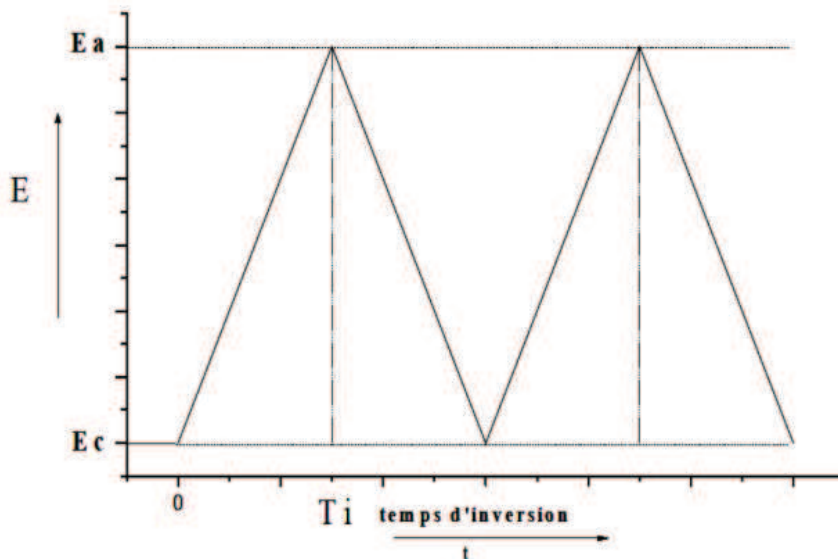


Figure II.12 La courbe du potentiel en fonction du temps

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

Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltamogramme sont données sur la figure II.13 et sont :

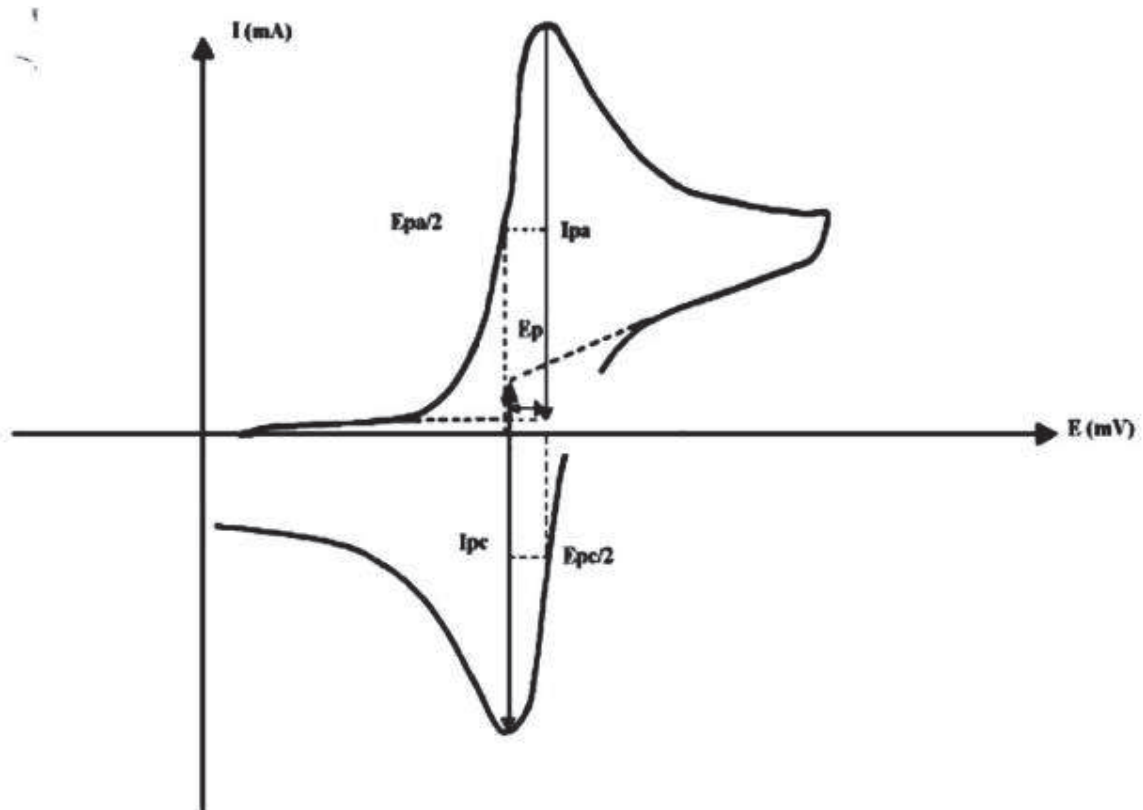


Figure II.13 Allure générale de la courbe voltamétrique et ses grandeurs caractéristiques. [13]

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

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

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

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

a- Expression mathématique du courant et du potentiel de pic

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement pour un balayage allé par Randels et Sevcik [14] pour des systèmes rapides et par Delahay pour des systèmes lents [15]. Les travaux de Nicholson

et Shain ont permis la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques [16]. Dans le cas d'un transfert de charge rapide (système réversible), le courant du pic est donné par l'expression :

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

avec

I_p : courant de pic en μA

n : nombre d'électrons transférés dans la réaction électrochimique

S : surface de l'électrode en cm^2

D : Coefficient de diffusion de l'espèce électro-active en cm^2/s

C : Concentration de l'espèce électro-active en mM

V : vitesse de balayage en V/s

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

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

Avec

K_S : constante de vitesse

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

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

Avec

α : coefficient de transfert de charge n

a : nombre d'électrons transférés dans l'étape limitante.

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

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

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

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

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

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

II.3.4.1.2. Montage électrochimique

Pour la caractérisation de leurs propriétés électrochimiques, les polymères ont été mis en œuvre sur des électrodes et testés dans une cellule électrochimique en verre de petite capacité. Le couvercle de la cellule comporte cinq orifices dont deux pour l'entrée de gaz pour désaérer la solution et pour sa sortie. [Figure II.14]

Les propriétés électrochimiques des nanocomposites ont été étudiées à la température ambiante à l'aide d'un potentiostat Wenking ST 72 de Bank Elektronik, d'un

programmateur d'ondes d'EG & G PARC et d'un enregistreur numérique eDAQ-410 équipé du logiciel d'acquisition de données eDAQ-EChart.

Une cellule classique à trois électrodes à un compartiment a été utilisée. Une électrode à hydrogène réversible (RHE) et un fil de platine (Pt) ont été utilisés respectivement comme une électrode de référence et une électrode de mesure. Toutes les expériences voltamétriques cycliques ont été effectuées dans une atmosphère inerte obtenue en purgeant les solutions de cellules avec de l'azote pendant environ 30 minutes et maintenues sur la solution de cellules pendant l'enregistrement du voltamogramme.

Des polymères purs, des nanoparticules de ZrO_2 fonctionnalisés avec HCl et les nanocomposites synthétisés ont été déposés sur le dessus d'une tige de carbone vitreux (GC) ($d = 3$ mm) pour être utilisés comme électrodes de travail. Pour le processus de dépôt, des suspensions liquides des différents matériaux ont été préparées en mélangeant une quantité de chaque échantillon avec du solvant NMP.

Ensuite, 10 μ L de la suspension ont été transférés sur l'électrode de travail (GC) où le solvant a été laissé à s'évaporer dans les conditions ambiantes sous une lampe Infrarouge.

Après séchage, une fine couche des échantillons recouvrait la surface du (GC). La partie supérieure de la GC contenant le dépôt a été immergée dans la cellule électrochimique contenant une solution aqueuse 1 M d'acide perchlorique. Les électrodes telles que préparées ont été caractérisées par voltamétrie cyclique (CV) à une vitesse de balayage de 50 $mV s^{-1}$ dans une plage de tensions de 0,1 à 1,0 V.

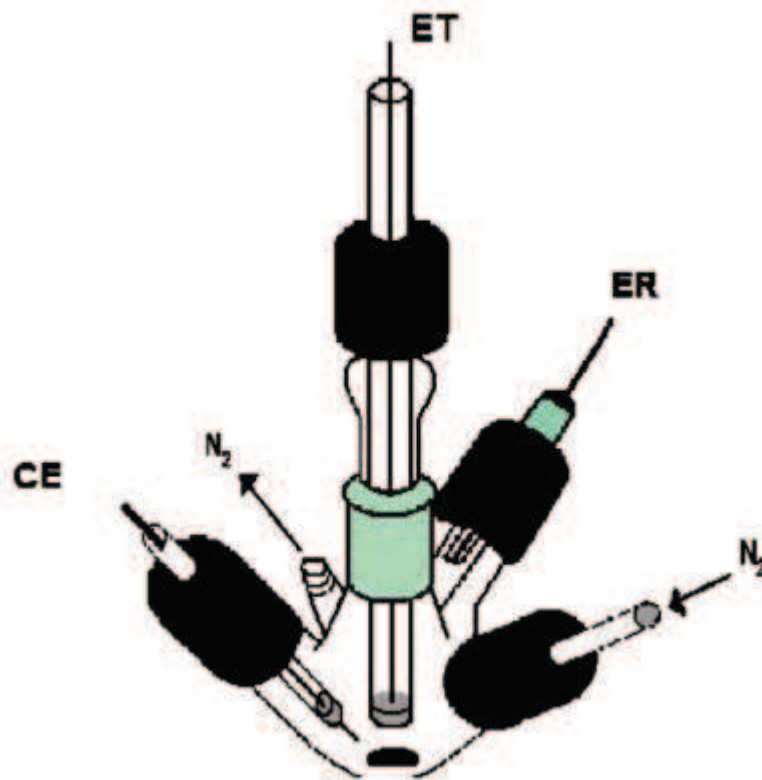


Figure II.14 Cellule de mesure [1]

II.3.5. Calcul de la conductivité électrique

Les valeurs de conductivités sont mesurées par la méthode des quatre points alignées équidistantes. Les mesures de conductivités sont obtenues après avoir la résistivité avec la méthode de quatre points en ligne [17] en utilisant un équipement Lucas Lab. Les échantillons sont séchés sous vide pendant 24h ; des pastilles (0,013 m de diamètre) sont préparées en utilisant un moule FT-IR en appliquant une pression de $7,4 \times 10^8$ Pa.

La mesure de la conductivité d'un composite conducteur par application de la loi d'Ohm nécessite l'injection d'un courant dans l'échantillon. Dans le cas d'un dispositif permettant la mesure automatique de la résistance échantillons de nature très différente et présentant souvent des caractéristiques $I(V)$ non linéaires, la

détermination d'une valeur appropriée du courant injecté doit répondre à des critères précis.

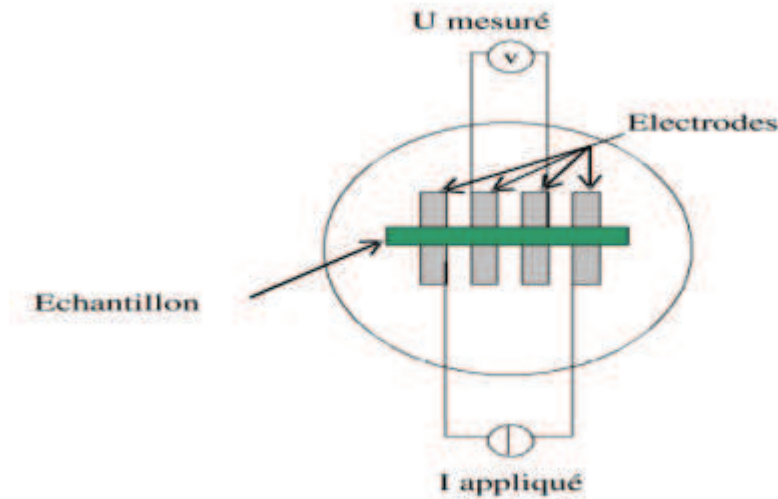


Figure II.15 Schéma représentatif de la technique 4 points

Dans le dispositif de mesures que nous avons conçu et mis au point, la mesure de la résistivité est effectuée suivant la méthode dite « des quatre pointes en ligne » [18-19]. Le principe est le suivant : quatre pointes alignées sont mises en contact avec la surface de l'échantillon à analyser, un courant I est injecté entre les points des deux extrémités et une tension V est mesurée grâce aux deux autres pointes. Le rapport V/I est alors directement proportionnel à R_S par la relation :

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

Où C_F est un facteur de correction qui dépend de la taille de l'échantillon par rapport à l'espacement entre les pointes [20]. Lorsque la taille de l'échantillon que l'on mesure est très supérieure à l'espacement entre les pointes, on a « $C_F = \pi / \ln 2 = 4,53$ » [22]. La méthode 4 Pointes ou méthode de Van der Pauw est utilisable pour mesurer la résistivité d'une couche mince. Il faut placer les 4 pointes près des bords de la couche à caractériser.

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

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. Bekhoukh Elaboration, caractérisation et propriétés électrochimiques des nanocomposites hybrides "polymères /nanoparticules "avec différentes matrices inorganiques : à base des isomères de « chloroaniline et l'aniline », Université Mustapha Istambouli de Mascara , Algérie p 82-83, 2017.
- [2] N. Gospodinova, L. Terlemezyan. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline. *Progress in Polymer Science*. 23, 1443-1484, 1998.
- [3] S. Benykhlef, A. Bekhoukh, R. Berenguer, A. Benyoucef, E. Morallon. PANI-derived polymer/ Al_2O_3 nanocomposites: Synthesis, characterization and electrochemical studies. *Colloid and Polymer Science*.2016. DOI 10.1007/s00396-016-3955-y.
- [4] R. M. Sil Verstein, G. C. Basler, T.C. Morill, Identification spectrométrique de composés organique, Editeur WILEY & SONS 1991.
- [5] T. HAURE, thèse de doctorat, Université de LIMOGES, 2003.
- [6] J. W. Jeffry, *Method In X-R Cristallography Et Radiographie* 2000 PIII.
- [7] « Diffractomètre de rayon X DRX » http://plateforme-chimie.utinam.cnrs.fr/doku.php?id=diffractometre_des_rayons_x_drx.
- [8] Centre régionale d'innovation et de traitement CRITT, Analyse Chimique, X ray Photoelectron Spectrometry, 2013.
- [9] S. Lalitha, S.Zh. Karazhanov, P. Ravindran, S. Senthilarasu, R. Sathyamoorthy, J. Janabergenov, *Physica B* 387,227–238, 2007.
- [10] M. D. Shirk and P. A. Molian: *Journal of Laser Applications* 10: 18-28, 1998.

- [11] I.RADJA thèse de doctorat « Synthèse et caractérisation des matériaux composites conducteurs organique/inorganique à base des isomères d'anisidine et d'aniline sur différents support » Université Mustapha Istambouli, Mascara, Algérie 2016.
- [12] F.CHOULI, thèse de doctorat « Synthèse et caractérisation des nanocomposites conducteurs à base d'aniline et d'o-toluidine Dopés par différentes méthodes » Université Mustapha Istambouli, Mascara, Algérie 2015.
- [13] F.ZAGGAI thèse de doctorat « Synthèse et caractérisation de nanocomposites par différentes polymérisation d'isomères de l' amino benzyl amine et l'aniline dopées par la maghnite échangée » Université Mustapha Istambouli, Mascara, Algérie 2016.
- [14]. J. BESSON et J. GUITTON ; « Manipulation d'Electrochimie ». Edit. Masson. 1975.
- [15]. P. DELAHAY ; J. Am. Chem. Soc. 75,1953.
- [16]. R. NICHOLSON, I. SCHAIN ; J. Anal. Chem. 36,706, 1964.
- [17] L. Baouni., thèse de magister en physiques. Université de Mentouri Constantine, Algérie, 2009.
- [18] L. B.VALDES, Proc. IRE 42 420, 1954.
- [19] LAPLUME, J., Onde Electrique, 35, 1955.
- [20] W. E. Beadle, J.C.C. Tsai, and R.D. Plummer, Quick Reference Manual for Silico.

CHAPITRE III :
SYNTHESE & CARACTERISATION
DES NANOCOMPOSITES
POLYMERE/ZrO₂

Introduction

Le polymère conducteur avec le squelette polyaromatique comprenant le polypyrrole, le polythiophène, la polyaniline, etc. a reçu beaucoup d'attention au cours des deux dernières décennies. [1-2] Les nanocomposites sont soumis à un intérêt accru, car ils combinent les caractéristiques des polymères avec une petite quantité de nanoparticules [3]. Cependant, l'incorporation d'oxydes métalliques pourrait améliorer efficacement les propriétés électriques, optiques, mécaniques et diélectriques des polymères conducteurs [4-5]. Il a été rapporté que les nanocharges elles-mêmes pourraient agir comme des jonctions conductrices entre les chaînes de polymère qui ont entraîné une augmentation de la conductivité électrique des nanocomposites [6]. La conductivité électrique de tels nanocomposites pourrait également dépendre de la structure moléculaire (cristallinité) de la matrice polymère conductrice.

Les nanomatériaux d'oxydes métalliques et de polymères conducteurs ont fait l'objet d'une attention particulière. Il a été montré que le polypyrrole peut être uniformément recouvert de nanostructures différentes telles que les nanofibres [9], les nanoparticules [10], les nanotubes [11, 12], etc. La littérature révèle que des nanoparticules telles que Au [13], AgCl [14], MnO₂ [15, 16], CuO [17], ZnO [18], Al₂O₃ [19], TiO₂ [20, 21], etc. pourrait agir comme des piles conductrices entre les chaînes de polypyrrole qui se traduiraient par une meilleure conductivité électrique des nanocomposites.

Le dioxyde de zirconium (ZrO₂) est un oxyde de métal de transition important et trouve de larges applications [22-25]. En outre, ZrO₂ présente un point de fusion élevé, un coefficient de dilatation thermique et une stabilité qui permettent son utilisation dans plusieurs autres applications d'ingénierie. Malheureusement, il y a très peu d'efforts pour développer des nanocomposites de polypyrrole / ZrO₂ jusqu'à présent.

Dans ce chapitre, des nanocomposites polymère / ZrO₂ dérivés du polypyrrole (PPy) ont été synthétisés par la méthode d'oxydation chimique à la température ambiante. La polymérisation a été effectuée en présence de nanoparticules de ZrO₂ fonctionnalisées par HCl et en utilisant du pyrrole, du méthylpyrrole ou un mélange des

deux, afin d'étudier l'effet de l'interface des nanoparticules et de la nature des monomères, respectivement, sur la formation de nanocomposites.

Les propriétés des nanocomposites ont été caractérisées par un certain nombre de techniques différentes, notamment les analyses XPS, FTIR, DRX, UV – Vis et TGA. De plus, la conductivité électrique et les propriétés électrochimiques de ces nanocomposites ont été étudiées

Tableau III.1 Conditions des réactions pour les synthèses des composites polymères /ZrO₂

condition produits	Température (°C)	Rapport molaire Oxydant : Monomère	Temps de Réaction (H)	Dopant	Masse du renfort (g)
PPy et / ou PmPy/ZrO ₂)	15-20	1:1	24	HCl	0,5

III.1. CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES POLYMER/ ZrO₂

III.1.1. Caractérisation des nanocomposites à base de (Py et / ou mPy)

III.1.1.1. Rendement massique

Les résultats de rendement sont des valeurs compris entre (63.11 - 80.22 %) où Le rendement le plus important correspond au PPy/ZrO₂, cependant le rendement le plus bas est celui de PmPy /ZrO₂. Les rendements totaux de ces synthèses sont présentés dans le tableau III.2.

D'après ces résultats, le Polypyrrole (PPy) est plus réactif que le poly (N-méthylpyrrole).

On remarque que la présence de polypyrrole dans les nanocomposites augmente le rendement.

Tableau III.2 Rendement des réactions pour la synthèse des composites à base (PPy et / ou mPy) avec une masse de 0.5g de ZrO₂

Produits	Rendement(%)
<i>Polypyrrole / ZrO₂</i>	80.22
<i>Poly (N-méthylpyrrole) / ZrO₂</i>	63.11
<i>Poly (py-co-mpy) / ZrO₂</i>	71.30

III.1.1.2. Caractérisations par Spectroscopie IR

Pour déterminer la présence de polymère sur les nanoparticules ZrO₂, spectroscopie FT-IR a été utilisé pour caractériser ZrO₂ activé par HCl, PPy-ZrO₂, poly (Py-co-mPy) -ZrO₂ et PmPy-ZrO₂ respectivement, et les résultats sont présentés dans Figure (III.1), et leurs principaux pics d'absorption sont indiqués dans le tableau (III.3).

Les bandes observées dans tous les échantillons à 726, 671 et 575 cm⁻¹ sont attribuées aux fortes vibrations d'étirement des liaisons Zr – O [22].

De plus, les nanocomposites de polypyrrole / ZrO₂ présentent d'autres bandes caractéristiques. Les bandes à 1015–1050 cm⁻¹ sont attribuées à la flexion dans le plan C – H et celles à 1150–1220 cm⁻¹ peuvent être attribuées à l'étirement C – N. Le pic à 1365 cm⁻¹ est due aux vibrations fondamentales de l'anneau pyrrole, alors que les bandes de 1542 et 1464 cm⁻¹ correspondent respectivement à des étirements C = C de type quinoïde et benzénoïde. [23].

De plus, deux bandes significatives sont clairement observées à environ 924–914 et 1735-1745 -1655 cm⁻¹ pour le poly (Py-co-mPy) –ZrO₂, PPy – ZrO₂ et PmPy – ZrO₂, respectivement. Ces caractéristiques d'absorption sont généralement attribuées aux élongations C – O et C = O. La première bande pourrait être affectée aux vibrations C – O dans les liaisons Zr – O – C [24]. Cette bande peut indiquer une interaction chimique forte entre les polymères et les nanoparticules de ZrO.

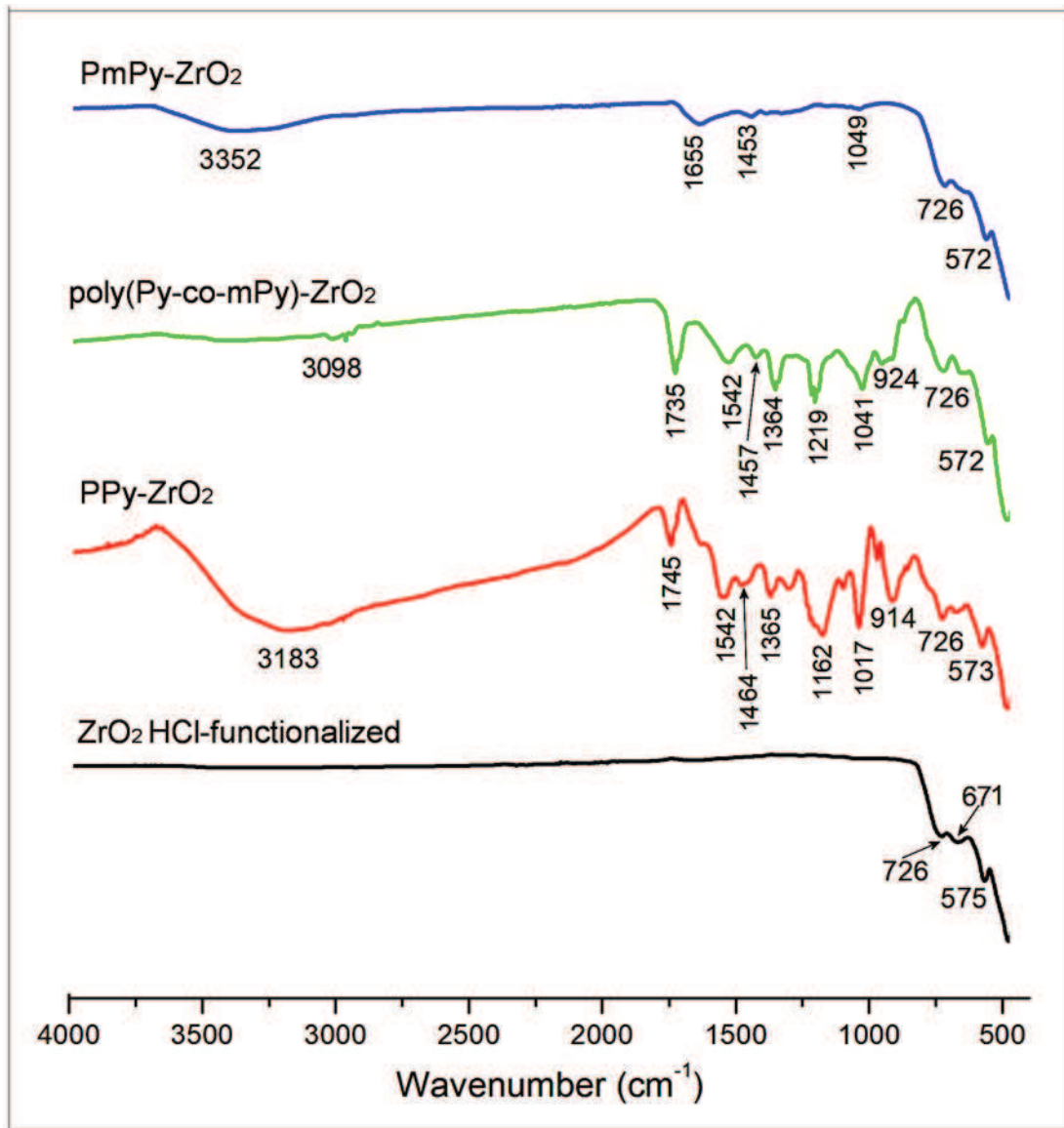


Figure III.1 Spectres d'adsorption FT-IR de PPy-ZrO₂, de nanocomposites de poly (Py-co-mPy) -ZrO₂ et de PmPy-ZrO₂ et de leurs nanoparticules de ZrO₂

Enfin, les résultats obtenus révèlent des différences importantes sur l'intensité relative des bandes d'absorption (Figure III.1). Cette intensité relative décroît dans l'ordre PPy - ZrO₂- [poly (Py-co-mPy) -ZrO₂] et PmPy - ZrO₂ avec la diminution de la teneur en Py dans le polymère et, en accord avec XPS (voir les discussions ci-dessous), elle est associée à la quantité inférieure de polymère dans les nanocomposites contenant des fractions mPy.

Tableau III.3 Pics IR de : (A) ZrO₂ fonctionnalisé par HCl, (B) PPy-ZrO₂, (C) poly (Py-co-mPy) -ZrO₂ et (D) PmPy-ZrO₂.

Bandes d'interprétation	(A)	(B)	(C)	(D)
C-H étirement	//	1017	1041	1049
Quinonoïde	//	1542	1542	1543
Benzénoïde	//	1464	1457	1453
Anneau pyrrole	//	1365	1364	1362
C-N étirement	//	1162	1219	1220
C=N	//	1745	1735	1655
-NH étirement	//	3183	3098	3100
-NH₂ étirement	//	3329	3299	3352
Etat de dopage de polypyrole	//	914	924	//
Zr-O-Zr étirement vibration	575	573	572	572
Zr-O étirement de ZrO₂ tétragonale	726	726	726	726

III.1.1.3. Caractérisation par diffraction des rayons X

Les échantillons préparés de ZrO₂ fonctionnalisés par HCl, PPy/ZrO₂, poly (Py-co-mPy)/ZrO₂ et PmPy/ZrO₂ ont été examinés en utilisant la diffraction des rayons X (XRD) et sont comparés sur la figure III.2.

Pour ZrO₂ activé par HCl, les pics de diffraction à $2\theta = 17,28^\circ, 23,96^\circ, 24,50^\circ, 28,01^\circ, 31,33^\circ, 34,07^\circ, 35,22^\circ, 38,42^\circ, 40,56^\circ, 45,20^\circ, 49,10^\circ, 49,96^\circ, 54,01^\circ, 55,32^\circ, 59,79^\circ$ et $62,68^\circ$ sont en bon accord avec le profil standard de ZrO₂, correspondant au plan cristallins (001), (110), (011), (111), (111), (200), (002), (120), (112), (211), (220), (022), (220), (310), (131) et (222), respectivement, (carte JCPDS 37- 1484). Cela indique que la structure des nanoparticules de ZrO₂ n'a pas été affectée par le traitement de fonctionnalisation par HCl.

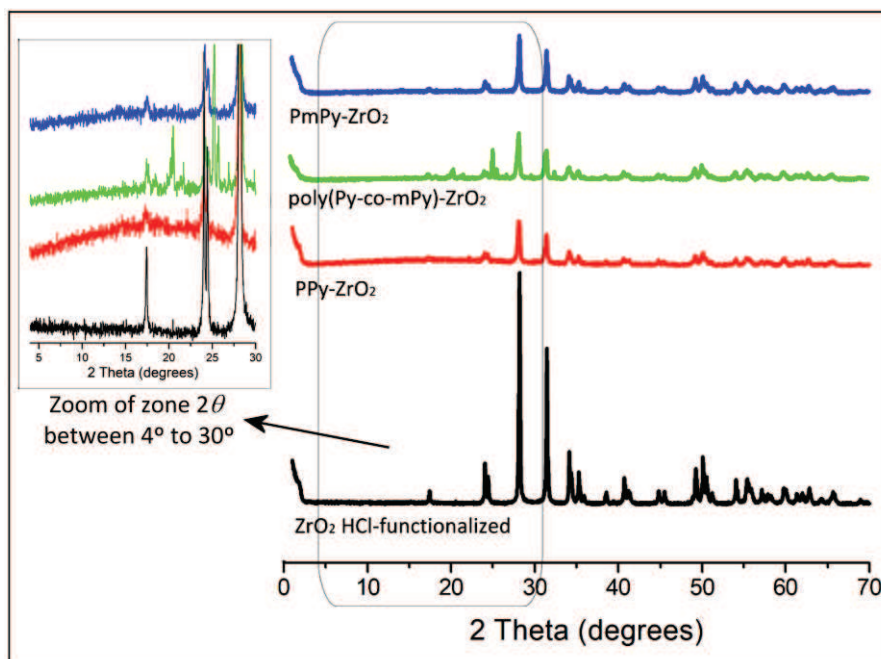


Figure III.2 Schémas de diffraction XRD de nanoparticules de ZrO₂, de PPy-ZrO₂, de nanocomposites de poly (Py-co-mPy) -ZrO₂ et de PmPy-ZrO₂.

Après la polymérisation, l'intensité de tous les pics de diffraction des nanoparticules de ZrO₂ a diminué dans tous les nanocomposites synthétisés. Ces résultats confirment qu'il existe des preuves d'un contenu amorphe correspondant à la présence de polymères. De plus, un changement significatif des diagrammes de diffraction du polymère-ZrO₂ dans la zone 2θ entre 5° à 30° (voir zoom Figure III.2) indique qu'un changement structurel significatif s'est produit après que le polymère a été enrobé sur le support ZrO₂ [25]. Cette large contribution est attribuée à la présence de polymères de nature amorphe.

Cependant, un pic clair supplémentaire est apparu à une valeur 2θ de 19° à 22° dans le cas des nanocposites de poly (Py-co-mPy) /ZrO₂ [26] ; cela peut correspondre à la modification de la surface des nanoparticules par le polymère.

Ces résultats confirment l'existence d'une interaction efficace des polymères avec les nanoparticules de ZrO₂.

Là encore, l'intensité relative de ces contributions amorphes peut fournir des informations supplémentaires sur les nanocomposites. Premièrement, il a été noté que la faible intensité relative générale de ce pic peut être attribuée, au fait que DRX est une technique d'analyse très pénétrante et que le polymère se présente sous la forme d'un film mince à la surface des nanoparticules de ZrO₂. Deuxièmement, on peut clairement remarquer à la (Figure III.1) que le large pic est beaucoup plus évident pour l'homopolymère PPy (échantillon PPy /ZrO₂) que pour les autres cas. Cela correspond à une croissance plus importante du polymère à la surface de ZrO₂ lorsque la fraction Pyrrole du polymère augmente.

III.1.1.4. La conductivité électrique

En général, les polymères purs à base de PPy présentent une conductivité qui diminue de 0,281 à 0,192 S cm⁻¹ avec la fraction mPy (tableau III.4). Cette diminution de la conductivité montrée avec le PmPy peut être associée à l'empêchement du transport des porteurs entre différentes chaînes moléculaires de PmPy en raison de l'augmentation des interactions coulombiques menant à une plus faible mobilité des porteurs.

Les résultats obtenus indiquent que la conductivité de ces polymères augmente par hybridation avec des nanoparticules de ZrO₂ jusqu'à 0,929, 0,835 et 0,323 S cm⁻¹ pour les nanocomposites PPy/ZrO₂, poly (Py-co-mPy)/ZrO₂ et PmPy/ZrO₂, respectivement. La diminution de la conductivité des nanocomposites est en accord avec la diminution de la conductivité des polymères.

On sait que le ZrO₂ monoclinique présente une faible conductivité ($< 1 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$) [27], étant principalement un conducteur ionique inférieur à 700 ° C et qu'il devient un conducteur électronique de 700 à 1000 ° C pour $1 \times 10^{-22} < PO_2 < 1 \text{ atm}$ [28]. Ainsi, l'augmentation de la conductivité électrique des polymères peut être attribuée à la formation d'un réseau plus efficace pour le transport de charges parmi les chaînes de polymères. En effet, il a été rapporté que des nanoparticules métalliques pourraient agir en tant que jonctions conductrices entre les chaînes polymères, entraînant une augmentation de la conductivité électrique des nanocomposites [13-14].

Néanmoins, il ne faut pas exclure les effets de la différente structure moléculaire (cristallinité) de la variante de matrice polymère conductrice.

Tableau III.4. Valeurs de conductivité électrique ($S.cm^{-1}$) des polymères purs et des nanocomposites polymères-ZrO₂

Échantillons	PPy	poly(Py-co-mPy)	PmPy	PPy/ZrO ₂	poly(Py-co-mPy)/ZrO ₂	PmPy/ZrO ₂
Conductivité (S.cm ⁻¹)	0.281	0.229	0.192	0.929	0.835	0.323

III.1.1.5. Propriétés électrochimiques

Le comportement électrochimique des nanoparticules de ZrO₂, des polymères purs et du polymère/ZrO₂ dans une solution de HClO₄ 1M à une vitesse de balayage de 50 mV.s⁻¹ a été étudié (figure III.3).

Le Polypyrrole présente deux paires de processus rédox centrés à 0,52 / 0,18 et 0,68 / 0,60 V (Figure III.3a). Ces pics rédox correspondent aux transformations structurales du polymère [29]. Par ailleurs, la présence de groupes méthyle dans les chaînes du polymère modifie de manière marquée le comportement électrochimique du polymère. Fondamentalement, les pics redox anodiques et cathodiques caractéristiques de PPy semblent se chevaucher pour former des sommets plus larges d'intensités maximales de 0,50 / 0,28 ou 0,51 / 0,11 V pour le poly (Py-co-mPy) ou le PmPy, respectivement.

D'après une analyse plus détaillée illustré sur la figure III.3, il semble que le deuxième couple redox de PPy (aux potentiels plus élevés) passe à des potentiels plus bas et / ou disparaisse progressivement avec le contenu en groupes méthyle, c'est-à-dire le monomère mPy dans les nanocomposites synthétisés (FigIII.3b), un effet notable de la nature du polymère est également observé.

Le nanocomposite PmPy /ZrO₂ présente une réponse voltamétrique rectangulaire sans processus redox discernables. Cela coïncide pratiquement avec celui des nanoparticules de ZrO₂ fonctionnalisées par HCl. Au contraire, deux couples rédox de

faible intensité peut être distinguée pour le poly (Py-co-mPy) / ZrO₂. Le premier pic à faibles potentiels semble correspondre au processus du poly (Py-co-mPy) pur (FigIII.3a), alors qu'une deuxième contribution définie apparaît à des valeurs de potentiel plus élevées (0,77 / 0,72 V).

Enfin, la réponse électrochimique du nanocomposite PPy/ZrO₂ est très différente de celle des nanoparticules de ZrO₂ : le courant voltamétrique est double et on observe divers processus d'oxydo-réduction. Bien que moins bien définis, les potentiels de ces processus rédox semblent correspondre à ceux du PPy pur (FigIII.3a). Par ailleurs, le CV de cet échantillon semble inclure également la contribution à des valeurs de potentiel plus élevées (0,77 / 0,72 V) observées dans le cas du poly (Py-co-mPy) / ZrO₂ nanocomposite. Ce processus d'oxydoréduction à potentiel élevé pourrait être dû à des modifications structurelles et / ou conformationnelles, impliquant probablement des modifications électroniques, des polymères par interaction avec des nanoparticules de ZrO₂, affectant leur activité électrochimique.

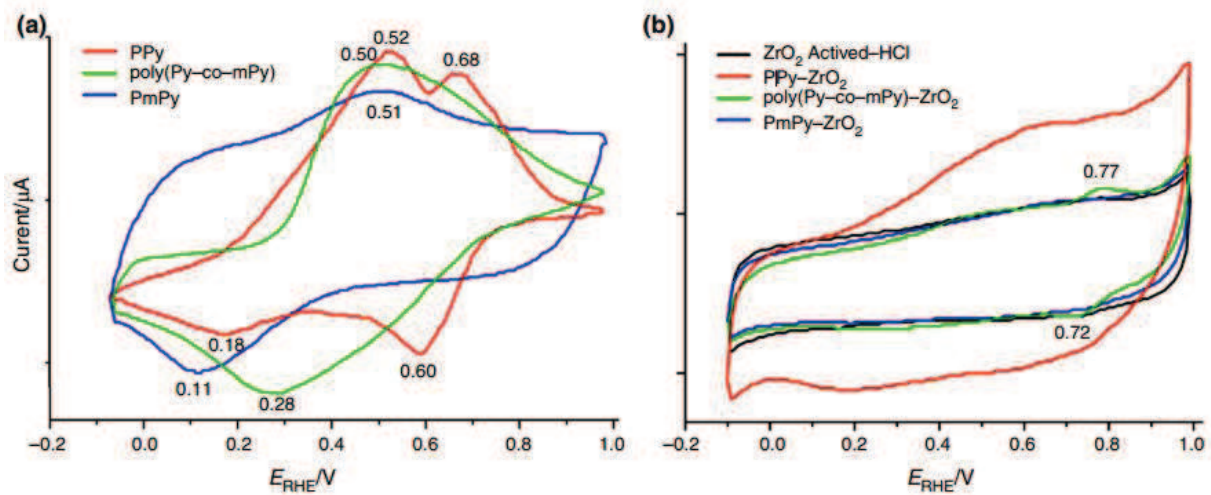


Figure III.3 Voltammogrammes cycliques enregistrés pour une électrode en carbone graphite recouverte de : polymères purs (a) ; nanocomposites Py/ZrO₂, PmPy/ZrO₂ et Poly (Py-co-mPy)/ZrO₂ (b) dans une solution de HClO₄ 1M. Vitesse de balayage 50 mV.s⁻¹

Il convient de noter que le courant relatif des voltamogrammes des différents nanocomposites diminue remarquablement avec le contenu du fragment mPy. Ceci est conforme aux résultats des autres techniques, confirmant la formation d'un film polymère plus grand à la surface des nanoparticules de ZrO₂ lorsque la proportion d'unités Py dans le polymère augmente.

Ainsi, ces résultats indiquent que les polymères à base de polypyrrole avec les fragments Py sont des candidats potentiels pour concevoir des nanocomposites électroactifs avec ZrO₂ pour diverses applications.

III.1.1.6. Analyse par spectroscopie UV-visible

L'absorption UV – Vis des polymères fournit des informations intéressantes sur leur structure électronique et leurs propriétés électriques. Les spectres UV – Vis des composites PPy/ZrO₂, PmPy/ZrO₂, poly(Py-co-mPy)/ZrO₂ synthétisés avec une masse de 0.5g de ZrO₂ dispersés dans H₂O sont illustrés à la Figure.III.4.

Le nanocomposite PPy – ZrO₂ présente une large bande d'absorption maximale à environ 378 nm. Cette bande est caractéristique de PPy et a été attribuée à la transition électronique de la bande de valence à l'état polaron de liaison anti-liante [30], ce qui suggère que le nanocomposite synthétisé est à l'état dopé. Pour les composites PmPy / ZrO₂ et le copolymère Poly (Py-co-mPy) /ZrO₂, cette bande de transition polaron-p a été décalée vers des longueurs d'onde plus élevées (480–495 nm), soulignant l'interaction entre les anneaux quinoïdes de ces polymères et les nanoparticules ZrO₂. De plus, ce décalage de bande permet de mieux discerner une autre bande d'absorption maximale d'environ 297 nm, qui a été attribuée aux transitions π - π * [26–29].

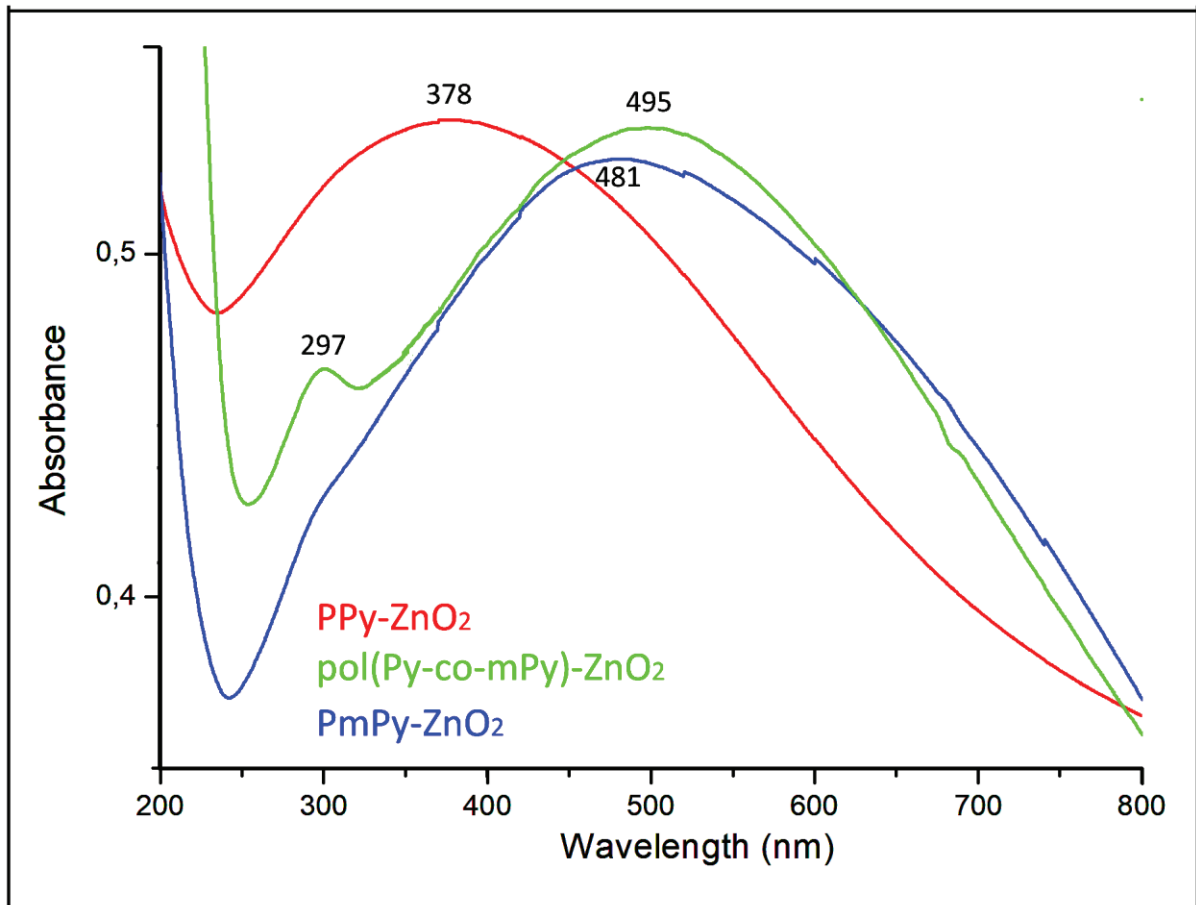


Figure III.4 Spectres UV-vis de PPy-ZrO₂, nanocomposites de poly (Py-co-mPy) -ZrO₂ et de PmPy-ZrO₂ dissous dans l'eau.

III.1.1.7. Analyse thermique (ATG)

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

La figure III.5 montre les courbes ATG de nanoparticules de ZrO₂, polymères purs de polypyrrole, poly (methylPyrrole), poly (Py-co-mPy) et ces nanocomposites obtenus avec une masse de 0.5g de ZrO₂ sous atmosphère d'azote à une vitesse de chauffe de 10 ° C / min.

Une perte de masse légère (~ 0,76%) a été observée lors du chauffage des particules de ZrO₂ fonctionnalisées par HCl jusqu'à les environs de 600°C. Cela met en évidence la grande stabilité thermique de ce matériau céramique.

En revanche, les différents matériaux contenant des polymères présentaient des pertes de masse marquées, généralement observées dans trois régions de température : (1) la première, entre 25 et 160 °C, est attribuée à la désorption de l'eau adsorbée ; (2) la plus grande perte de masse dans la plage de 220 à 590 °C est attribuée à la décomposition des chaînes de polymères; et (3) entre 550 et 900 °C correspond à la pyrolyse des échantillons [31-32].

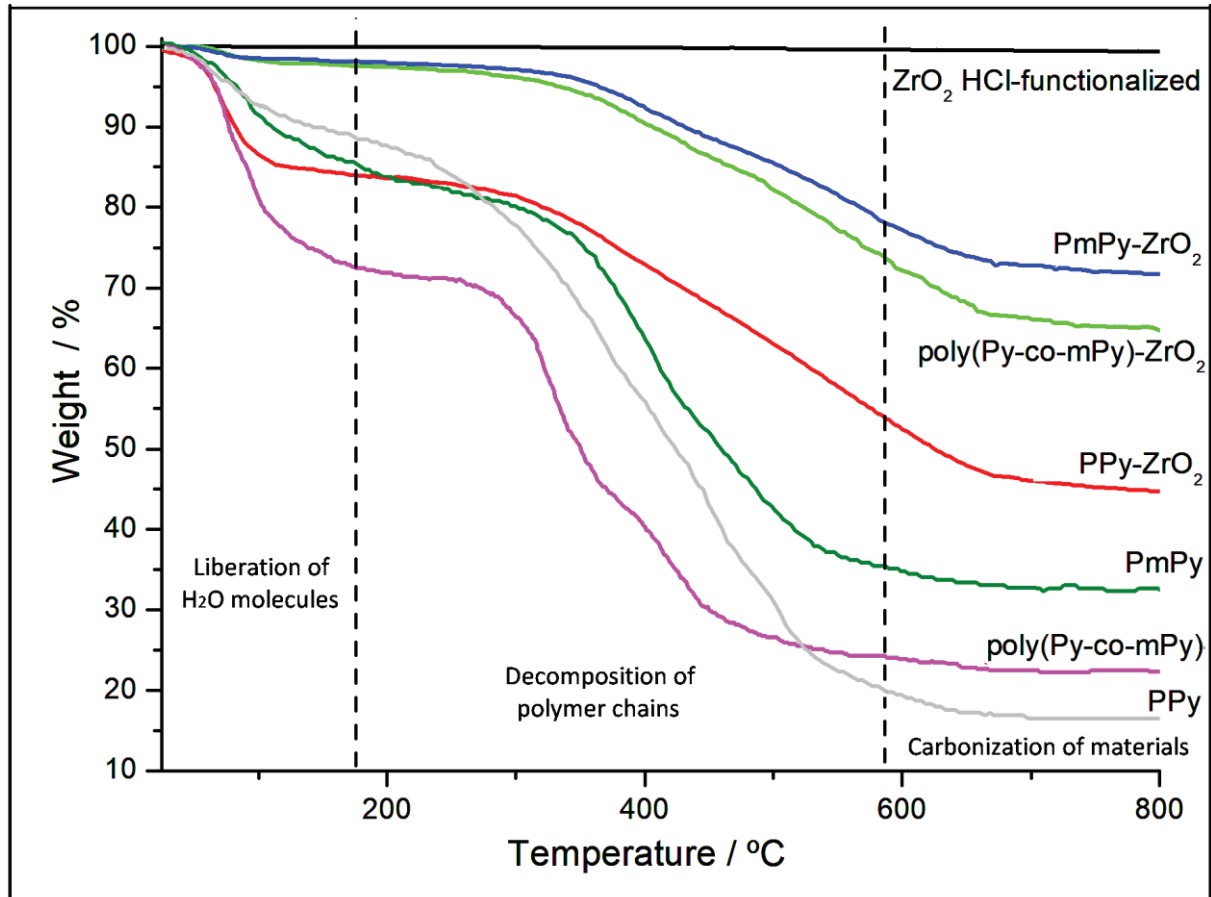


Figure III.5 Analyse thermogravimétrique de : nanoparticules de ZrO₂, polymères purs et ces nanocomposites obtenus sous atmosphère d'azote à une vitesse de chauffe de 10 °C / min.

Après une évaporation d'eau variable (perte de masse entre 12 et 27%), les polymères purs commencent à se décomposer dans les environs 240–320°C. L'apparition du processus passe à des températures plus élevées et le pourcentage de perte de masse associé décroît de 70 à 47% lorsque la teneur en fragment Py dans le polymère diminue. Cela indique que la stabilité thermique des polymères augmente dans

l'ordre PPy < poly (Py-comPy) < PmPy, c'est-à-dire l'introduction de substituants dans le monomère augmente la stabilité thermique [31-32].

Il est également évident que pour un polymère donné, le début de la décomposition thermique est décalé (à 300 et 345 ° C) lorsqu'il est hybridé avec des nanoparticules de ZrO₂. Ceci suggère clairement que la stabilité thermique des polymères augmente de manière significative avec ZrO₂. En particulier, la stabilité thermique des polymères dans les nanocomposites suit la même tendance qu'en l'absence de nanoparticules de ZrO₂, diminuant avec la teneur en fragment Py.

Par contre, en présence de ZrO₂ nanoparticules, le pourcentage de perte de masse est réduit à environ 36-25%. Veuillez noter que (1) cette diminution générale du pourcentage de perte de masse peut s'expliquer, en partie, parce que ce ne sont pas des polymères purs ; et (2) que la stabilité thermique relative des nanocomposites peuvent être influencés par la différence proportion / concentration des polymères distincts dans les nanocomposites. En ce sens, le PPy présente la décroissance de perte de masse la plus marquée (%) et un décalage au début de la décomposition par hybridation avec ZrO₂, ce qui suggère que la proportion / concentration du polymère est plus grande que dans les autres nanocomposites. Tous ces résultats concordent avec ceux trouvés par les autres techniques et soutiennent l'existence d'une interaction efficace entre le polymère et les composants ZrO₂.

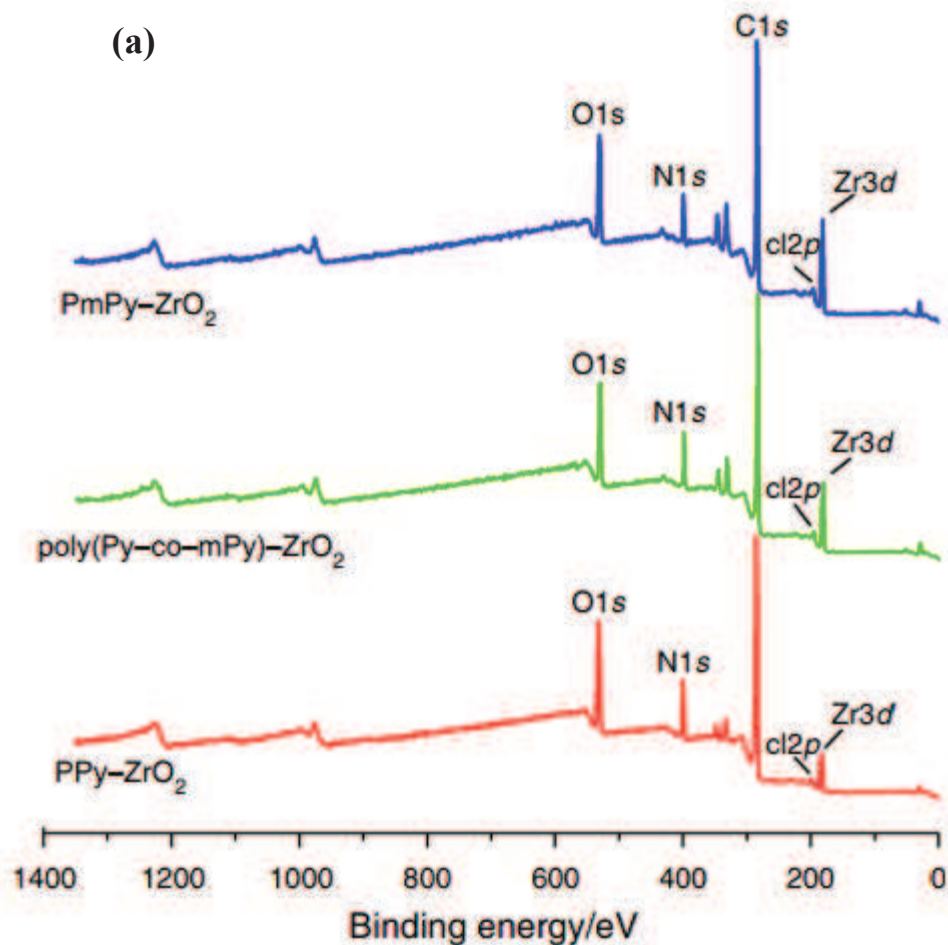
III.1.1.8. Analyse par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS)

La composition de surface des nanocomposites synthétisés a été analysée par XPS. La figure III.6 (a) présente les spectres d'étude des nanocomposites PPy /ZrO₂, poly (Py-co-mPy)/ZrO₂ et PmPy/ZrO₂. Dans tous les cas, cinq pics dominants correspondant à C1s, N1s, O1s, Cl2p et Zr3d photoélectrons peuvent être clairement observés.

Les spectres haute résolution associés à ces photoélectrons ont été déconvolués après correction de la position (par rapport à C1 à 284,6 eV) et du fond (shirley), les résultats sont résumés dans le tableau III.5. D'autre part, les compositions atomiques de

surface de ces espèces dans les nanocomposites, calculées par intégration des spectres normalisés à haute résolution, sont rassemblées dans le tableau III.6.

En ce qui concerne le zirconium, les trois nanocomposites présentait des spectres au niveau du noyau de Zr3d assez similaires (figure III.6(b)). Ces spectres asymétriques se composent de deux composants, le Zr3d^{5/2} et Zr3d^{3/2} doublet, avec une scission spin-orbite de 2,4 eV, caractéristique du ZrO₂ monoclinique. Dans le cas des nanocomposites poly (Py-co-mPy)/ZrO₂ et PmPy /ZrO₂, le composant principal du Zr3d^{5/2} était centré autour de 182,1 eV, alors qu'il a été trouvé à 182,5 eV pour le nanocomposite PPy – ZrO₂. Ce déplacement chimique indique que les atomes de Zr de surface dans PPy – ZrO₂ présentent un comportement formel plus positif.



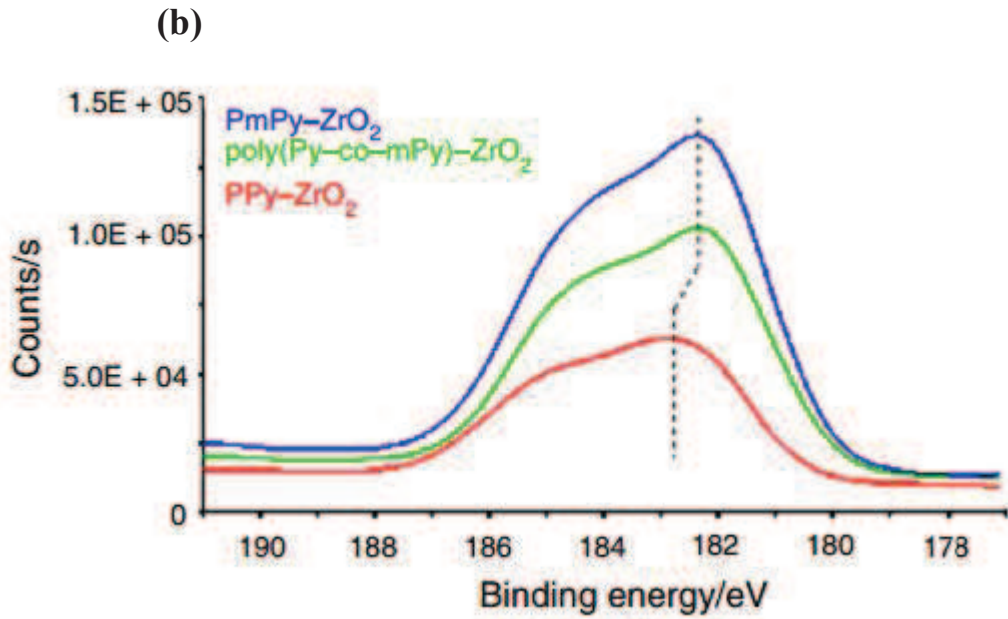


Figure III.6 sondage (a), des spectres de photoélectrons à rayons X haute résolution (XPS) Zr3d (b), des nanocomposites PPy – ZrO₂, poly (Py-co-mPy) –ZrO₂ et PmPy – ZrO₂

Tableau III.5 Résultats de l'énergie de liaison XPS (eV) pour les nanocomposites : (A) PPy-ZrO₂, (B) poly (Py-co-mPy) -ZrO₂ et (C) PmPy-ZrO₂.

Eléments	Échantillons et énergie contraignante (eV)			Observations
	(A)	(B)	(C)	
Zr3d	182.5	182.1	182.1	Zr-O dans la structure monoclinique de ZrO ₂
C1s	284.6	284.6	284.6	Carbon en C-C, C=C ou C-H
	286.2	286.1	286.1	Carbon en C-N, C-O ou C-Cl
	287.0	286.9	287.0	Carbon en C=N ou C=O
	288.2	288.4	288.4	C-N ⁺ , C=N ⁺ et/ou N-C=O, O-C=O
	289.1	//	//	π-π interaction
	398.0	398.4	//	Imine =N-
	399.5	399.6	399.7	Amine -NH-, -NC-

N1s	401.0	401.2	//	Les atomes d'azote cationiques – N ⁺ H-, =N ⁺ -
O1s	530.8	529.8	530.1	O-Zr Atome d'oxygène de ZrO ₂
	532.24	531.15	531.72	O=C-OH, C=O, -C-O-, C-OH
	533.5	533.2	533.2	C-OH (Ar)
Cl2p	195.4	194.8	195.1	Chlorure (Cl ⁻)
	196.7	196.9	196.6	Zr-Cl (Surface ZrO ₂ fonctionnalisée)
	198.4	198.4	198.6	C-Cl

Un environnement local, plus exigeant en électricité, pourrait être justifié par la formation (ou la formation dans une plus grande mesure) de liaisons Zr – Cl.

Le spectre C1s des différents nanocomposites a été décomposé au moins en quatre contributions communes (tableau III.5): (1) la contribution principale à environ 284,6 eV peuvent être attribués aux liaisons C – C, C = C et / ou C – H; (2) le second, entre 285,5 et 286,7 eV, peut être dû à des espèces C – N et / ou C – O; (3) la contribution aux environs de 288,3 eV est attribuée aux espèces C = N et / ou C = O, alors que (4) celle aux espèces plus élevées, les énergies de liaison (autour de 289,0 eV) pourraient être liées C – N⁺, C = N⁺ ou N – C = O, O – C = O environnements [30–32].

De plus, une contribution large de faible intensité autour de 289,5 eV a également été observée dans le cas du nanocomposite PPy – ZrO₂, qui a été assigné aux π - π interactions [33, 34].

La déconvolution des spectres N1s (Figure.III.7 (a)) des différents nanocomposites a également fourni des informations pertinentes. Le spectre des nanocomposites PPy /ZrO₂ et poly (Py-co-mPy)/ZrO₂ est constitué de trois composants, y compris une bande principale centrée à env. 399,6 eV attribués à des atomes d'azote dans des liaisons de type amine (–NH– ou – NC–) (N pyrrolique) ; et deux bandes résolues à environ 398,0 et 401,1 eV attribués aux espèces d'azote imine (= N–) et de charge N (quaternaire) chargées positivement, comme l'amine oxydée (–N⁺H–) et / ou une imine protonée (= N⁺ –), respectivement [35,36].

Cependant, pour PmPy/ZrO₂, seule la contribution des espèces amines est observée à 399,72 eV. Cela suggère qu'un réarrangement de la configuration électronique des atomes et des liaisons dans les cycles pyrrole ne se produit que lorsque le polymère dérivé du PPy dans le nanocomposite contient monomères avec des liaisons (-NH-).

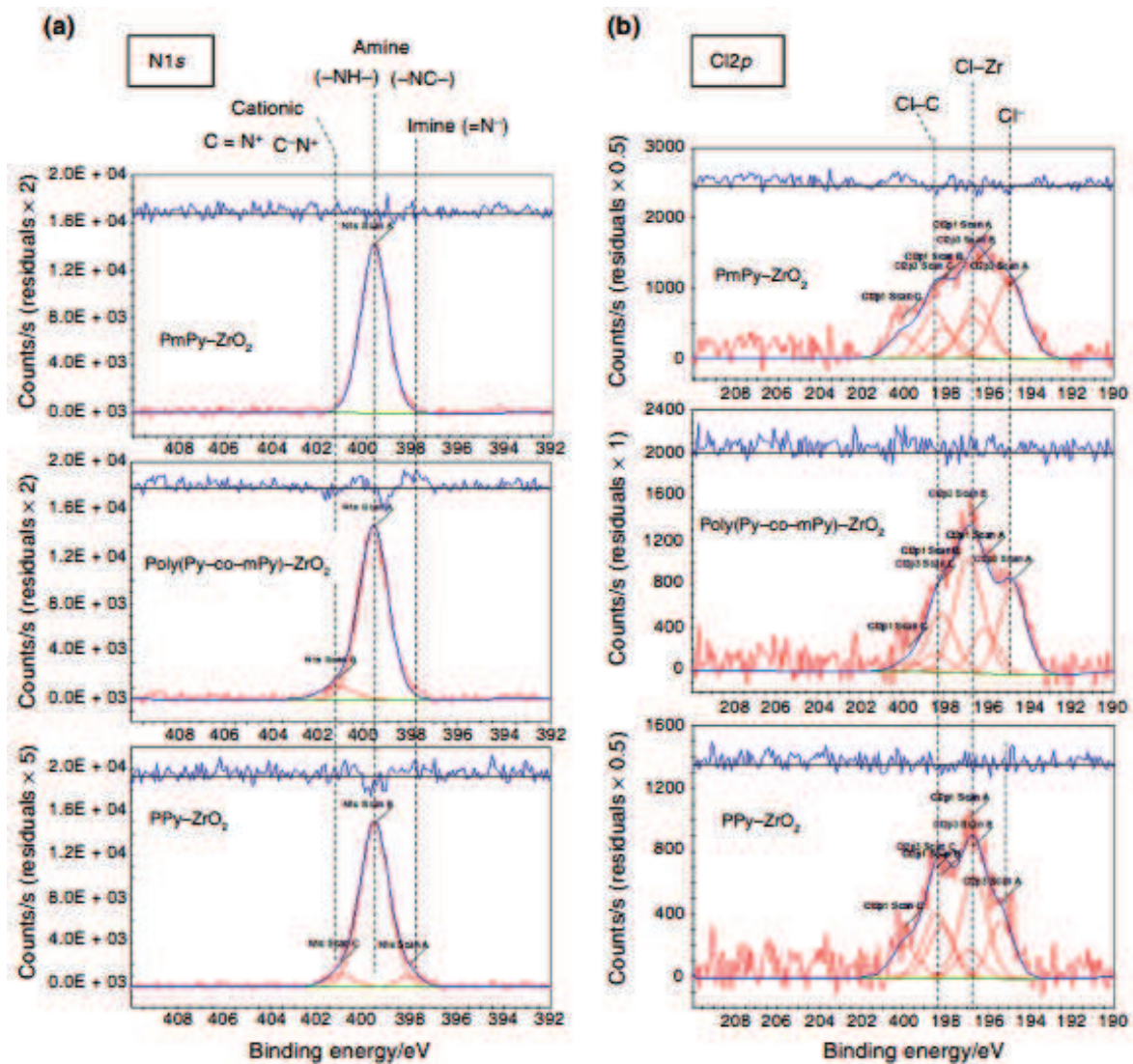


Figure III.7 Les spectres XPS haute résolution N1s (a), Cl2p (b) des nanocopomposites PPy/ZrO₂, poly (Py-co-mPy)/ZrO₂ et PmPy/ZrO₂

Tableau III.6 Compositions atomiques élémentaires des nanocomposites :(A) PPy/ZrO₂, (B) poly (Py-co-mPy)/ZrO₂ et (C) PmPy/ZrO₂.

Échantillons	Éléments (%)							
	C1s	N1s	O1s	Cl2p	Zr3d	N/C	Zr/C	Zr/O
(A)	72.13	10.03	15.56	0.14	2.04	13.90	2.82	0.13
(B)	71.35	8.82	16.10	0.17	3.56	12.36	4.99	0.22
(C)	71.69	7.61	15.88	0.19	4.63	10.61	6.46	0.29

Trois contributions différentes (doublets) correspondent le mieux au spectre Cl2p de tous les échantillons étudiés. (Fig.III.6(b)).

La contribution avec la bande Cl2p^{3/2} à environ 195 eV est affectée aux ions chlorure (Tableau III.5) et à ceux ayant des énergies de liaison supérieures, à environ 197 et 198 eV, sont attribués à des chlorures liés aux atomes de Zr et de C, respectivement (voir l'interprétation des spectres Zr3d et C1s) [34]. L'existence d'une interaction Zr – Cl (telle que proposée par les spectres Zr3d et Cl2p) confirmerait l'occurrence de la fonctionnalisation de la surface de nanoparticules de ZrO₂ par l'acide chlorhydrique.

Lorsque l'on compare les spectres Cl2p des différents nanocomposites, on peut clairement constater que l'intensité relative de la contribution Zr – Cl diminue dans le cas de l'échantillon PmPy – ZrO₂. Comme ce nanocomposite contient une quantité inférieure de polymère (voir la discussion ci-dessous), sa proportion inférieure de chlorure lié à Zr suggère que l'interaction Zr – Cl pourrait être impliquée dans l'ancrage du polymère aux nanoparticules de ZrO₂.

Dans le cas de l'oxygène, les différents échantillons contenaient une surface de 15–16% d'Oxygène O (tableau III.6). Les spectres d'O1s ont été ajustés en trois pics principaux correspondant à trois environnements d'oxygène (tableau III.5): (1) le composant situé à 529,8–530,8 eV est lié à des liaisons O – Zr à la surface des nanoparticules de ZrO₂; (2) les contributions comprises entre 531,1 et 532,8 eV ont été

attribuées à l'oxygène lié au carbone aliphatique par des liaisons doubles ou uniques avec différentes fonctionnalités, telles que $O = C - OH$, $[C = O, -C - O-]$ ou $-C - OH$; (3) et le composant à env. 533,2–533,5 eV est affecté à l'oxygène liés de manière simple au carbone aromatique, par exemple dans les groupes (Ar) $C - OH$ [30]. L'attribution de certaines contributions de O (1s) aux fonctionnalités carbone – oxygène est en accord avec celle proposée pour le spectre C (1s). Ces fonctionnalités oxygène peuvent être générées par oxydation avec APS au cours de la polymérisation et / ou par vieillissement dans les conditions ambiantes [37].

D'autre part, aucune contribution supplémentaire de O (1s) à des énergies de liaison supérieures n'a été trouvée, négligeant la présence d'une contamination des eaux de surface. De plus, la caractérisation XPS a également révélé l'absence de photoélectrons caractéristiques S (2p) dans les spectres des différents nanocomposites, de sorte que toute contribution possible de liaisons $S = O$, de l'oxydant $S_2O_8^{2-}$ (APS) au spectre O (1s) ont été négligées. Ces résultats confirment le succès des étapes de lavage et de séchage effectuées et approprié pour la voie synthétique rapportée.

L'analyse quantitative (tableau III.6) montre que le pourcentage (%) d'atomes de Zr trouvé à la surface des différents nanocomposites est beaucoup plus faible que celui d'autres espèces. En revanche, le carbone est de loin l'élément majeur. Cela semble indiquer que les nanoparticules de ZrO_2 ont été recouvertes de polymère au cours du traitement oxydant chimique. Parallèlement, le rapport N / C diminue avec la teneur en monomère mPy dans les chaînes polymères, ce qui correspond à la teneur plus grande en atomes de carbone de ce monomère par rapport à celle de Py. De plus, la valeur intermédiaire du rapport N / C trouvée pour le poly (Py-co-mPy) / ZrO_2 confirme que ce nanocomposite contient les deux monomères (Py et mPy) incorporés dans les chaînes du polymère.

Un autre résultat intéressant a été déduit de l'analyse des ratios Zr / C et Zr / O. Comme observé dans le tableau III.6, les rapports Zr / C et Zr / O des nanocomposites augmentent dans l'ordre suivant : $PPy/ZrO_2 < \text{poly (Py-co-mPy)}/ZrO_2 < PmPy/ZrO_2$, c'est-à-dire avec la teneur en monomère mPy. Considérant que la quantité de surface Zr^{2+} et le réseau O^{2-} (dans ZrO_2) peut être similaire dans tous les nanocomposites, les

changements dans les teneurs en C et O sont attribués à la présence d'une quantité plus ou moins importante de polymère (oxydé) sur les nanoparticules de ZrO₂. Par conséquent, l'augmentation des rapports Zr / C et Zr / O avec le fragment mPy indique une quantité décroissante de polymère à la surface des nanoparticules de ZrO₂. Ces résultats peuvent indiquer que la croissance de polymère à la surface de ZrO₂ est favorisée par la présence d'espèces –NH– dans le monomère Py.

L'analyse XPS montre que, d'une part, la quantité de polymère à la surface des nanoparticules de ZrO₂ augmente avec la teneur en fragment Py, c'est-à-dire la présence d'espèces –NH–; et d'autre part, que cette formation nanocomposite préférée s'accompagne du réarrangement électronique dans les anneaux de pyrrole, formant des espèces (= N⁻) et (–N⁺ H–) et / ou (= N⁺ –), ainsi que une formation plus importante de liaisons Zr – Cl. Par conséquent, la formation de ces espèces N et des liaisons Zr – Cl peut raisonnablement être impliquée dans l'ancrage (la croissance) du polypyrrole (PPy) aux nanoparticules de ZrO₂. Pour justifier ces résultats, il est suggéré que la formation de nanocomposites PPy / ZrO₂ pourrait se produire par le biais d'interactions électrostatiques de type –Zr – Cl (δ⁻) - N (δ⁺) (Figure III.8).

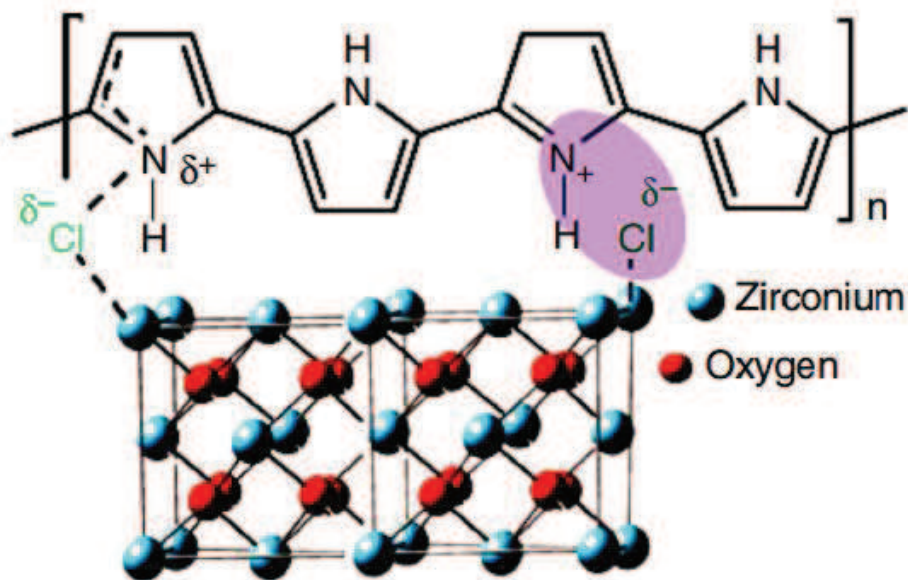


Figure III.8 Interactions proposées (à partir des résultats XPS) pour justifier la formation des nanocomposites PPy / ZrO₂

En ce sens, et à partir des résultats XPS obtenus, on pourrait expliquer la plus faible quantité de PmPy à la surface de ZrO₂ en considérant que les groupes méthyle liés à N en mPy peut entraver les réarrangements électroniques dans le cycle conduisant à une charge positive des atomes N et / ou peut simplement empêcher l'interaction de N dans le polymère avec des atomes de chlorure (sur des nanoparticules de ZrO₂) par encombrement stérique.

III.1.1.10. Mécanisme de formation des nanocomposites (polymère/ZrO₂)

La procédure de polymérisation pour la préparation de nanocomposites polymère/ZrO₂ est montrée sur la figure III.7 [38, 39]. Vu que la charge de surface de ZrO₂ est positive dans des conditions acides, une quantité de Cl⁻ est adsorbée sur la surface de ZrO₂ pour compenser les charges positives.

Dans les mêmes conditions acides, les monomères du (Py et / ou mPy) sont convertis en ions cationiques. Ceci conduit à des interactions électrostatiques entre les anions adsorbés et les ions cationiques. Par conséquent, les nanoparticules de ZrO₂ fonctionnalisées par HCl ont été recouvertes par les différents monomères.

Finalement, la polymérisation aura lieu par la présence de l'oxydant APS.

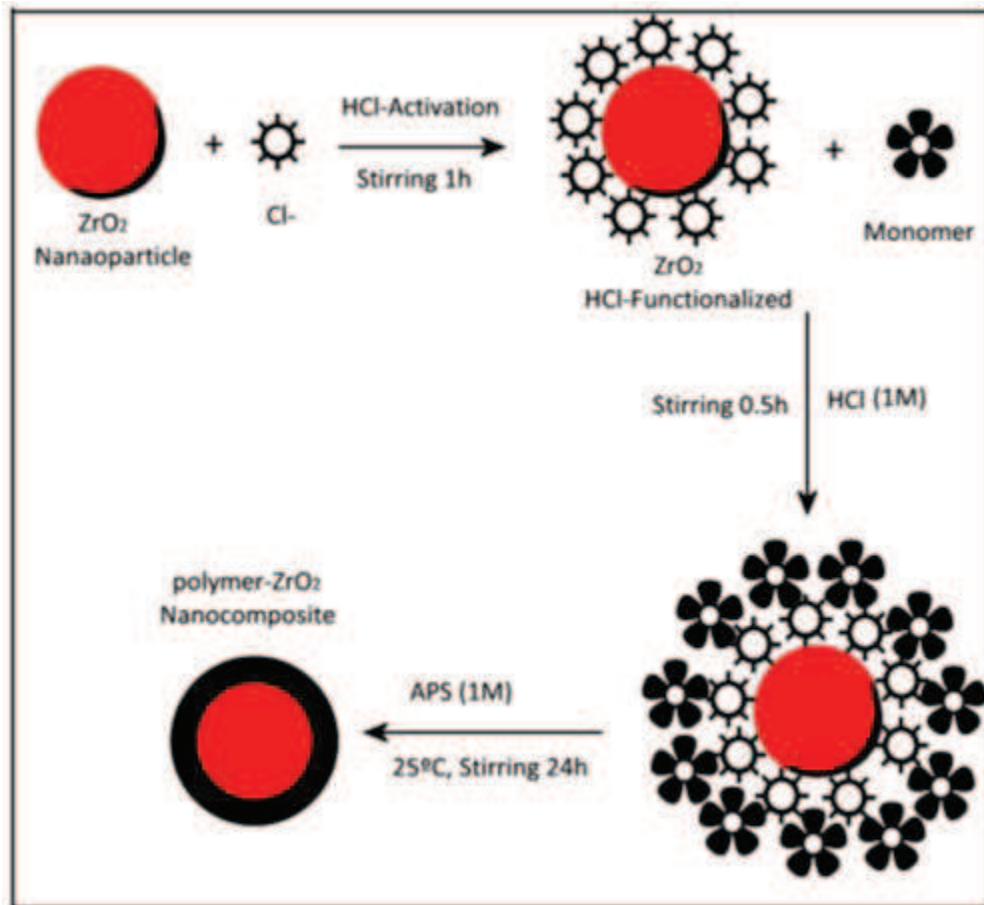


Figure III.9 Schéma de préparation de nanocomposites polymère-ZrO₂

Conclusion

Ce chapitre rapporte la synthèse et les propriétés de nanocomposites à base de polypyrrole / ZrO₂ par polymérisation oxydative chimique de pyrrole et / ou de N-méthylpyrrole en présence de nanoparticules de ZrO₂ fonctionnalisées par HCl et de persulfate d'ammonium.

Les différentes techniques de caractérisation ont démontré que le PPy, le Poly (Py-co-mPy) et le PmPy peuvent être déposés avec succès à la surface de nanoparticules de ZrO₂ par le procédé de préparation proposé. Cependant, ils coïncident tous sur le fait que l'ampleur de la croissance du polymère est favorisée lorsque la teneur en fragment Py dans les chaînes du polymère augmente par un simple mélange physique, les analyses

XPS, FTIR, TG ainsi que les mesures de conductivité et électrochimiques révèlent l'existence d'une bonne interaction entre les nanoparticules de ZrO₂ et les polymères. D'après la caractérisation XPS, il est proposé que les interactions électrostatiques de type Zr – Cl (δ^-) – N (δ^+) – entre les nanoparticules de ZrO₂ fonctionnalisées par HCl et les polymères chargés puissent jouer un rôle clé dans l'ancrage effectif des polymères et formation des nanocomposites polymère – ZrO₂. Ces interactions se produisant au travers des espèces N du polymère sont favorisées lorsque ce dernier contient des espèces –NH– (fragment Py).

Les résultats obtenus montrent que la stabilité thermique et la conductivité électrique des polymères augmentent par hybridation avec ZrO₂. De plus, les nanocomposites de PPy / ZrO₂ et poly (Py-co-mPy) / ZrO₂ présentent une réponse électroactive. Ces caractéristiques rendent les nanocomposites avec le fragment Py / ZrO₂ attractifs pour diverses applications.

De là, les résultats présentés dans ce chapitre démontrent clairement l'importance de la conception, le contrôle de l'interface nanoparticule, la nature des monomères pour la formation et les propriétés finales des nanocomposites.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] K. Gupta, P.C. Jana, A.K. Meikap. Optical and Electrical Transport Properties of Polyaniline-Silver Nanocomposite. *Synthetic Metals*. 160, 1566-1573, 2010.
- [2] Ferooze AR, Kowsar M. Comparative effect of chelated and nonchelated metal complexes of Ni(II), Zn(II), Tb(III), Fe(II) and Fe(III) on the thermal stability of polyaniline composites. *J Therm Anal Calorim*;130:1759–67,2017
- [3] W. Peukert, H.C. Schwarzer, M. Gotzinger, L. Gunther, F. Stenger. Control of Particle Interfaces The Critical Issue in Nanoparticle Technology. *Advanced Powder Technology*. 14,411-426, 2003.
- [4] S.H. Ko, I. Park, H. Pan, C.P. Grigoropoulos, A.P. Pisano, C.K. Luscombe, J.M. Fréchet. Direct Nanoimprinting of Metal Nanoparticles for Nanoscale Electronics Fabrication. *Nano Letters*. 7, 1869-1877, 2007.
- [5] S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, P. Bangrak, C. Randorn. Physical and Chemical Properties of Multifunctional ZnO Nanostructures Prepared by Precipitation and Hydrothermal Methods. *Ceramics International*. 40, 975- 983, 2014.
- [6] A. Choudhury. Polyaniline/Silver Nanocomposites: Dielectric Properties and Ethanol Vapour Sensitivity. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 138,318-325, 2009.
- [7] S. Zhang, C. Kim. Bending actuation in a single-layer carbon-nanofiber/polypyrrole composite film and its fabrication. *Journal of Mechanical Science and Technology*. 25, 1791, 2011.
- [8] J. Li, H. Xie, Y. Li. Fabrication of gold nanoparticles/polypyrrole composite-modified electrode for sensitive hydroxylamine sensor design. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 16, 795–802, 2012.

- [9] M.A. Barik, M.K. Sarma, C.R. Sarkar, J.C. Dutta. Highly Sensitive Potassium-Doped Polypyrrole/Carbon Nanotube-Based Enzyme Field Effect Transistor (ENFET) for Cholesterol Detection. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 174, 1104–1114, 2014.
- [10] K.P. Ananth, A.J. Nathanael, S.P. Jose, T.H. Oh, D. Mangalaraj. A novel silica nanotube reinforced ionic incorporated hydroxyapatite composite coating on polypyrrole coated 316L SS for implant application. *Materials Science and Engineering: C*. 59, 1110-1124, 2016.
- [11] Y. Miao, X. Wu, J. Chen, J. Liu, J. Qiu. Preparation of Au/polypyrrole composite nanoparticles and study of their electrocatalytical reduction to oxygen with (without) lacasse. *Gold Bulletin*. 41,336–340, 2008.
- [12] K. Wójcik, T. Czaja, R. Szostak, M. Grzeszczuk. Silver (I) chloride-polypyrrole composite: electrochemical preparation, characterization, and application as a SERS platform. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 21, 823–832,2017.
- [13] A. Tabchouche, A. Ourari, N. Zoubeidi, D. Zerrouki. Electrochemistry Preparation of Electrodes based on Polypyrrole and polymethylpyrrole/Manganese Dioxide Particles. *Energy Procedia*. 36, 1009-1017, 2013.
- [14] D. Chen, J. Shen, X. Jiang, Y. Mu, L. Wang. Fabrication of polypyrrole/ β -MnO₂ modified graphite felt anode for enhancing recalcitrant phenol degradation in a bioelectrochemical system. *Electrochimica Acta*. 244, 119-128, 2017.
- [15] Z. Yin, Y. Ding, Q. Zheng, L. Guan. CuO/polypyrrole core-shell nanocomposites as anode materials for lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*. 20 40-43, 2012.
- [16] Y. Li, M. Jiao, M. Yang. In-situ grown nanostructured ZnO via a green approach and gas sensing properties of polypyrrole/ZnO nanohybrids. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 238, 596-604, 2017.

- [17] N. Ghaemi, P. Daraei. Enhancement in copper ion removal by PPy-Al₂O₃ polymeric nanocomposite membrane. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 40 26-33, 2017.
- [18] X. Cheng, S. Ding, J. Guo, C. Zhang, Z. Guo, L. Shao. In-situ interfacial formation of TiO₂/polypyrrole selective layer for improving the separation efficiency towards molecular separation. *Journal of Membrane Science*. 536, 19–27, 2017.
- [19] S.K. Singh, R.K. Shukla. Optical and photoconductivity properties of pure Polypyrrole and titanium dioxide-doped Polypyrrole nanocomposites. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 31, 245-250, 2015.
- [20] A.M. Kumar, N. Rajendran. Influence of zirconia nanoparticles on the surface and electrochemical behaviour of polypyrrole nanocomposite coated 316L SS in simulated body fluid. *Surface and Coatings Technology*, 213, 155-166, 2012.
- [21] U. Baig, M.A. Gonda. Facile Synthesis of Polypyrrole-Zirconium(IV) Oxide-Ethanolamine Anion Exchange Nanocomposite and Its Utilization in Membrane Electrode Development for Sensing and Quantitative Detection of As(III) in Water. *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* 8, 1–9, 2016.
- [22] Catauro M, Bollino F, Papale F, Mozzati MC, Ferrara C, Mustarelli P. ZrO₂/PEG hybrid nanocomposites synthesized via sol–gel: characterization and evaluation of the magnetic properties. *J Non-Cryst Solids* ;413:1–7, 2015.
- [23] Zare EN, Lakouraj MM, Mohseni M. Biodegradable polypyrrole/dextrin conductive nanocomposite: synthesis, characterization, antioxidant and antibacterial activity. *Synth Met* ;187:9–16, 2014.
- [24] Donga Z, Zhanga X, Huang Q, Zhang J, Zuo X, Li W, Yuan G, Li X. Synthesis and pyrolysis behavior of a soluble polymer precursor for ultra-fine zirconium carbide powders. *Ceram Int* ;41:7359–65, 2014.

- [25] C. Liu, Y.N. Wu, A. Yu, F. Li. Cooperative fabrication of ternary nanofibers with remarkable solvent and temperature resistance by electrospinning. *RSC Advances*. 4, 31400-31408, 2014.
- [26] C. Bian, A. Yu. De-doped polyaniline nanofibres with micropores for high-rate aqueous electrochemical capacitor. *Synthetic Metals*.160,1579-1583, 2010.
- [27] Apriany K, Permadani I, Syarif DG, Soepriyanto S, Rahmawati F. Electrical conductivity of zirconia and yttrium-doped zirconia from Indonesian local zircon as prospective material for fuel cells. *Mater Sci Eng.*;107:012023, 2016.
- [28] Kumar A, Rajdev D, Douglass DL. Effect of oxide defect structure on the electrical properties of ZrO₂. *J Am Ceram Soc*; 55:439–45, 1992.
- [29] Martinez JG, Otero TF. Structural electrochemistry. Chronopotentiometric responses from rising compacted polypyrrole electrodes: experiments and model. *RSC Adv* ; 4: 29139–45, 2014.
- [30] Chen A, Kamata K, Nakagawa M, Iyoda T, Wang HH, Li X. Formation process of silver-polypyrrole coaxial nanocables synthesized by redox reaction between AgNO₃ and pyrrole in the presence of poly(vinylpyrrolidone). *J Phys Chem B*; 109:18283–8, 2005.
- [31] Chouli F, Radja I, Morallon E, Benyoucef A. A novel conducting nanocomposite obtained by p-anisidine and aniline with titanium(IV) oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and electrochemical properties. *Polym Compos* ;38:254–60, 2017.
- [32] Toumi I, Benyoucef A, Yahiaoui A, Quijada C, Morallon E. Effect of the intercalated cation-exchanged on the properties of nanocomposites prepared by 2-aminobenzene sulfonic acid with aniline and montmorillonite. *J Alloys Compd* ; 551:212–8, 2013.

- [33] Tabac̃iarova ´ J, Mic̃us̃ı ´k M, Fedorko P, Omastova´ M. Study of polypyrrole aging by XPS, FTIR and conductivity measurements. *Polym Degrad Stab* ;120:392–401, 2015.
- [34] Domı ´nguez JMG, Castell P, Gasco ´n SB, Casaos AA, Pascual AMD, Fatou MAG, Benito AM, Maser WK, Martı ´nez MT. Covalent functionalization of MWCNTs with poly(p-phenylene sulphide) oligomers: a route to the efficient integration through a chemical approach. *J Mater Chem* ;22:21285, 2012.
- [35] Ma Z, Guo C, Yin Y, Zhang Y, Wu H, Chen C. The use of cheap polyaniline and melamine co-modified carbon nanotubes as active and stable catalysts for oxygen reduction reaction in alkaline medium. *Electrochim Acta* ;160:357–62, 2015.
- [36] Suzer S, Birer O, Sevil UA, Guven O. XPS investigations on conducting polymers. *Turk J Chem* ;22:59–65, 1998.
- [37] Morozan A, Je ´gou P, Campidelli S, Palacin S, Joussetme B. Relationship between polypyrrole morphology and electrochemical activity towards oxygen reduction reaction. *Chem Commun* ;48:4627–9, 2012.
- [38] S. Benykhlef, A. Bekhoukh, R. Berenguer, A. Benyoucef, E. Morallon. PANI-derived polymer/Al₂O₃ nanocomposites: Synthesis, characterization and electrochemical studies. *Colloid and Polymer Science* 2016. DOI 10.1007/s00396-016-3955-y.
- [39] A. Bekhoukh, A. Zehhaf, A. Benyoucef, S. Bousalem, M. Belbachir. Nanoparticules Mass Effect of ZnO on the Properties of Poly(4-Chloroaniline)/Zinc Oxide Nanocomposites. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. DOI 10.1007/s10904-016-0433-4.

CHAPITRE IV :
SYNTHESE & CARACTERISATION
DES NANOCOMPOSITES
POLYMERE/SiO₂

Introduction

Récemment, les nanocomposites polymères ont suscité un vif intérêt en raison de leurs propriétés novatrices issues de la combinaison réussie des caractéristiques des composants parents dans un seul matériau. L'avantage sans pareil, tel que la possibilité de traitement économique, des propriétés mécaniques, électriques et optiques légères et ajustables pour diverses applications telles que les couches d'absorption hyperfréquences, les capteurs de gaz, les super-condensateurs [1-2].

Le grand défi pour la fabrication de nanocomposites polymère-oxyde inorganique conducteur réside dans le fait que les nanoparticules sont dispersées à l'échelle nanométrique dans les composites, ce qui nécessite généralement certaines technologies d'encapsulation ou de piégeage. Il est clair qu'il est difficile d'obtenir de tels nanocomposites par simple mélange ou mélange en solution ou à l'état de fusion.[3]

Armes et ses collaborateurs ont fait état d'une nouvelle approche. Ils ont montré que des nanocomposites colloïdaux se formaient lorsque du pyrrole ou de l'aniline étaient polymérisés par oxydation en présence de silice ultrafine (SiO₂) ou d'oxyde d'étain (IV) [4-5]. Plusieurs autres groupes de recherche ont depuis apporté une contribution importante à ce sous-champ, en utilisant soit des sols ultrafins de SiO₂, soit différents types d'oxydes de métaux inorganiques. [6-7-8]

Le matériau du gel de silice a attiré beaucoup d'attention au cours des dernières décennies en raison de ses propriétés uniques, telles qu'une excellente réactivité magnétique, une distribution uniforme de la taille des pores, une surface élevée, une faible cytotoxicité, etc. [9]. Pour cela, SiO₂ est un choix préférentiel pour séparer toutes les nanoparticules polymères du contact direct. [9-10]

Dans ce travail, nous étudions l'effet des additifs différentes quantités de nanoparticules de SiO₂ (0,5g, 1g et 1.5g) sur les propriétés des composites synthétisés chimiquement par oxydation in situ en utilisant du pyrrole et/ou méthylpyrrole comme

monomère, de l'acide chlorhydrique comme dopant et persulfate d'ammonium comme oxydant.

Les propriétés des nanocomposites synthétisés ont été étudiées et comparées à celles du poly (Pyrrole) et Poly (méthylpyrrole) purs. Ils ont été caractérisés en utilisant différentes techniques : FTIR, XRD et TGA. Le comportement électrochimique du polymère séparé du SiO₂ a été analysé par voltamétrie cyclique.

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

Tableau IV.1 Conditions des réactions pour les synthèses des composites polymères / SiO₂

condition produits	Température (°C)	Rapport molaire Oxydant:Monomère	Temps de Réaction (H)	Dopant	Masse du renfort (g)
polypyrrole et / ou poly (N- méthylpyrrole/SiO ₂)	15-20	1:1	24	HCl	0,5
					1
					1.5

IV.1. CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES (POLYMERE/ SiO₂)

IV.1.1. Caractérisation des nanocomposites à base de Pyrrole

IV.1.1.1. Rendement massique

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

Tableau IV.2 Rendement des réactions pour la synthèse des composites à base de Pyrrole avec le SiO₂

Produits	Rendement(%)
<i>Polypyrrole / SiO₂ (0.5g)</i>	82.08
<i>Polypyrrole / SiO₂ (1g)</i>	89
<i>Polypyrrole / SiO₂ (1.5g)</i>	90.2

Les nanocomposites synthétisés présentent des valeurs de rendement comprises entre 82,08 et 90.2%, le rendement le plus faible est celle de Poly (pyrrole) / SiO₂ (0,5g), où le rendement le plus élevé correspond aux produits pour lesquelles on utilise 1.5g de SiO₂.

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

IV.1.1.2. Caractérisations par Spectroscopie IR

Nous avons initialement commencé par cette méthode de caractérisation car elle nous a permis l'indication de coordination de l'oxyde métallique par l'atome d'azote du polypyrrole par une liaison dative et par conséquent la formation des complexes métalliques. [11]

Les spectres FTIR des trois échantillons de poly (Pyrrole) / SiO₂ (avec différentes quantités de SiO₂ : 0,5 g 1g et 1.5 g) et leur nanoparticule de SiO₂ sont présentés sur la figure IV.1 et leurs principaux pics d'absorption sont attribués dans le tableau IV.3.

Dans les nanoparticules de SiO₂, on peut voir des bandes d'absorption résultants d'une vibration asymétrique de Si-O (1055 cm⁻¹), vibration asymétrique de Si-OH (947cm⁻¹) et vibration symétrique de Si-O (793cm⁻¹) [1-8-10-11].

Le spectre FT-IR du PPY pur est illustré à la Figure IV.1, une large bande faible centrée sur ~ 3300 cm⁻¹ est due à la vibration caractéristique de l'étirement N-H, les

modes d'étirement C = N et C = C des anneaux quinonoïde et benzoïdes sont apparus à environ 1580 et 1458 cm⁻¹, respectivement [3-12].

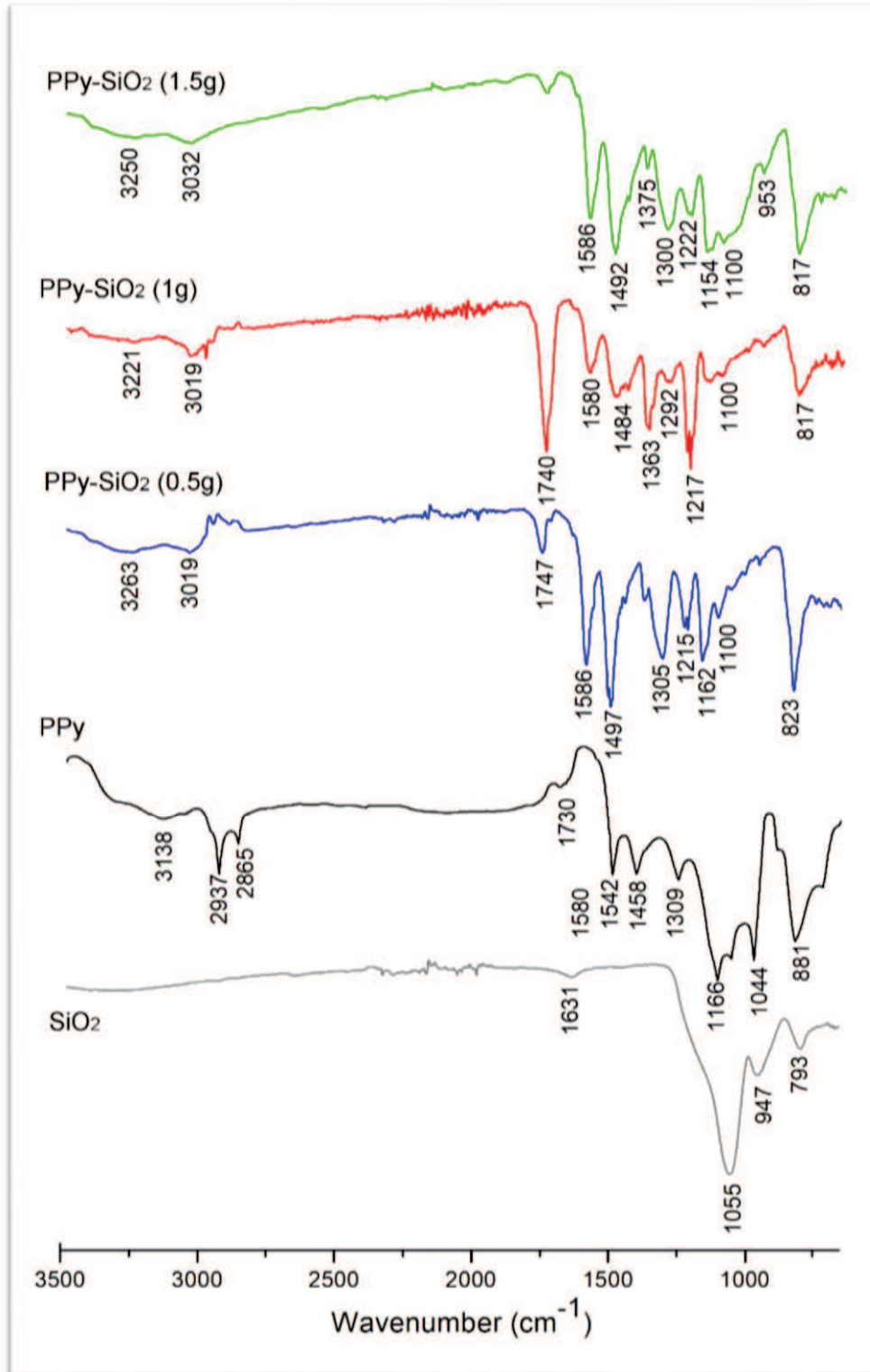


Figure IV.1 Les spectes d'absorption FT-IR de poly (Pyrrol) / SiO₂ (avec différentes quantités de SiO₂: 0,5g, 1,5g et 2g) et leur nanoparticule SiO₂.

Tableau IV.3 Les pics IR des nanocomposés SiO₂, poly (Pyrrole) et poly (Pyrrole) / SiO₂ pour différentes quantités de SiO₂ (0,5g, 1g et 1.5g).

Attribution	SiO ₂	PPy	PPy/SiO ₂ (0.5g)	PPy/SiO ₂ (1g)	PPy/SiO ₂ (1.5g)
Etirement C-H	//	1044	1066	1051	1046
Vibration d'élongation dans les cycles quinoïde	//	1580	1586	1580	1586
Vibration d'élongation dans les cycles benzoides	//	1458	1497	1484	1492
Anneau de Pyrrole		1309	1305	1363	1375
-C-N	//	1166	1215	1217	1222
vibrations d'étirage -NH	//	2937	3019	3019	3032
vibrations d'étirage -NH₂	//	3138	3263	3221	3250
vibration asymétrique Si-O	1055	//	1100	1100	1100
vibration symétrique Si-O	793	//	744	754	744
Si-OH	947	//	953	953	953

Comme on le voit dans le tableau IV.3, par comparaison avec les spectres de PPy pur et de SiO₂, les bandes caractéristiques de Si-O-Si, C-N et C=C dans PPy / SiO₂ ont légèrement changé. La bande d'absorption associée aux vibrations d'étirement C=N et

C=C dans les cycles quinoïde et benzoides respectivement à 1580 cm^{-1} et 1485 cm^{-1} et au pic à 1166 cm^{-1} représente les vibrations d'étirement C-N et se transforme en nombre d'ondes plus élevé [3-12-13].

De plus, le pic à 1100 cm^{-1} dans le PPy/SiO₂, est affecté aux vibrations de déformation dans le plan de NH₂⁺ formées sur les chaînes de polypyrroles par protonation sur les chaînes de polypyrrole, qui se chevauchent les vibrations d'étirement asymétriques Si-O-Si de SiO₂ [12-13].

L'apparition d'une large bande à $3263/3221/3250\text{ cm}^{-1}$ pour le composite PPy/SiO₂ (0.5g, 1g et 1.5g) respectivement peut être attribuée à l'interaction entre SiO₂ et le polypyrrole par liaison hydrogène entre un proton sur N H et un atome d'oxygène sur SiO₂. Les résultats ci-dessus montrent une forte interaction entre le polypyrrole et les particules de SiO₂ du composite. [14]

IV.1.1.3. Diffraction des rayons X (DRX)

Les spectres DRX des nanoparticules SiO₂, poly (Pyrrole) et les nanocomposites poly (Pyrrole) / SiO₂ avec différentes quantités de SiO₂ : (0,5g, 1g et 1.5g) sont comparés à la figure IV.2.

Pour les nanoparticules de gel de silice qui ont été activés par HCl, un large pic est observé à environ $2\theta = 24.2^\circ$ correspondant à la nature semi-cristalline de particules de SiO₂ [14]. Dans le cas où un poly (Pyrrole) a été ajouté à 0.5 g de SiO₂, un décalage vers un angle plus faibles, un pic DRX a été déplacé à environ $2\theta = 22,35^\circ$, qui caractérise la structure de polymère, ce décalage est lié à des interactions polymère/oxyde de silicium [15]. ce qui donne la preuve que le SiO₂ ajouté pourrait inclure dans la matrice de polymère résultant du changement de structure [16]. Une couverture uniforme de polypyrrole amorphe à la surface de SiO₂ est attendue. [14]

Les résultats de l'analyse DRX ont montré que les nanocomposites (quantités de SiO₂ : 1g et 1.5g) étaient des complexes de poly (Pyrrole) et de SiO₂. Les positions des deux ensembles de pics étaient généralement les mêmes, à environ $2\theta = 22.66^\circ$ ces pics

démontrant la structure semi-cristalline du SiO₂ enrobée par le polymère [14] ; cependant, l'analyse DRX pour poly (Pyrrole) / SiO₂ (1.5g) a montré une intensité plus élevée des pics, ce qui peut être dû à l'apparition de la structure du polymère qui a changé après l'ajout de gel de silice à 1,5 g.

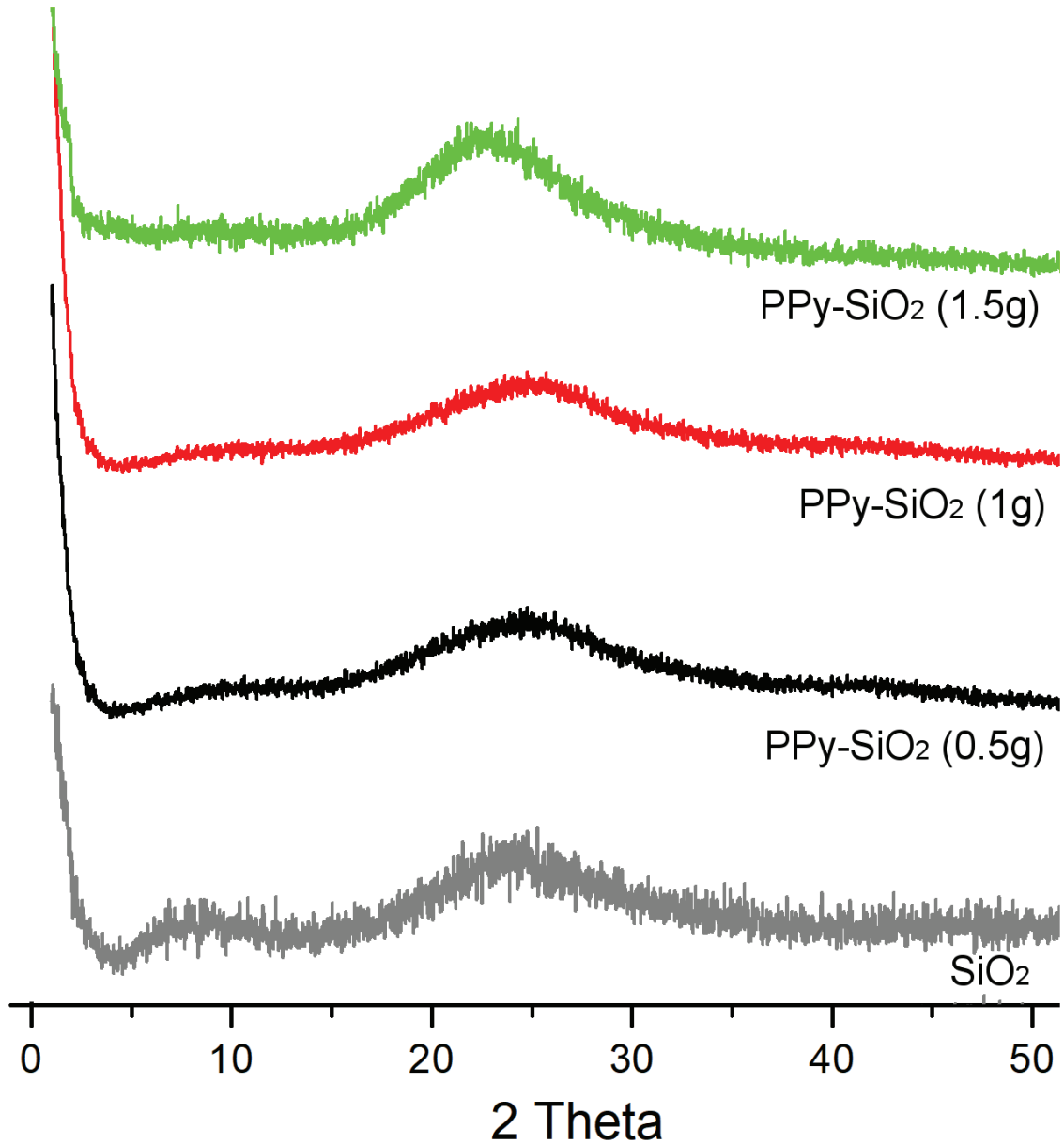


Figure IV. 2 Les spectres de diffraction DRX des nanoparticules de SiO₂, poly (Pyrrole) et des nanocomposites poly (Pyrrole) / SiO₂ avec différentes quantités de SiO₂ : (0,5g, 1.5g et 2g).

IV.1.1.4. Analyse thermique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée dans le but d'évaluer l'effet de l'addition des éléments métalliques sur la stabilité thermique de polymère.

La figure IV.3 représente la superposition de courbe ATG, elle montre l'allure générale des courbes de décomposition de polypyrrole, nanoparticules SiO₂ et les nanocomposites poly (Pyrrole) / SiO₂ avec différentes quantités de SiO₂.

Une plage de température qui va de l'ambiante jusqu'à une température de 600°C et une vitesse de chauffage de 10°C/min pour une masse initiale de 10 mg sous atmosphère d'azote (60 ml / min).

Une comparaison de poly (Pyrrole) / SiO₂ (0.5g, 1g et 1.5g) et poly (Pyrrole) sans nanoparticules de gel de silice ont mis en évidence les aspects suivants.

Le profil des particules de SiO₂ montre qu'ils sont révélées thermiquement stables avec une perte de poids quasi nulle sur toute la plage de température.

La perte de poids se produit avec tous les autres échantillons en trois étapes différentes. Pour le Poly (pyrrole) pur la première perte de poids environ 10% à une température de 100 °C est attribuée à la perte de molécules d'eau de la matrice polymère [14-17]. La perte de poids au deuxième stade commençant entre 100°C et 220 °C (environ 5 à 6%) est essentiellement due à l'élimination des dopants et des oligomères de faible poids moléculaire. La perte de poids progressive au-dessus de 250°C représente la décomposition thermique du squelette en polypyrrole [18].

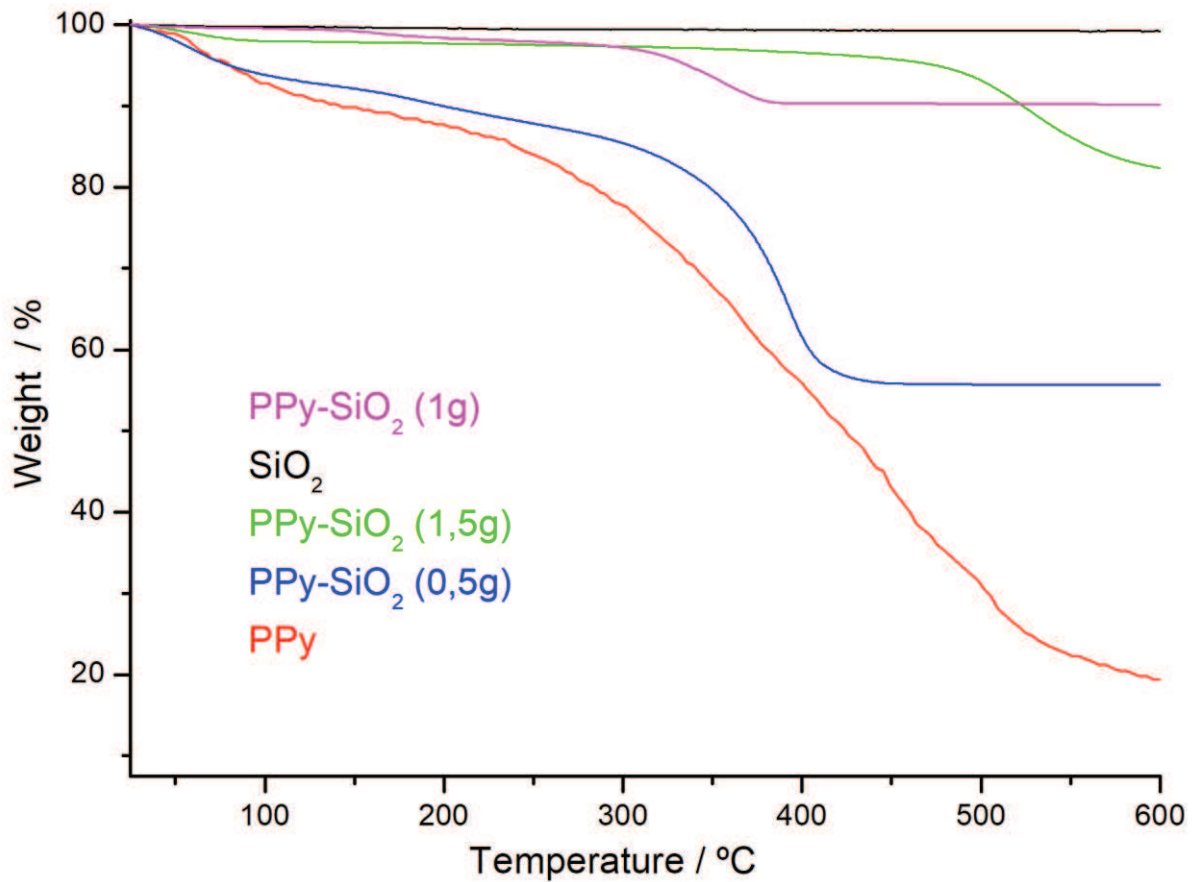


Figure IV. 3. Analyse thermique (ATG) de poly (Pyrrole) et nanocomposites avec différentes quantités de SiO₂: (0.5g, 1.5g et 2g).

Le thermogramme du polymère composite présente un schéma de perte de poids en trois étapes similaire au polypyrrole seul. Il expose une perte de poids initiale de (3 à 7%) environ 100 °C due à la perte de molécules d'eau résiduelles suivie d'une perte de poids de 6% (environ 230 °C) due à l'élimination des dopants et des oligomères.

Un nombre considérable d'une amélioration de la stabilité thermique est constatée pour le polymère composite PPy/SiO₂. Avec l'ajout de SiO₂, la décomposition thermique de polypyrrole (250 °C) passe à 300 °C pour le composite polymère/SiO₂ (0.5g et 1g) et 450°C pour le composite polymer/SiO₂ (1.5g). L'amélioration de la

stabilité thermique du composite est certainement attribuée à la présence de charge SiO₂. Puisque le SiO₂ est stable dans la plage allant de la température ambiante à 600°C, lorsqu'il est combiné avec le polypyrrole, il limite le mouvement thermique du polypyrrole chaînes et protège de la dégradation du polymère [19]. L'effet retardateur de SiO₂ sur le mouvement des chaînes de polypyrrole montre également que la structure du composite polypyrrole / SiO₂ est relativement compacte. [14]

La perte de poids pour le polypyrrole seul et le composite PPy/ SiO₂ (0.5g ,1g et 1.5g) à 600 °C s'établit respectivement à 82%, 45%, 10% et 24%. La diminution de la perte de poids indique l'interaction du polypyrrole avec les particules de SiO₂. [14]

La quantité de silice dans les composites PPy/SiO₂ a été calculée à partir des courbes TGA en comparant la quantité de résidus de composites avec celles attribuées au PPy pur. À cette fin, il a été supposé que les PPy dans le composite sont à l'origine d'une quantité de résidu proportionnelle à la quantité de chaque composant pur. Ainsi, les pourcentages en poids de silice dans PPy/SiO₂ (0.5g, 1g et 1.5g) sont de 67, 80 et 76. [13]

IV.1.5. Propriétés électrochimiques

Les analyses de la voltamétrie cyclique ont été effectuées pour tester l'électroactivité des composites synthétisés.

La figure au-dessous montre les voltamogrammes des composites de poly (Pyrrole) / SiO₂ (avec différente quantité de SiO₂ : 0,5g, 1g et 1.5g), obtenus en solution 1M HClO₄ à une vitesse de balayage de 50 mVs⁻¹.

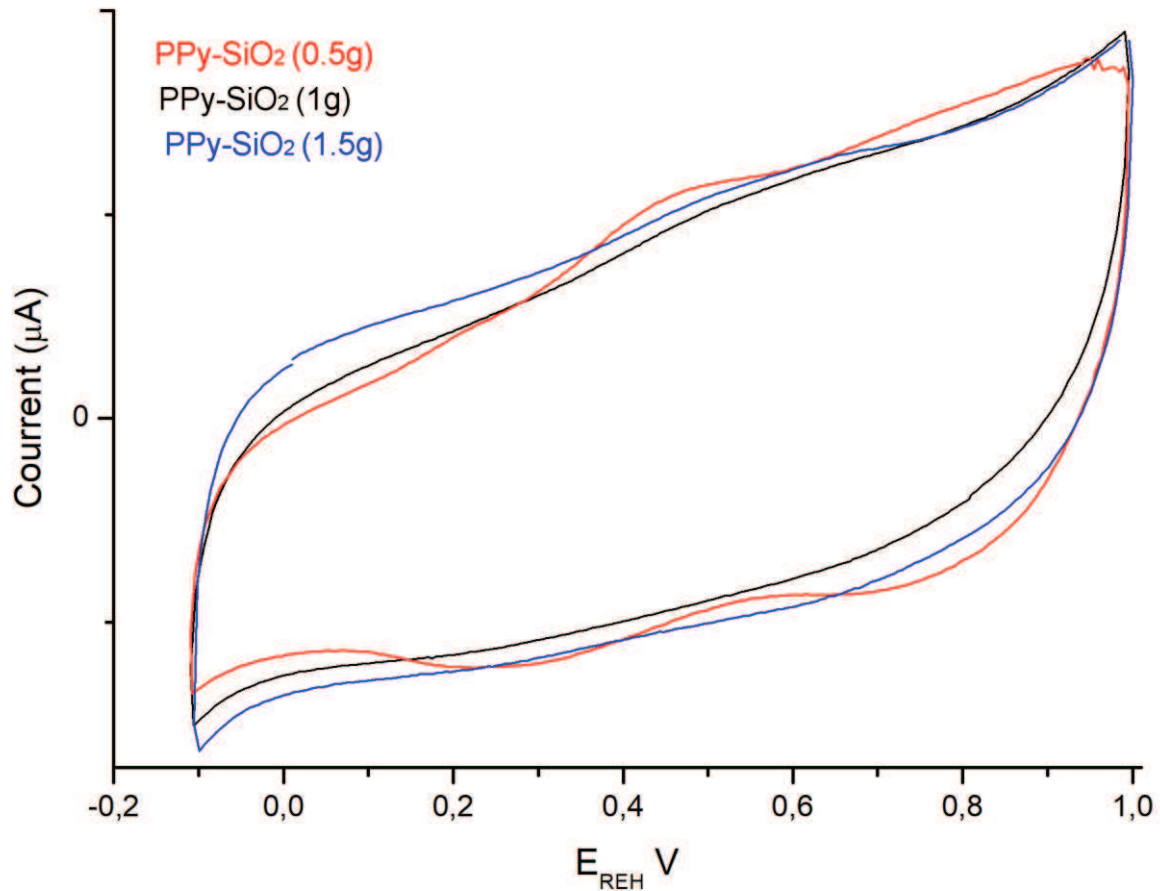


Figure IV. 4 Voltammogrammes cycliques enregistrés pour une électrode de carbone en graphite recouverte des : trois poly (Pyrrole) / SiO₂ (avec une différente quantité de SiO₂ : 0,5g, 1g et 1.5g) dans une solution HClO₄ 1M.

Taux de balayage 50 mV.s⁻¹

On peut voir que le profil voltammétrique du poly (Pyrrole) pur, deux processus d'oxydo-réduction séparés sont observés. Le premier apparaît à 0,54/ 0,19 V, qui résulte une séparation de pic potentiel (ΔE_p) près de 350 mV ; Le second processus est observé à 0,68 / 0.60V et donne une valeur de (ΔE_p) de 80 mV.

Dans le cas des nanocomposites de poly (pyrrole)/SiO₂ avec une masse de 0.5g présente une partie anodique à un pic unique est centré à 0.46 V. La branche cathodique

du voltamogramme cyclique semble être divisé en deux pics sont très claire centrés à 0.26 V et 0.68 V.

Le profil voltamétrique du nanocomposite poly (pyrrole)/SiO₂ (1g et 1.5g) présente une réponse voltamétrique sans processus redox discernables. Ce phénomène a été attribué aux changements de structure polymère par des modifications conformationnelles et a changé son activité électrochimique.

IV.1.2. Caractérisation des nanocomposites à base de methylpyrrole (mPy)

IV.1.2.1. Rendement massique

Les rendements des réactions ont été évalués dans les conditions précédentes. Le tableau ci-dessous montre les valeurs de rendement de chaque composite hybride ; ces valeurs sont comprises entre 69.22% pour PmPy/SiO₂ (0,5g) et 79.58 % pour PmPy/SiO₂ (1,5g).

Tableau IV.4 Rendement des réactions pour la synthèse des nanocomposites à base de methylpyrrole avec différentes quantité de SiO₂.

<i>Produits</i>	<i>Rendement(%)</i>
<i>PmPy/SiO₂ (0,5g)</i>	69,22
<i>PmPy/SiO₂ (1g)</i>	71
<i>PmPy/SiO₂ (1,5g)</i>	79,58

On constate une augmentation remarquable de rendement dans la synthèse des composites à base de methylpyrrole et SiO₂ avec l'augmentation de la quantité de ce dernier.

IV.1.2.2. Caractérisations par Spectroscopie IR

La caractérisation par la spectroscopie infrarouge est d'une importance majeure permet de prédire les différents phénomènes qui se produisent. Les analyses par FTIR ont été réalisées en premier lieu sur la silice fonctionnalisée par l'acide Chloridrique SiO₂-HCl. Après on a caractérisé Poly (methylpyrrole) pur et les différents nanocomposites PmPy/SiO₂ figure IV.5.

Dans les nanoparticules de SiO₂, on peut voir des bandes d'absorption résultant d'une vibration asymétrique de Si-O (1055cm⁻¹), vibration asymétrique de Si-OH (947cm⁻¹) et vibration symétrique de Si-O (793cm⁻¹) [3-10].

Le spectre FTIR de poly (mPy) a présenté un mode d'étirage des bandes à 1519cm⁻¹ et 1442 cm⁻¹, ils ont été attribués à l'anneau de quinoïde et benzoinoïde respectivement. La bande à 1137 cm⁻¹ était due à la vibration d'étirement asymétrique du C-N. [3-12]

Les bandes d'absorption apparaissant dans le spectre de poly (mPy) pur à 1519 et 1442 cm⁻¹ se sont déplacées vers des nombres d'ondes plus grands dans les spectres des composites. Le déplacement des bandes d'absorption vers des nombres d'ondes plus grands indique l'interaction des chaînes de PmPy avec SiO₂ [3-12-13]. Ces interactions signifient la formation d'une structure composite et peuvent avoir un caractère électrostatique, une liaison hydrogène, un ion-dipôle et un dipôle-dipôle. [20]

Une large bande est observée à environ 1053,1034 et 1036 cm⁻¹ pour le cas des nanocomposites de PmPy/SiO₂ (0.5g ,1g et 1.5g) correspond à la vibration d'étirement Si – O qui montre la présence des nanoparticules de SiO₂ dans les chaînes Polymère de methylpyrrole [10].

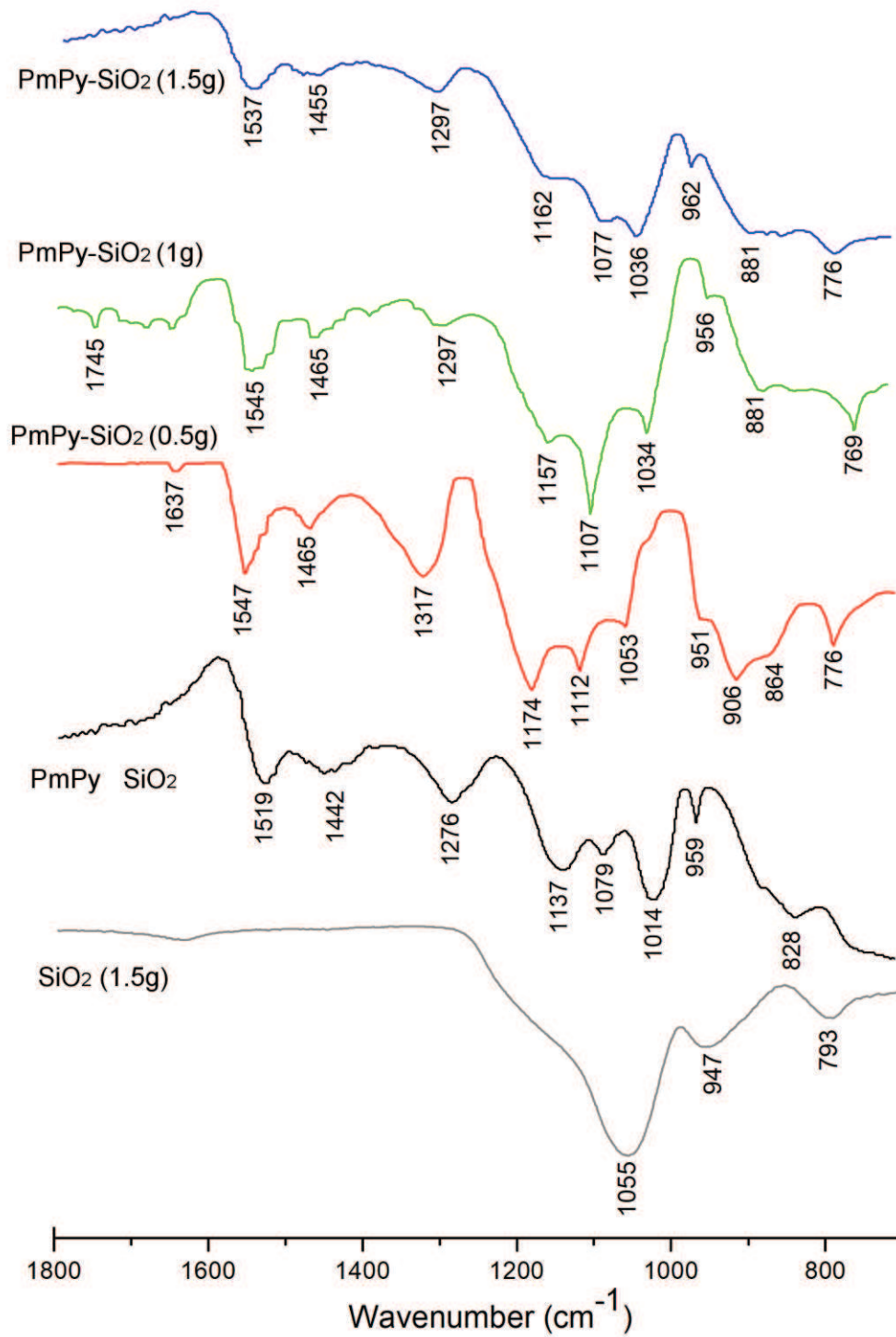


Figure IV.5 Spectres FT-IR de PmPy/ SiO₂ (avec différentes quantités de SiO₂: 0,5g,1g et 1,5g) et leur nanoparticule SiO₂.

IV.1.2.3. Caractérisation par diffraction des rayons X

L'étude par DRX de SiO₂ et les différents nanocomposites Poly (methylpyrrole)/silice à différents quantité de la charge est illustré sur la figure IV.6.

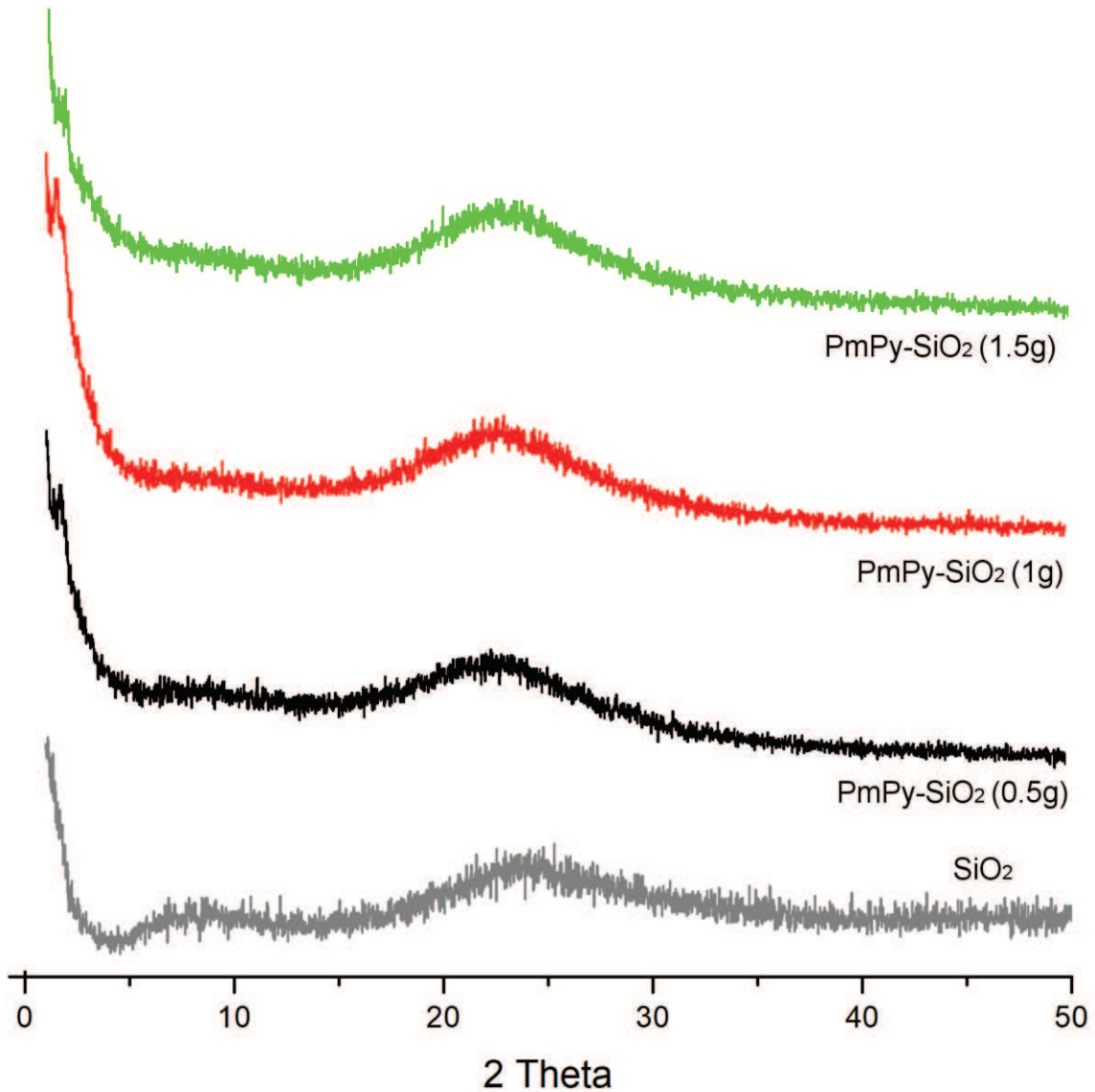


Figure IV.6 Spectres DRX de SiO₂ et des nanocomposites PmPy/SiO₂ avec différentes masses de SiO₂ (0,5g, 1g et 1,5g).

On peut trouver un large pic de diffraction $2\theta = 24,2^\circ$ correspondant au caractère semi-cristallin des particules de SiO₂ [12-21]. Pour le composite poly (methylpyrrole) / SiO₂ (0.5g ,1g et 1.5g de SiO₂), le large pic caractéristique est passé à 22,35°,22.51° et 22.66° respectivement. Le décalage peut être dû à l'incorporation des particules de SiO₂ dans la matrice polymère. Un revêtement uniforme de poly (methylpyrrole) amorphe à la surface de SiO₂ est attendu [14].

IV.1.2.4. Analyse thermique (ATG)

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

L'incorporation de renfort dans la matrice polymère est utiliser pour améliorer la stabilité thermique des nanocomposites car le renfort joue le rôle d'une barrière évitant la pénétration d'oxygène au sein du polymère et éviter la diffusion des produits volatils générés durant leurs formation hors les nanocomposites [22].

La figure IV .7 montre les thermogrammes ATG de SiO₂ utilisées dans cette étude , le poly(methylpyrrole) et leurs nanocomposites PmPy/ silice à différents quantité (0,5g, 1g et 1,5g).

Pour le poly(methylpyrrole) pur la perte de poids se produit en trois étape, la première perte de poids environ 10% commence de 25 jusqu' au 120 ° C en raison de l'élimination de l'eau absorbée suivie d'une perte de poids de 10% (120-300°C) du à l'élimination des dopants et des oligomères de faible poids moléculaire. la perte de poids totale à 600 ° C est de 66 %, ce qui correspond à la décomposition thermique du squelette en poly (methylpyrrole) [18].

L'analyse thermogravimétrique des nanocomposites de poly(methylpyrrole)/SiO₂ (0.5g,1g et 1.5g) montre que l'allure général du profil des courbes de décompositions sur toute la plage de température de ces derniers est presque identique où le poids

perdant à 600°C est 34 % pour les nanocomposite avec 0.5g et 1g de silicie et 32% pour les nanocomposites avec 1.5g de silice. L'amélioration de la stabilité thermique du composite est certainement attribuée à la présence de charge SiO₂. [19]

On peut conclure que les nanocomposites sont plus stables que les polymères purs.

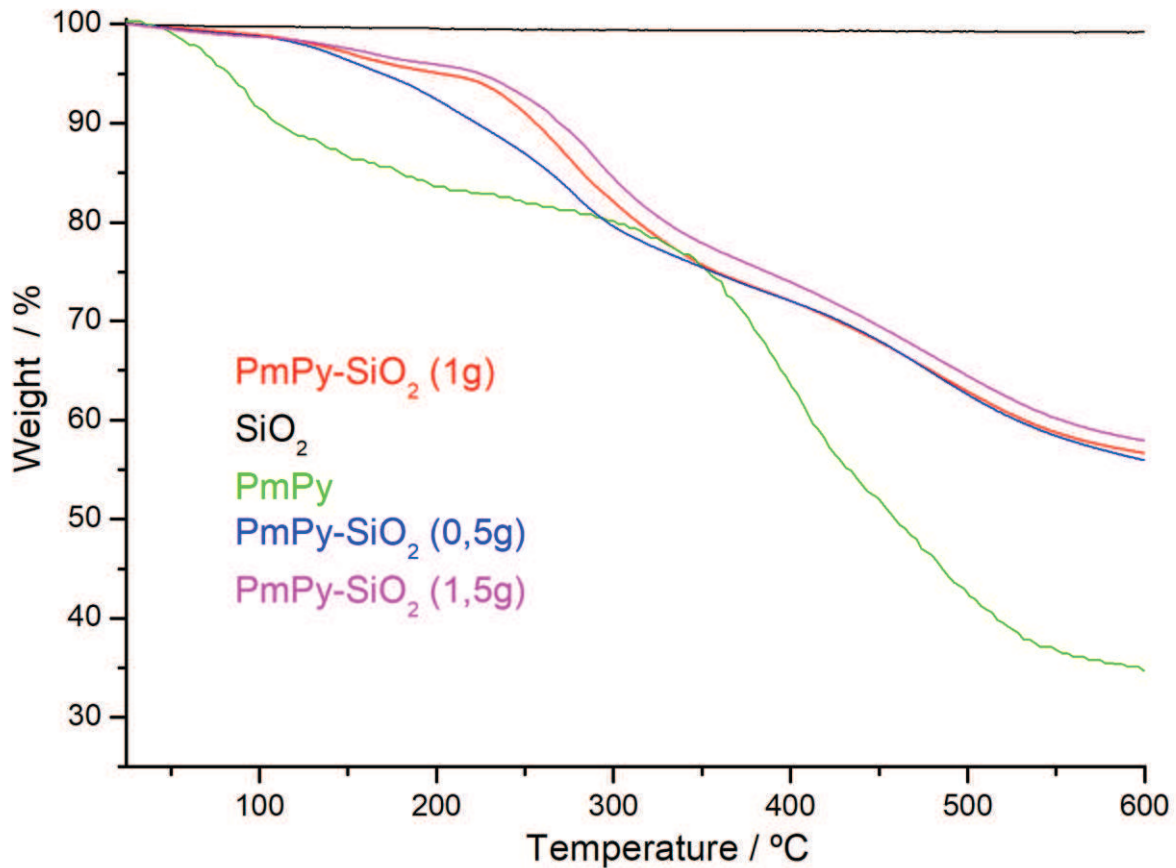


Figure IV.7 ATG des nanoparticules SiO₂, poly (mPy) et les poly (mPy) / SiO₂ (différente quantité de SiO₂ : 0,5g, 1,5g et 2g) obtenus dans une atmosphère d'azote à une vitesse de chauffage de 10 °C / min.

IV.1.2.5. Propriétés électrochimiques

Les voltammogrammes cycliques des nanocomposites Poly (mPy)/SiO₂ (0,5g ,1g et 1,5g) sont illustrés dans la figure IV.8

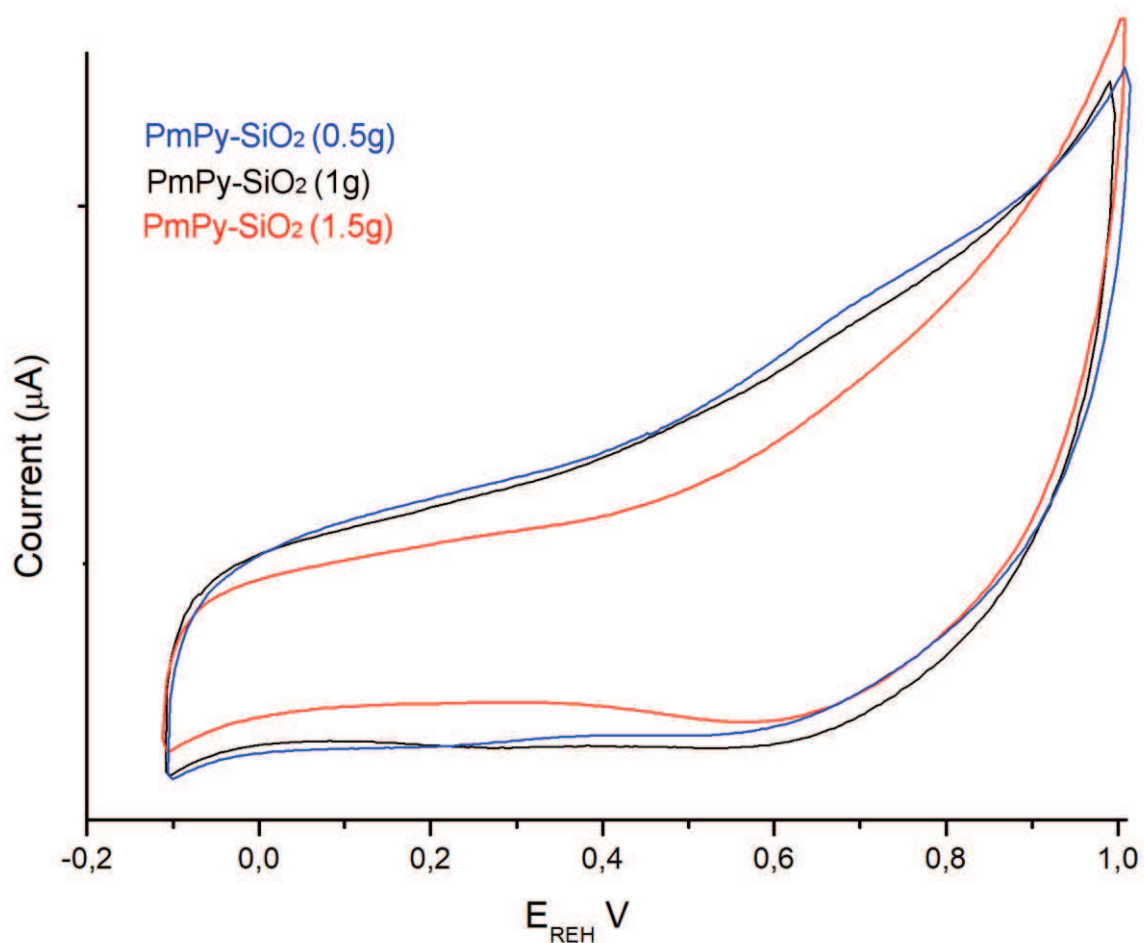


Figure.IV.8. Réponses électrochimiques des nanocomposites PmPy / SiO₂ (avec une différente quantité de SiO₂ : 0,5g, 1g et 1,5g) dans une solution HClO₄ 1M. Taux de balayage 50 mV.s⁻¹.

Les pics redox anodiques et cathodiques caractéristiques le Poly methylpyrrole sont situés à 0,51 / 0,11 V.

La forme des courbes des nanocomposites de poly (methylpyrrole) montre bien que l'incorporation des nanoparticules de SiO₂ a modifié le processus de transfert de charge à travers la matrice polymère et provoque une mauvaise définition des pics d'oxydo-réduction par rapport au polymère pur.

La réponse électrochimique de ces nanocomposites a montré des performances presque similaires, avec l'incorporation des nanocharges de SiO₂ les polymères perdent presque entièrement leur activité électrochimique.

IV.1.3. Caractérisation des nanocomposites à base Py et N-mPy

IV.1.3.1. Rendement massique

Les composites synthétisés présentent des valeurs de rendement comprises entre 66.35% et 76.88 %, (Tableau IV.5) le rendement le plus faible correspond au produit pour lesquelles on utilise 0,5 g de silicium et le plus important correspond au Poly (Py-co-mPy)/SiO₂ (1.5g). D'après ces résultats, la quantité de SiO₂ joue un rôle important dans la synthèse des composites

Tableau IV.5 Rendement des réactions pour la synthèse des nanocomposites à base Pyrrole et methylpyrrole avec différentes quantité de SiO₂

<i>Produits</i>	<i>Rendement(%)</i>
<i>Poly (Py-co-mPy)/SiO₂ (0,5g)</i>	66.35
<i>Poly (Py-co-mPy)/SiO₂ (1g)</i>	72.15
<i>Poly (Py-co-mPy)/SiO₂ (1.5g)</i>	76.88

III.1.3.2. Caractérisations par Spectroscopie IR

La spectroscopie infrarouge est une technique utile pour caractériser les structures des matériaux. Des microtransformations dans les spectres FTIR, nous pouvons détecter les changements dans les structures et analyser le mécanisme potentiel par la suite. [23]

Les spectres FTIR de la silice activé par l'acide Chloridrique SiO₂-HCl, les différents nanocomposites Poly (Py-co-mPy)/SiO₂ sont présenté dans la figure IV.9.

Le spectre FTIR de SiO₂ présente des pics à 1055 cm⁻¹, 947cm⁻¹ et 793cm⁻¹, essentiellement dus aux vibrations d'étirement des liaisons Si-O-Si, vibration asymétrique de Si-OH et vibration symétrique de Si-O respectivement. [10]

Le spectre FTIR de Poly(Py-co-NmPy)/SiO₂ (avec différentes quantités de SiO₂: 0,5g, 1g et 1.5g) présente tous les pics caractéristiques de Pyrrole et de methylPyrrole.

Les bandes d'adsorption caractéristiques dues aux vibrations d'étirement des groupes CH₃ dans la structure du copolymère sont observées à 2158–2019 cm⁻¹. [24-25]

Les cycles quinonoïde et benzénoïde se trouvent à 1567 et 1477cm⁻¹, respectivement. Ces pics se trouvent décalés par rapport à celui des composites.

Le pic d'absorption à 947 cm⁻¹ correspondant à Si-OH a été transféré à 990 cm⁻¹ pour le composites Poly (Py-co-NmPy)/SiO₂.

Les changements de position et d'intensité des pics des nanocomposite de poly (Py-co-NmPy) confirme que la présence des nanoparticules de SiO₂ favorise une plus grande interaction entre le Poly (Py-co-NmPy) et les nanoparticules de SiO₂, et les résultats ont suggéré que Le nanocomposite PPy / SiO₂ a été préparé avec succès. [26]

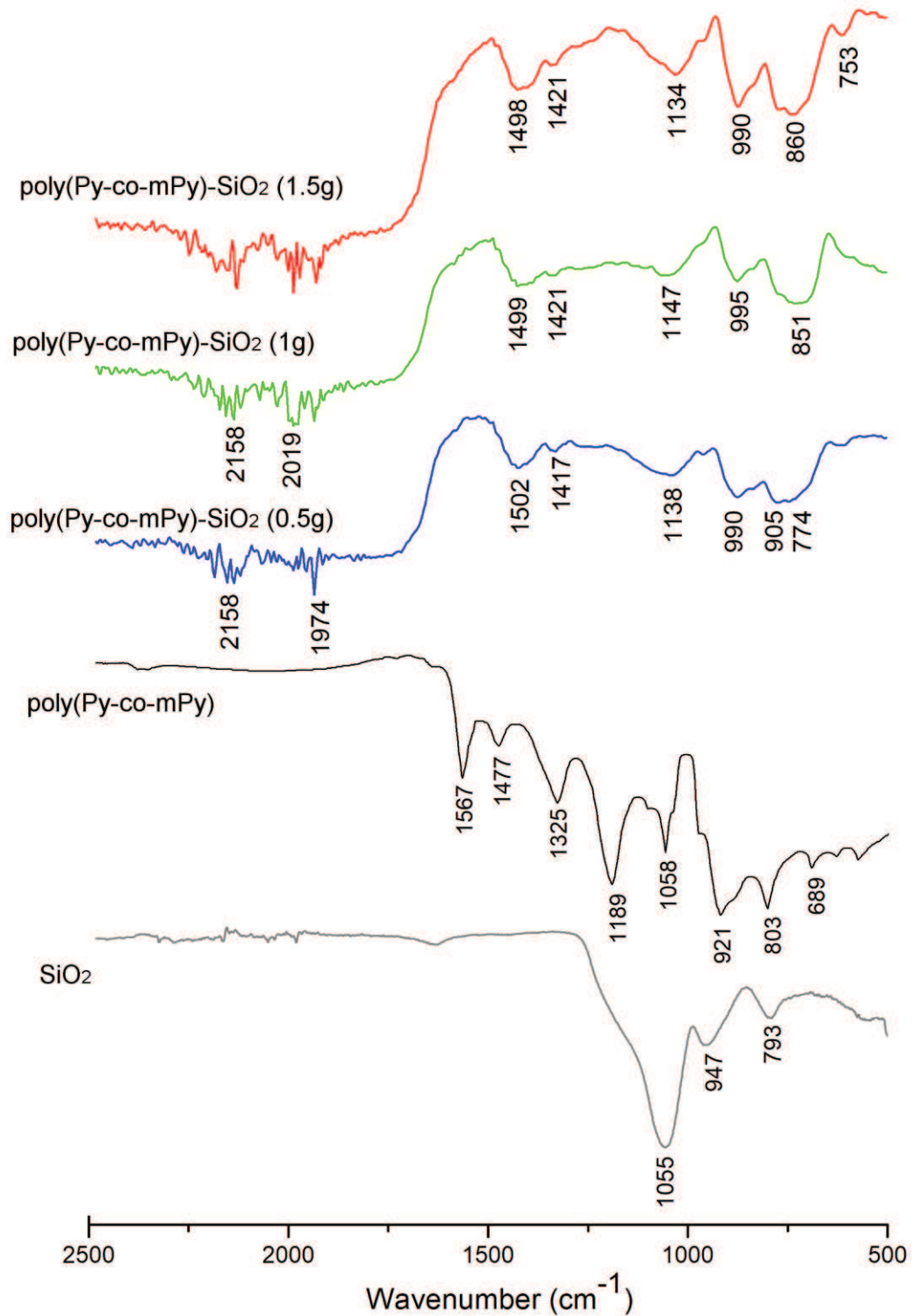


Figure IV.9 Spectres FT-IR de Poly(Py-co-mPy)/ SiO₂ (avec différentes quantités de SiO₂: 0,5g, 1g et 1.5g) et leur nanoparticules SiO₂.

IV.1.3.3. Caractérisation par diffraction des rayons X

La figure IV.10 montre les diffractogrammes de rayons X des hybrides Poly(Py-co-mPy)/ SiO₂ (avec différentes quantités de SiO₂: 0,5g,1g et 1.5g) et leur nanoparticule SiO₂.

Pour les nanoparticules de gel de silice qui ont été activés, un seul pic large est observé à environ $2\theta = 24,2^\circ$ correspondant à la nature semi-cristalline de particules de SiO₂ [14].

Les régions cristallines dans les nanocomposites Poly(Py-co-mPy) / SiO₂ (avec différentes quantités de SiO₂: 0,5g,1g et 1.5g) sont montrées par la présence des pics relativement aigus $2\theta = 21,89^\circ$, 28.29° , 31.19° et 36° pour le Poly(Py-co-mPy)/ SiO₂ (1g) , et $2\theta = 22,05^\circ$, 28.5° , 31.5° et 36° pour Poly(Py-co-mPy)/ SiO₂(0,5g et 1,5g) les pics de composites avec une masse de 1.5g et plus intense, Les positions des deux ensembles de pics de ce dernier étaient généralement les mêmes. Ces pics démontrant la structure cristalline du copolymère. Les régions amorphes sont visibles par les larges pics de faible intensité. Ces résultats approuvent que le SiO₂ soit bien enrobé par le copolymère.

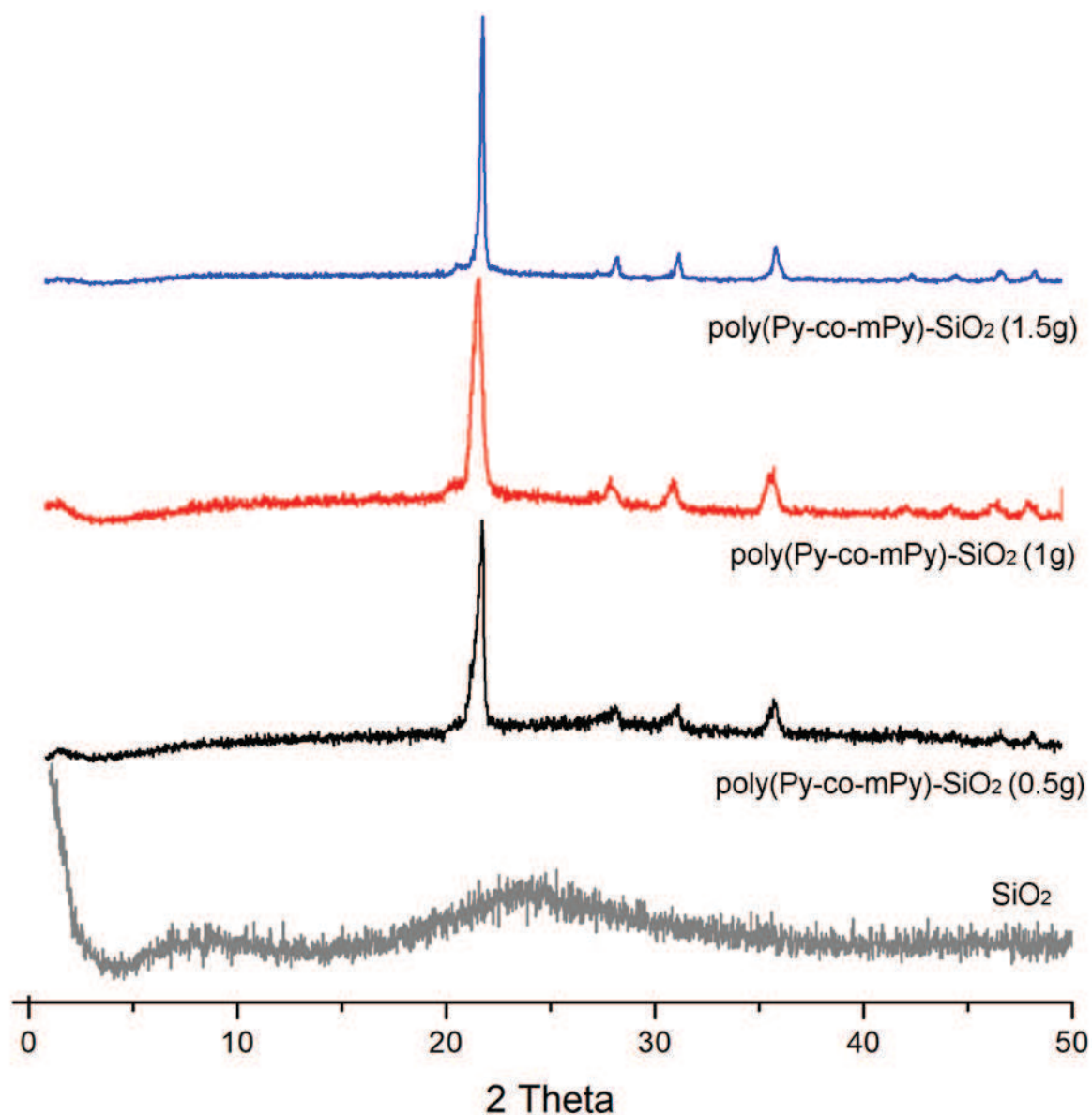


Figure IV.10 Spectres DRX de SiO₂, des nanocomposites de Poly(Py-co-mPy)/ SiO₂ (avec différentes quantités de SiO₂: 0,5g, 1g et 1,5g).

IV.1.3.4. Analyse thermique (ATG)

La figure IV.11 illustre les résultats de l'analyse thermogravimétrique (ATG) de copolymère de pyrrole et méthylpyrrole pure ; les nanoparticules de SiO₂ et les nanocomposites Poly (Py-co-mPy)/SiO₂ avec différentes quantités de SiO₂ (0,5g, 1g et 1.5g).

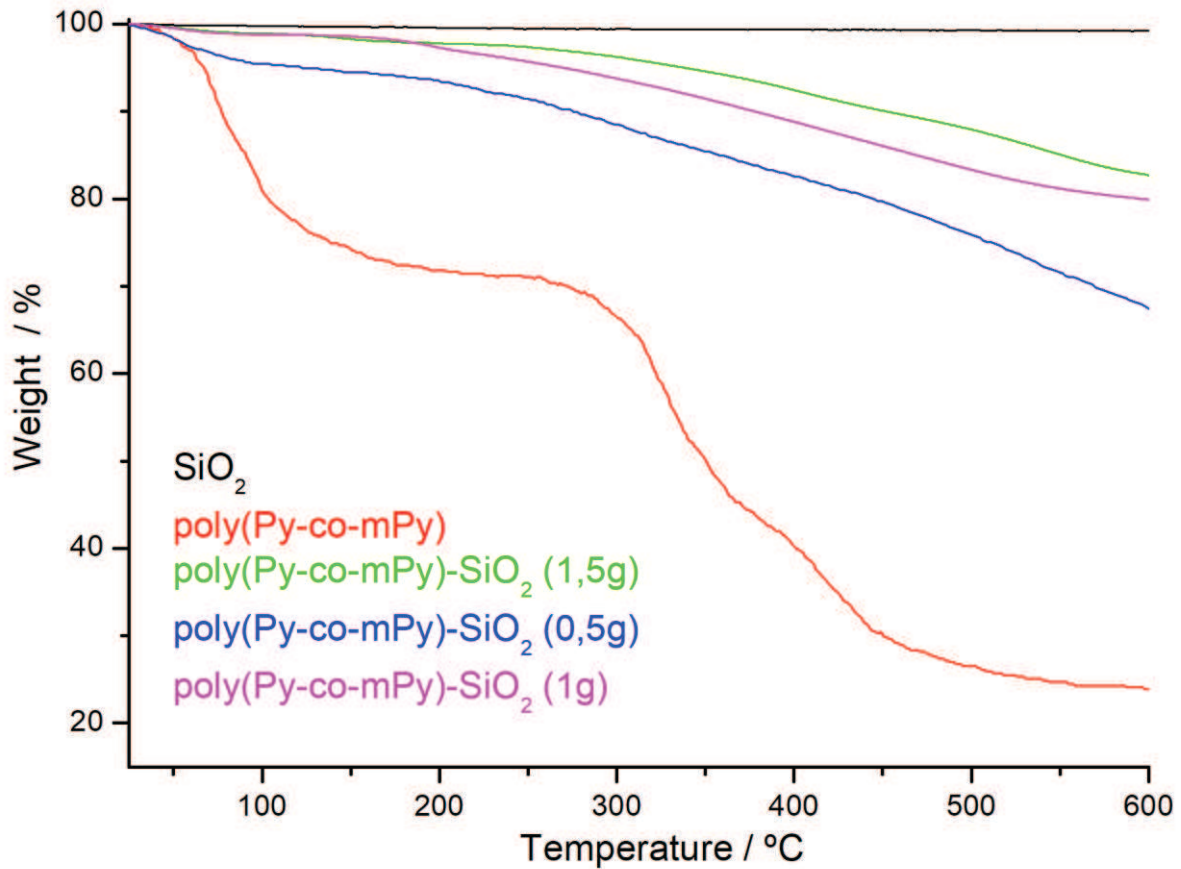


Figure IV.11 ATG des nanoparticules SiO₂, poly (Py-co-mPy) et les poly (Py-co-mPy) / SiO₂ (différente quantité de SiO₂ : 0.5g, 1.5g et 1.5g) obtenus dans une atmosphère d'azote à une vitesse de chauffage de 10 °C / min.

Pour le copolymère pur il y avait trois régions principales de perte de poids :

La phase initiale allant de 25 à ~ 150° C a été attribuée à la désorption de l'eau physiquement absorbée, le deuxième stade allant de 150 à 280 ° C est essentiellement due à l'élimination des dopants et des oligomères de faible poids moléculaire tandis que la perte de poids progressive au-dessus de 280° était due à la thermo-décomposition du squelette copolymère.

Après l'ajout des nanoparticules de silice (0.5g, 1 g et 1.5g de SiO₂), la perte de masse se retrouve également à trois étapes différentes où les courbes TGA apparaissent une amélioration de la stabilité thermique

La perte globale de masse à 600°C était de 75% en masse, 33% en masse, 20% en masse et 17% en masse pour le copolymère pur, copolymère/SiO₂ (0.5g) / copolymère (SiO₂ 1g) et copolymère (SiO₂ 1.5g) respectivement.

La quantité de silice dans les composites a été calculée à partir des courbes TGA en comparant la quantité de résidus de composites avec celles attribuées au Poly (mPy) pur. À cette fin, il a été supposé que les PmPy dans le composite sont à l'origine d'une quantité de résidu proportionnelle à la quantité de chaque composant pur. Ainsi, les pourcentages en poids de silice dans sont de 36, 39 et 48. [13]

La stabilité thermique des composites PPy-SiO₂ augmente avec l'augmentation de la masse des nanoparticules de SiO₂ ce qui peut être interprété par une bonne dispersion de la silice avec une bonne interaction avec la matrice de polymère. [10]

IV.1.3.5. Propriétés électrochimiques

La figure suivante présente l'influence de la masse de ZnO sur les réponses électrochimiques de Poly(Py-co-mPy)/ SiO₂ (avec différentes quantités de SiO₂: 0,5g, 1g et 1,5g)

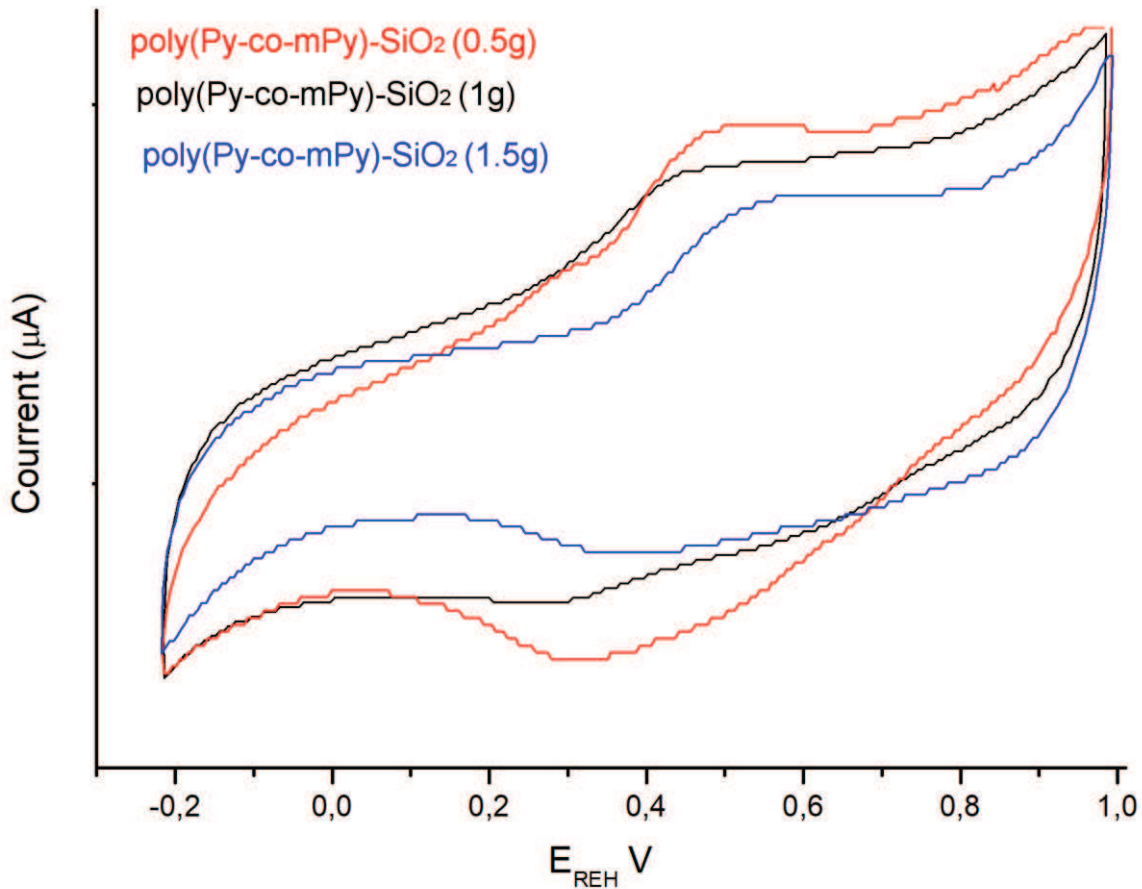


Figure IV.12 : Réponses électrochimiques des nanocomposites Poly(Py-co-mPy)/ SiO₂) (avec différentes quantités de SiO₂: 0,5g, 1,5g et 2g)

Il est à noter que le copolymère de pyrrole et méthylpyrrole pur présente un processus redox à des valeurs de potentiel plus élevées (0,77 / 0,72 V) ce qui résulte une différence d'énergie potentiel $\Delta E_p = 50$ mV.

En ce qui concerne les nanocomposites copolymère/SiO₂ avec différentes masse de SiO₂ (0,5g, 1g et 1,5g), même réponse électrochimique est présenté avec un seul processus redox apparait à environ (0,49/0,34V, 0,45/0,29 V et 0,56/0,44V avec une énergie de potentiel $\Delta E_p = 150, 160, 120$ mV respectivement.

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

Conclusion

Cette étude rapporte la synthèse des nanocomposites constitué d'un polymère conducteur (PPy et/ou PmPy) et une charge SiO₂ en utilisant une méthode de polymérisation "in situ". Ensuite on a étudié l'influence de la quantité du renfort sur les propriétés des nanocomposites (PPy et/ou PmPy) en gardant toujours les mêmes conditions opérationnels et en changeant les masses des nanoparticules de SiO₂ (SiO₂: 0,5g ,1 g et 1,5 g).

La caractérisation de la structure moléculaire de composite polymère/SiO₂ montre que Les nanoparticules de SiO₂ ont été revêtues avec le Polymère par polymérisation oxydative in situ de monomère.

Les résultats de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, de la diffraction des rayons X et des spectroscopies UV-vis confirment qu'il existe une forte interaction entre le polypyrrole et SiO₂. Les techniques électrochimiques ont été utilisées pour caractériser les échantillons préparés, les processus redox observés indiquent que la polymérisation sur des nanoparticules de gel de silice produit des polymères électroactifs sauf dans le cas des nanocomposites à base de méthylpyrrole ont montré qu'avec l'incorporation des nanocharges de SiO₂ les polymères perdent presque entièrement leur activité électrochimique.

D'après les résultats obtenus le PPy/SiO₂ présente un rendement très important par rapport aux les nanocomposites à matrice PmPy.

Le comportement redox des nanocomposites Poly(Py-co-mPy/ SiO₂ (avec différentes quantités de SiO₂: 0,5g,1g et 1 ,5g)) formés a été compris à partir d'études voltammétriques cycliques.

La formation des nanocomposites Poly(Py-co-mPy/SiO₂) (avec différentes quantités de SiO₂: 0,5g,1,5g et 2g)) et les caractéristiques des groupes fonctionnels ont été confirmées par le spectre FTIR.

Les études de DRX ont confirmé la formation de copolymères de taille nanométrique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Colin, P. Application of Conducting Polymers; Edited by R.H.H. Neubert and H.-H. Ruttiger, Dekker, New York, 2003.
- [2] Gerard, M.; Chaubey, A.; Malhotra, B. D. Biosens Bioelectron 17, 345, 2002.
- [3] H.Yuvaraj et al « Organic–inorganic polypyrrole-surface modified SiO₂ hybrid nanocomposites : a facile and green synthetic approach » Published online in Wiley InterScience: 27 May 2009.
- [4] S. P. Armes, S. Gottesfeld, J. G. Beery, F. Garzon, S. F. Agnew, Polymer, 32, 2325–2330, 1991.
- [5] S. Maeda, S. P. Armes, Chem. Mater, 7, 171–178, 1995.
- [6] R. Gangopadhyay, A. De, Chem. Mater, 12, 608–622, 2000.
- [7] M. G. Han, S. P. Armes, J. Colloid Interface Sci, 262, 418–427, 2003.
- [8] Q. Tang, X. Sun, Q. Li, J. Lin, J. Wu, J. Mater. Sci. 44, 849–854, 2009.
- [9] I. Ursachi, A. Vasile, H. Chiriac, et al., Magnetic properties of magnetite nanoparticles coated with mesoporous silica by sonochemical method. Materials Research Bulletin. 46, 2468-2473, 2011.
- [10] S. BENYAKHOU et al « Development of novel hybrid materials based on poly(2-aminophenyl disulfide)/silica gel: Preparation, characterization and electrochemical studies » Journal of Molecular Structure 1150, 580-585, 2017.
- [11] BENGHERABI Fatiha, Master « synthèse, caractérisation et la complexation des cations métalliques par le polypyrrole chimique » Université A.M.OULHADJ de Bouira 2015.

- [12] Khalili et al « A Brief Study on Electrochemical Properties of Polypyrrole /Nano-SiO₂ » Journal of Nanoanalysis No. 01, Issue 01, 17-20, 2014.
- [13] Dinh Thi Mai Thanh et al « Synthesis, characterization and corrosion inhibitive ability of composites silica – polypyrrole » Vietnam Journal of Chemistry, International Edition, 55(6) : 781-786, 2017.
- [14] G. Ruhi, et al. « Designing of corrosion resistant epoxy coatings embedded with polypyrrole/SiO₂ composite », Prog. Org. Coat. 2014, <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.04.013>.
- [15] A.BAKHOUKH al « M. Trchov \check{c} , J. Stejskal, Pure and Applied Chemistry 83 (2011) 1803–1817 » Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials August 2016.
- [16] M. Trchov \check{c} , J. Stejskal, Pure and Applied Chemistry 83, 1803–1817, 2011.
- [17] R.L.N. Chandrakanthi, M.A. Careem, Thin Solid Films 417, 51–56, 2002.
- [18] S.Bose, T.Kuila, M.E. Uddin, N.H. Kim, A.K.T.Lau, J.H.Lee, Polymer 51 5921–5928, 2010.
- [19] W.H. Zhang, X.D. Fan, W. Tian, W.W. Fan, eXPRESS Polym. Lett.6(7) 532–542, 2012.
- [20] G. Ciric-Marjanovic, V. Dondur, M. Milojevic, M. Mojovic, S. Mentus, A. Radulovic, Z. Vukovic, J. Stejskal, Langmuir 25 3122–3131, 2009.
- [21] Y. Luo, et al., Electric field induced structural color changes of SiO₂@TiO₂ core-shell colloidal suspensions, J. Mater. Chem. C 2 (11) 1990–1994, 2014.
- [22] A.BAKHOUKH thèse de doctorat « Elaboration, caractérisation et propriétés électrochimiques des nanocomposites hybrides polymères /nanoparticules avec

différentes matrices inorganiques : à base des isomères de «chloroaniline et l'aniline» Université de Mustapha Stambouli de Mascara 2017.

- [23] Q.TANG et al « Preparation and electrical conductivity of SiO₂/polypyrrole nanocomposite » J Mater Sci 44:849–854, 2016.
- [24] I. C, akmakçı et al. « Influence of electrochemically prepared poly(pyrrole-co-N-methyl pyrrole) and poly(pyrrole)/poly(N-methyl pyrrole) composites on corrosion behavior of copper in acidic medium » Progress in Organic Coatings 76, 70– 77 71, 2013.
- [25] E.N. Zare, M.M. Lakouraj, M. Mohseni. Biodegradable polypyrrole/dextrin conductive nanocomposite: Synthesis, characterization, antioxidant and antibacterial activity. Synthetic Metals.
- [26] H.J. Choi, J.W. Kim, K. To, Electrorheological characteristics of semiconducting poly (anilineco-o-ethoxyaniline) suspension, Polymer 40 (8) 2163–2166, 1999.

CHAPITRE V :
SYNTHESE & CARACTERISATION
DES NANOCOMPOSITES
POLYMERE/ZnO

Introduction

Les matériaux nanostructurés ont fait l'objet de beaucoup d'attention, en raison de leurs propriétés innovantes, qui diffèrent de celles des matériaux en vrac [1,2]. Le contrôle de la dimension et de la morphologie des matériaux a suscité l'intérêt des chercheurs pour la conception de dispositifs fonctionnels en raison des propriétés optiques et électroniques de matériaux de taille nanométrique et micrométrique, qui déterminent leurs applications, pouvant être adaptés en modifiant leur taille et leur forme [3].

L'oxyde de zinc (ZnO), un matériau semi-conducteur polyvalent, a attiré l'attention en raison de la demande commerciale de dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans les régions bleue et ultraviolette [4]. Le ZnO est un semi-conducteur de type wurtzite avec une énergie de bande interdite de 3,37 eV et une très grande énergie de liaison d'excitation (60 meV) à la température ambiante [5]. Récemment, une attention particulière a été consacrée à la morphologie, car le ZnO peut former différentes nanostructures [6-7]. La stabilité thermique, la résistance aux irradiations et la flexibilité pour former différentes nanostructures sont les avantages qui en accélèrent les applications larges possibles dans les photodétecteurs [8], les dispositifs à ondes acoustiques de surface [9], les ultraviolets laser [10], les varistances [11], les cellules solaires [12], capteurs de gaz [13], biocapteurs [14], céramique [15], émission de champ [16] et nanogénérateur [17].

Depuis la découverte de la conductance dans les polymères conjugués, ces matériaux ont suscité un grand intérêt et ont été largement explorés comme alternative aux métaux ou aux semi-conducteurs inorganiques dans la fabrication de dispositifs optoélectroniques, microélectroniques et microélectrochimiques [19-20].

Le développement de nanomatériaux organiques-inorganiques fonctionnels (hybrides fonctionnels) permettant d'atteindre les performances requises avec les propriétés souhaitées est un domaine de recherche important pour une variété d'applications en ingénierie. [21-22]

Dans ce chapitre nous avons procédé aux synthèses des nanomatériaux hybrides à base de l'un des polymères conducteurs les plus importants, le poly (pyrrole) , le poly(méthylpyrrole) et leur copolymère poly(Py-co-NmPy) en utilisant l'oxyde de zinc (ZnO) comme renfort avec différentes quantités de ZnO (1g et 2g) , ils ont été préparés par une technique de polymérisation oxydative in situ en utilisant de l'acide chlorhydrique en tant que dopant, et le persulfate d'ammonium comme oxydant. Nous avons ensuite caractérisé les produits de synthèses par Spectroscopies IR, Diffraction des RX, UV/Visible et le comportement électrochimique a été analysé par voltamétrie cyclique CV.

La méthode de synthèse des nanocomposites polymère/ZnO est effectuée à 15°C avec un rapport de fraction molaire de monomère : oxydant égale à 1[23].

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

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

Condition Produit	Température (°C)	Fraction molaire Oxydant : Monomère	Dopant	Temps de Réaction (h)	Masse du renfort (g)
PPy et/ou Poly(mPy/ ZnO)	15	1:1	HCl	24	1
					2

V.1. CARACTÉRISATION DES NANOCOMPOSITES (POLYMERE/ ZnO)

V.1.1. Caractérisation des nanocomposites à base de pyrrole (Py)

V.1.1.1. Rendement massique

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

Les synthèses de ces nanocomposites présentent des valeurs de rendements compris entre 69.2 % pour le Poly (Pyrrole)/ 1g ZnO et 72.50 % pour le Poly (Pyrrole)/ 2g ZnO.

Tableau V.2 Rendement des réactions pour la synthèse des nanocomposites à base de PolyPyrrole avec différentes quantités de ZnO

Produits	Rendement (%)
Poly (Pyrrole)/ 1g ZnO	69.20
Poly (Pyrrole)/ 2g ZnO	72.50

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

V.1.1.2. Caractérisations par Spectroscopie IR

La figure V.1 montre les spectres FTIR des nanoparticules de ZnO et les nanocomposites Poly (Pyrrole)/ZnO avec différentes quantités de ZnO (1g et 2g).

Les bandes caractéristiques IR des échantillons sont indiquées dans le tableau V.3.

Dans la figure V.1, nous trouvons les spectres des nanopoudres ZnO et les composites de PPy-ZnO (1g et 2g). Une bande à 494 cm^{-1} , correspond à la phase hexagonale de ZnO [24].

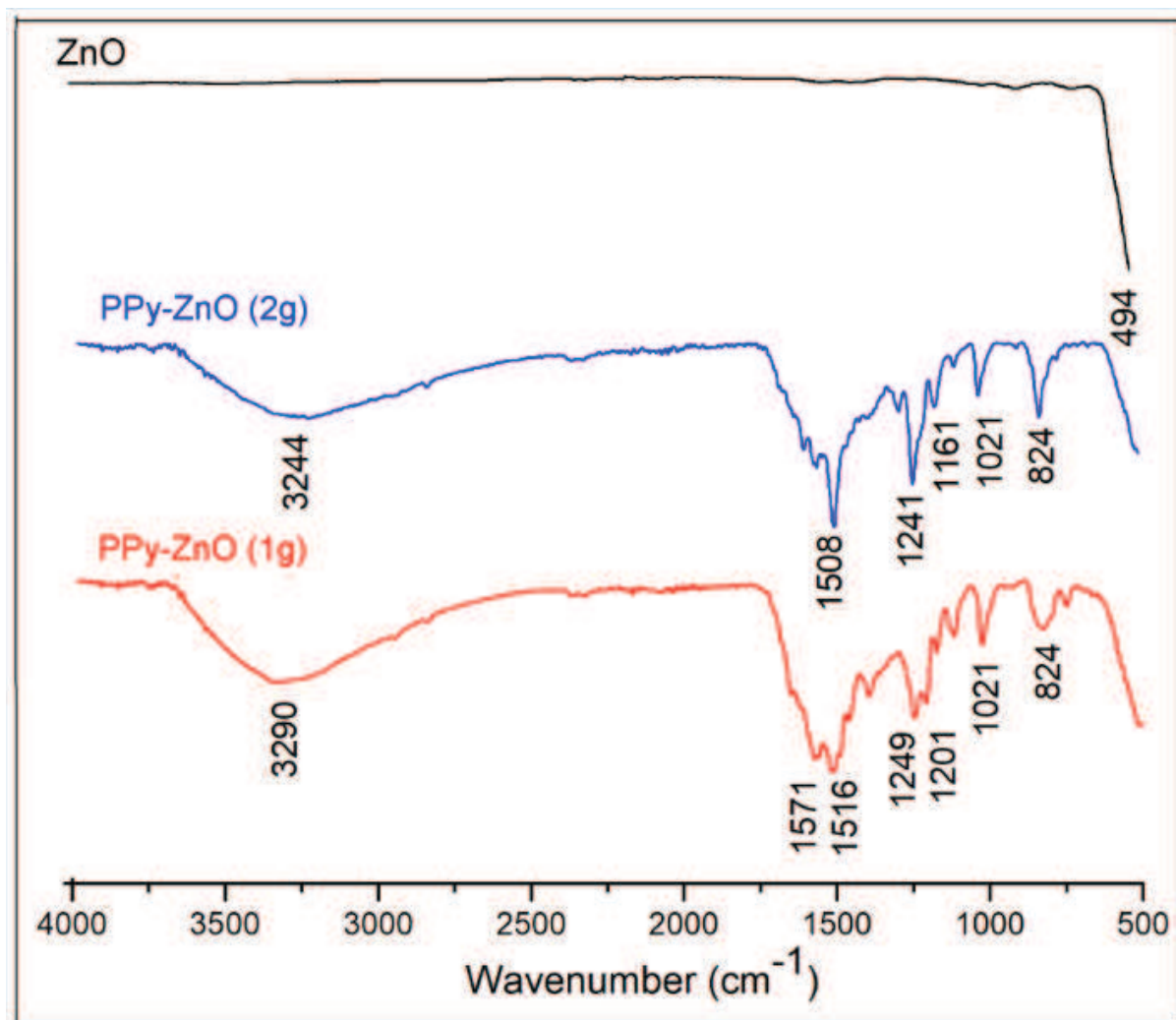


Figure V.1 Les Spectres FT-IR de ZnO des nanocomposites Poly (pyrrole)/ ZnO avec différentes quantités de ZnO (1g et 2g)

Les spectres des hybrides, montrent les pics des polymères ainsi que ceux de ZnO, les pics caractéristiques sont observés à 3244 cm^{-1} et 3290 cm^{-1} pour le PPy-ZnO 2g et 1g respectivement, qui correspondent à la bande de vibration d'élongation de la liaison N-H, Les bandes à environ 1516 cm^{-1} et 1571 cm^{-1} sont dues aux cycles benzoides et quinoïdes, respectivement [25]. Les pic à 1249 et 1021 cm^{-1} appartenant au déformation angulaire de la liaison C-N des cycles aromatiques et les vibration d'étirement caractéristique du pyrrole de la liaison C-H respectivement. [25-26]

Tableau V.3 Nombre d'onde des modes vibrationnels infrarouge et leurs attributions de ZnO fonctionnalisé par HCl (A) et les nanocomposites Poly (pyrrole)/ ZnO avec différentes quantités de ZnO (1g (B) et 2g (C)).

Bandes d'interprétation	(A)	(B)	(C)
C-H étirement	//	1021	1021
Quinonoïde	//	1571	1602
Benzénoïde	//	1516	1508
Anneau pyrrole	//	1394	1392
C-N étirement	//	1249	1241
vibration d'allongement de liaison N-H	//	3290	3244
Etat de dopage de polypyrole	//	824	824
Zn-O étirement vibration	494	515	503

Les pics de PPy-ZnO (1g et 2g) montrent que tous les pics d'absorption caractéristiques de PPy sont présents et que ces pics sont décalés vers un nombre d'ondes supérieur, ce qui peut être dû à l'incorporation de nanoparticule ZnO dans la matrice polymère provoquant certaines interactions physico-chimiques entre le polymère et les particules de nano-ZnO [27]. Ainsi Les pics situés à 515 et 503 cm^{-1} correspondent aux PPy-ZnO (1 et 2g) qu'ils sont résultés au déplacement de la bande caractéristique de la liaison métallique Zn-O indiquent que les nanoparticules de ZnO ont été enveloppés par le polymère. [27-28]

V.1.1.3 Caractérisation par diffraction des rayons X

Pour comparer les nanocomposites Poly (Pyrrole) / ZnO avec différentes quantités de ZnO et les nanoparticules de ZnO, une analyse de diffraction des rayons X a été effectuée (figure V.2). Les diagrammes de diffraction des rayons X des nanoparticules de ZnO a montré une bonne cristallinité avec des pics de diffraction situés à $2\theta = 31.79^\circ, 34.42^\circ, 36.18^\circ, 47.47^\circ, 56.63^\circ, 62.90^\circ, 66.41^\circ, \text{ et } 67.92^\circ 69.04^\circ$ qui

correspondent aux plans de cristal (100) (002) (101) (102), (110), (103), (112) et (201), respectivement. Ces positions des pics sont identiques à celles reportées sur la base de données standard (JCPDS, carte no. 36-1451) de l'oxyde de zinc à la structure hexagonale de type wurtzite. Les pics obtenus pour le ZnO ont été très pointu et bien définie, ce qui indique la structure cristalline bien développée. Aucun autres pics ont été détectés dans le diagramme de DRX cela indique la haute pureté des nanoparticules de ZnO [29-30].

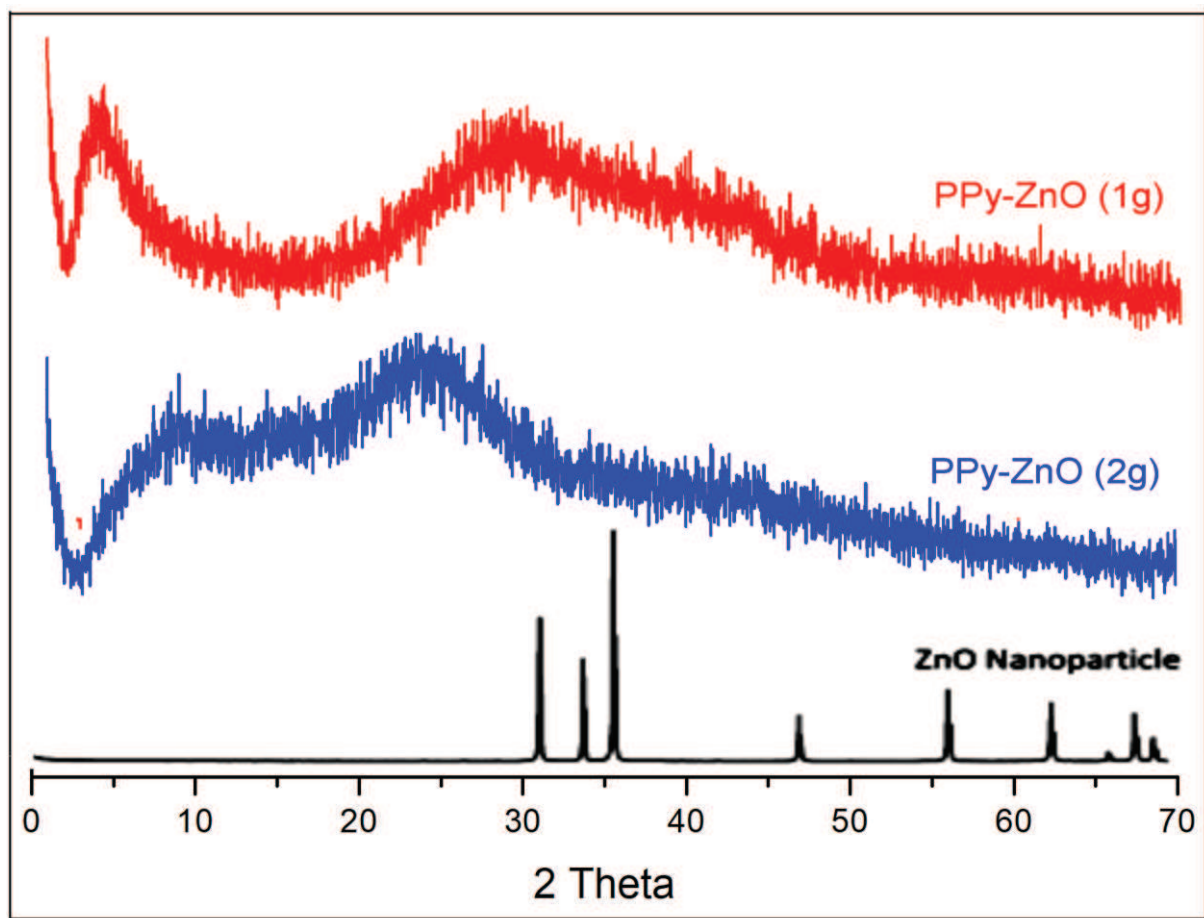


Figure V.2 Les Spectres DRX de ZnO, et des nanocomposites Poly (Pyrrrole)/ ZnO avec différentes quantités de ZnO (1g et 2g).

Le diagramme DRX du ZnO fonctionnalisé par un polypyrrole présente des large pics aux angles de diffraction inférieurs à 35 °, ce qui indique leur nature amorphe sans indication claire de la morphologie cristalline. On peut confirmer que cet élargissement des pics est l'étalement des chaînes de polypyrrole autour de ZnO. [31]

Les pics intenses de ZnO ont été masqués dans l'hybride fonctionnalisé au polypyrrole suggèrent que les nanoparticules de ZnO sont dispersées de manière uniforme et étendue dans la matrice PPy. [31]

V.1.1.4. Analyse par spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-vis a été utilisée pour déterminer les interactions entre le Poly (Pyrrole) et les nanoparticules de ZnO. Les spectres UV – Vis des composites PPy/ZnO, synthétisés avec une masse de 1g et 2g de ZnO dispersés dans une solution NMP sont illustrés à la Figure V.3.

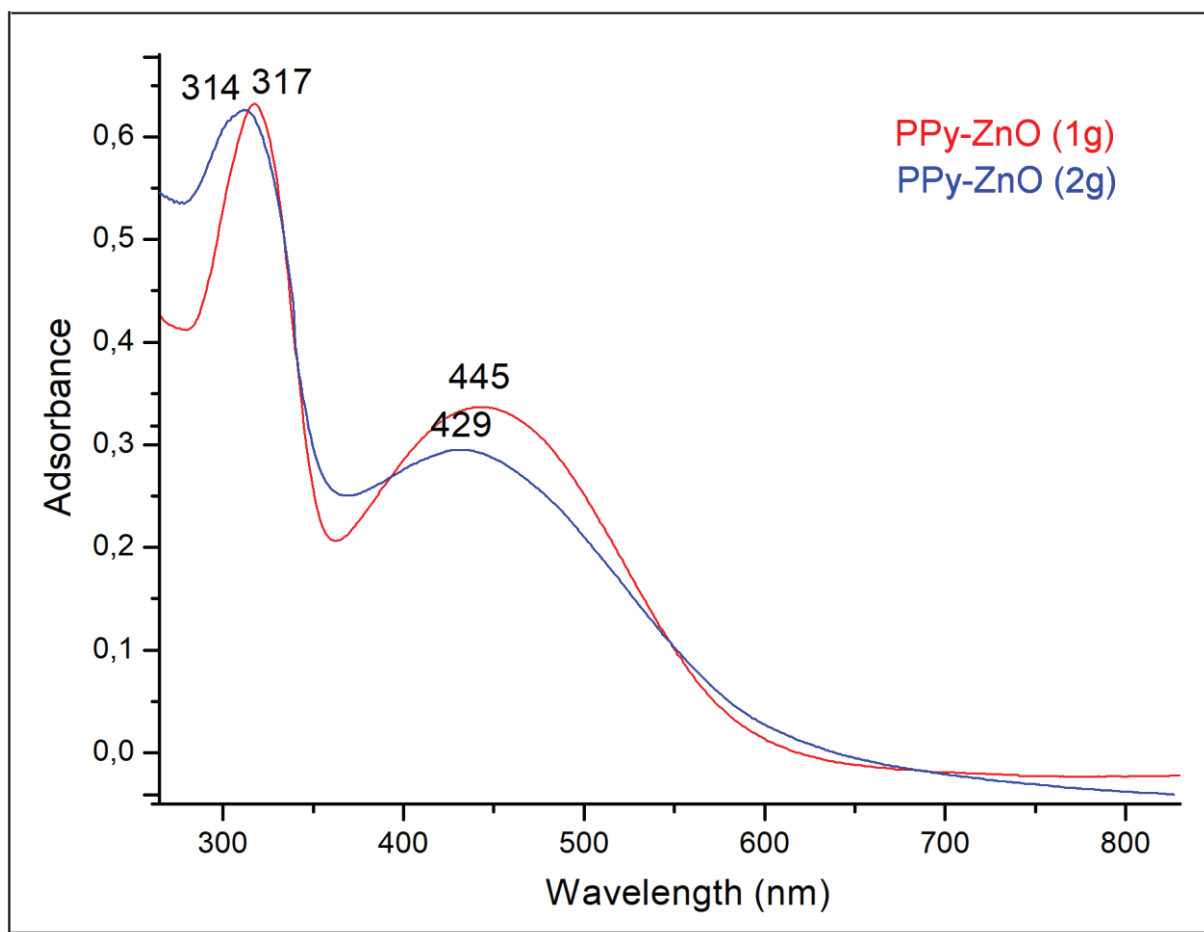


Figure V.3 Les spectres UV-vis des nanocomposites Poly (Pyrrole)/ ZnO avec différentes quantités de ZnO (1g et 2g).

Tous les échantillons présentent deux bandes d'absorption caractéristique, la bande d'absorption située à 317nm et 314 nm est attribuée à la transition π - π^* des cycles benzéniques, tandis que la deuxième bande d'absorption se situe vers des longueurs d'onde plus courtes à (445nm et 429nm) pour le PPy/ZnO (1g et 2g) respectivement, cette bande est attribuée à la transition polaron de haute énergie [32]. On observe que la bande interdite de PPy a augmenté l'orsque on a passé de 1 à 2g de nanoparticules ZnO ce qui indique une forte interaction entre le N-Py de Polypyrrole et le ZnO. [26-32]

V.1.1.5. Propriétés électrochimiques

Les analyses de la voltamétrie cyclique ont été réalisées pour tester l'électroactivité des polymères. La figure V.4 montre les voltamogrammes de Poly(Pyrrole) / ZnO avec différentes quantités de ZnO, obtenue dans une solution de HClO₄ (1M) à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

Dans le cas de nanocomposite (quantité de ZnO 1g) deux processus d'oxydo-réduction est observée à 0,56 / 0.36 V, ce qui résulte une différence d'énergie potentiel (ΔE_p) près de 200 mV.

On peut voir que le profil voltammétrique du PPy/ZnO (2g) présente divers processus d'oxydo-réduction. La partie anodique du processus redox semble être divisé en trois pics, deux pic moins intenses sont centrés à 0.25V et 0.90 V et un autre est très clair centré à 0.50V. La branche cathodique de voltamogramme cyclique affiche deux pics centrés à 0.71V et 0.38V.

Cette différence de propriétés pourrait être dû à des modifications structurales et / ou conformationnelles, impliquant probablement des modifications électroniques, des polymères par interaction avec des nanoparticules de ZnO, affectant leur activité électrochimique.

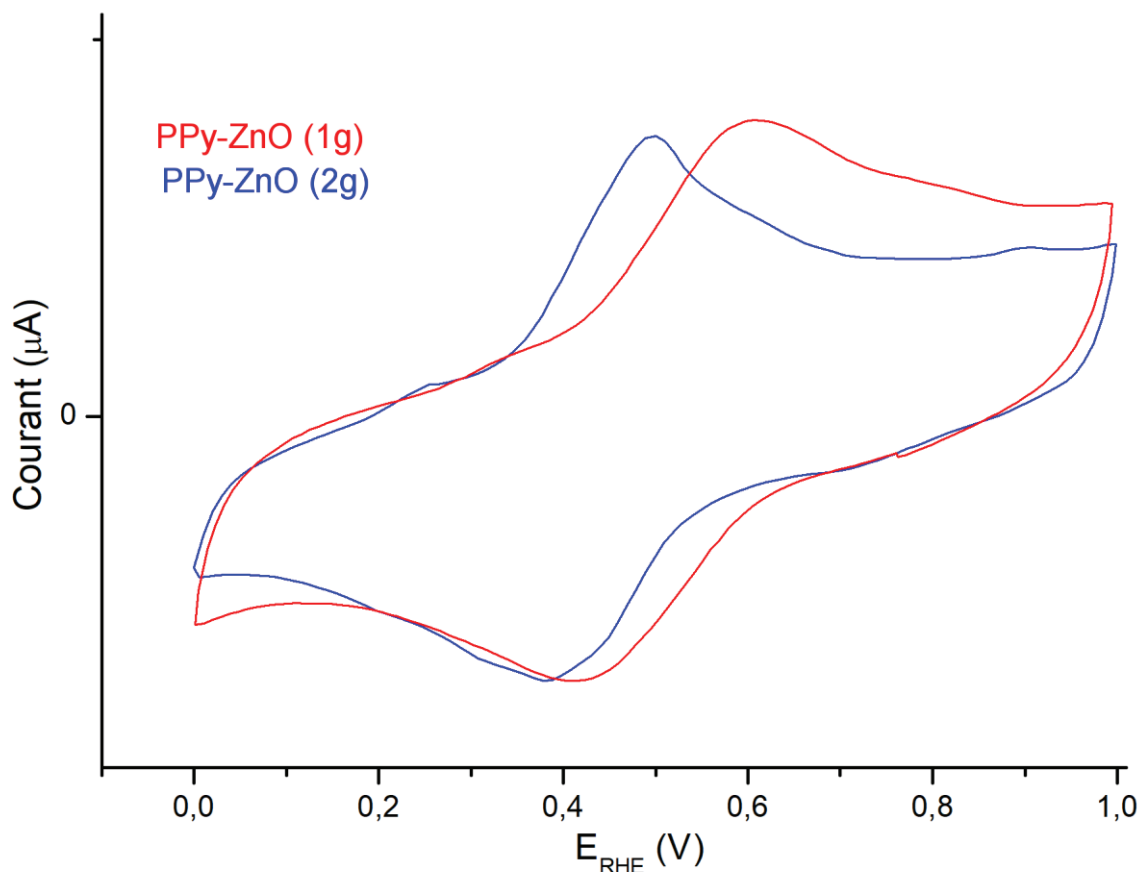


Figure V.4 Réponses électrochimiques des nanocomposites Poly (Pyrrole)/ ZnO avec différentes quantités de ZnO (1g et 2g)

V.1.2. Caractérisations des nanocomposites à base de methylpyrrole (NmPy)

V.1.2.1. Rendement massique

Lorsqu'on a remplacé la matrice poly(pyrrole) par la matrice poly(methylpyrrole), on constate une diminution remarquable de rendements.

Le tableau ci-dessous présente les valeurs de rendements des réactions des Nanocomposites PmPy-ZnO, ces valeurs sont 54.8 et 60.2% pour les hybrides avec 1g et 2g de ZnO respectivement.

Tableau V.4 Rendement des réactions pour la synthèse des nanocomposites à base Polyméthylpyrrole avec différentes quantité de ZnO.

Produits	Rendement (%)
Poly (méthylpyrrole)/ 1g ZnO	54.8
Poly (méthylpyrrole)/ 2g ZnO	60.2

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

V.1.2.2. Caractérisations par Spectroscopie IR

La figure V.5 Reportant les spectres FTIR des nanoparticules de ZnO, et les nanocomposites poly (méthylpyrrole)/ ZnO avec 1g et 2g de masse ZnO.

Pour les hybrides poly (méthylpyrrole)/ZnO montrent des pic similaire à celle de polypyrrole avec la présence des pics d'absorption de N-CH₃.

Les bandes à 1021 cm⁻¹ sont attribuées à la flexion dans le plan C – H et celles à 1162–1170 cm⁻¹ peuvent être attribuées à l'étirement C – N. Le pic à 1249-1241 cm⁻¹ est due aux vibrations fondamentales de l'anneau des unités de méthylpyrrole, alors que les bandes à 1579 et 1508 cm⁻¹ correspondent respectivement à des étirements C = C de type quinoïde et benzénoïde respectivement.

Les pics situés à 503 cm⁻¹ correspondent aux PmPy/ZnO (1g et 2g) sont résultats au déplacement de la bande caractéristique de la liaison métallique Zn-O indiquent que les nanoparticules de ZnO ont été enveloppés par le polymère.

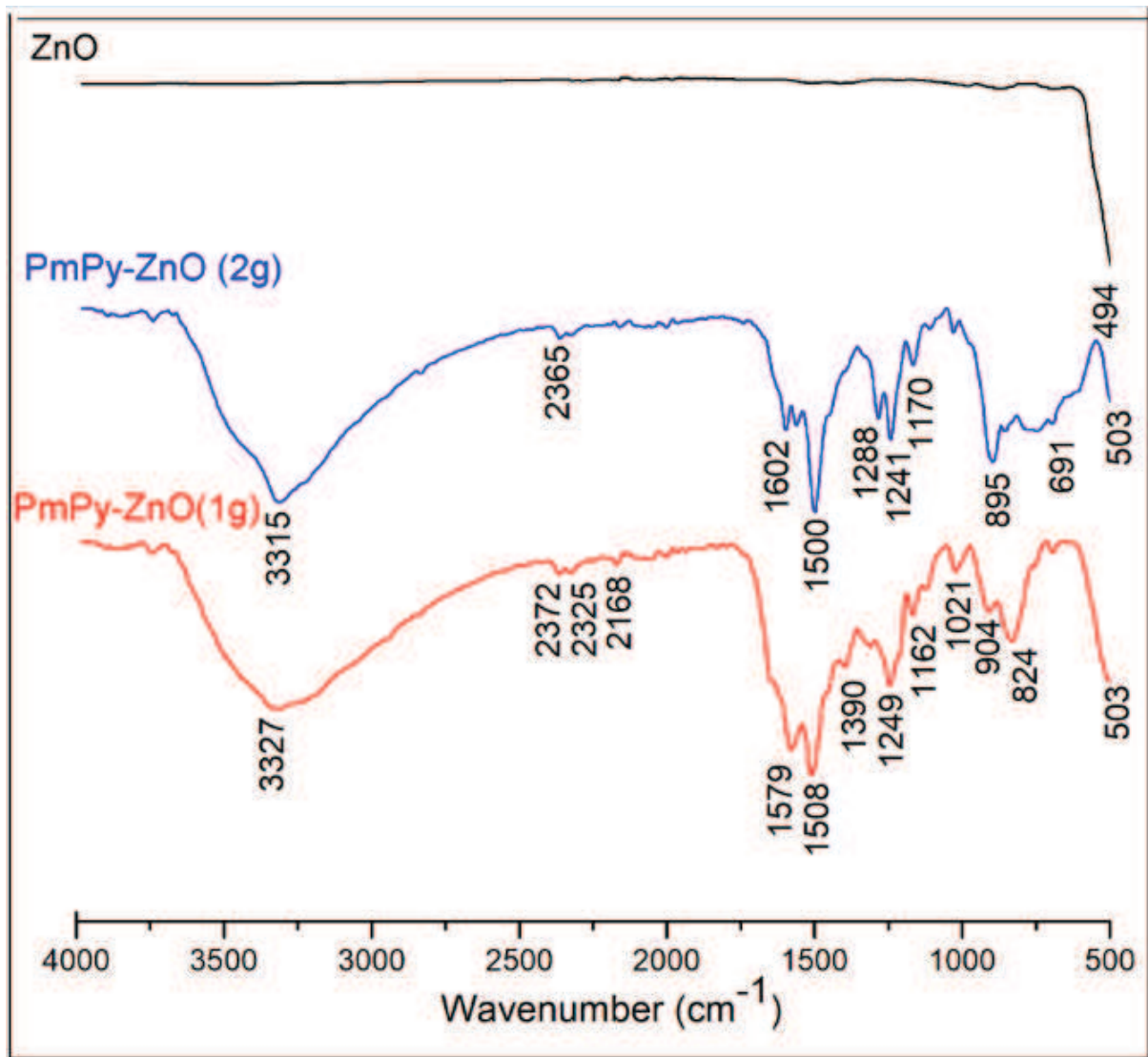


Figure V.5 Spectres FT-IR de ZnO et les nanocomposites poly (mPy)/ ZnO avec différentes quantités de ZnO (1g et 2g)

V.1.2.3. Caractérisation par diffraction des rayons X

L'étude par DRX de ZnO et les différents nanocomposites Poly (methylpyrrole)/ ZnO à différents quantités de la charge est illustré sur la figure V.6.

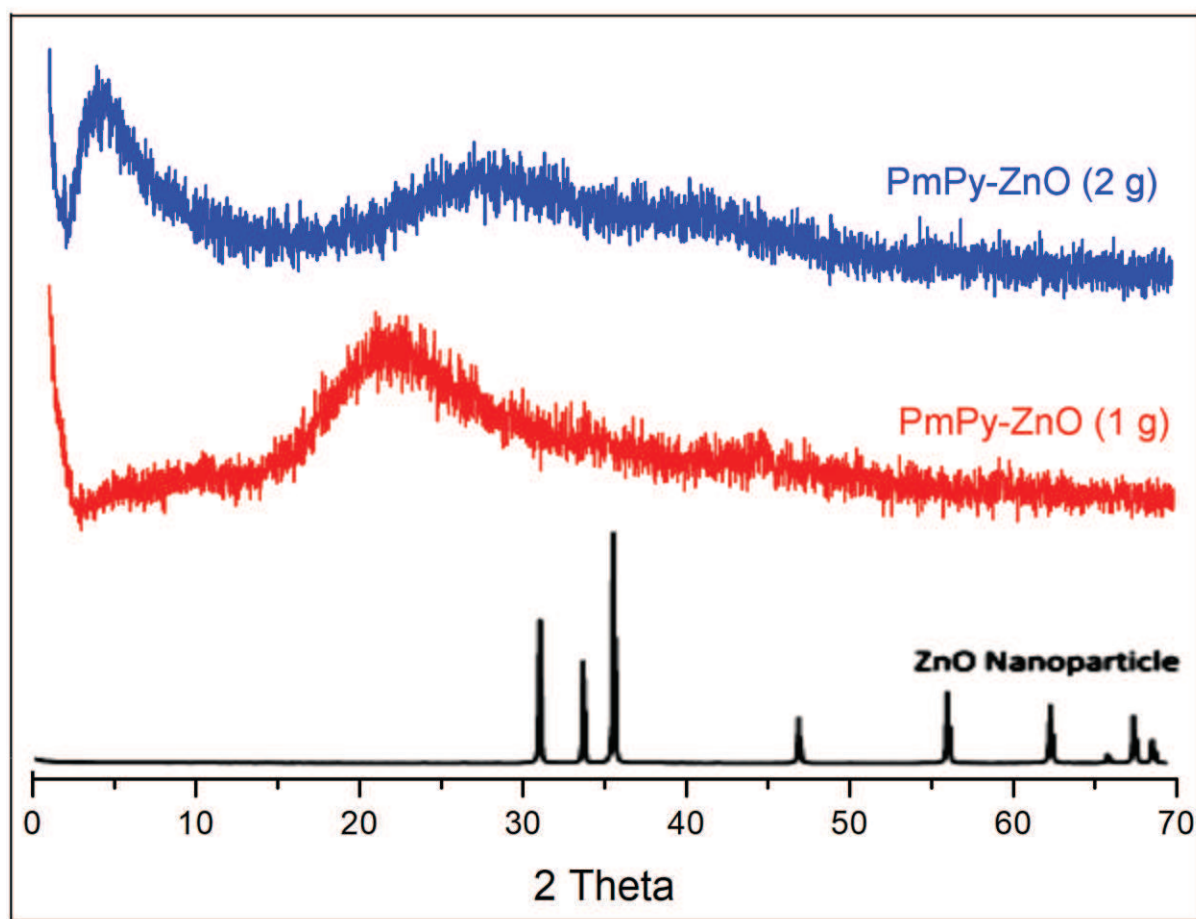


Figure V.6 Spectres DRX de ZnO et les nanocomposites Poly (methylpyrrole)/ZnO avec différentes masses de ZnO (1g et 2g).

Les spectres DRX de Poly (methylpyrrole) / ZnO (1g et 2g) ont permis de conclure que ces structures sont amorphes comparant avec la ligne la plus intense de ZnO cristallin (101) [33]. Il apparaît que le Poly (mPy) interagit avec les nanoparticules de ZnO et les chaînes moléculaires du Poly (mPy) conduisant à la diminution de la cristallinité. Les pics d'intensité élevée de ZnO ont été masqués par la présence de PPy. Cette observation approuve la dispersion moléculaire uniforme de nanoparticules de ZnO qui est bien enrobé par le polymère. [26]

V.1.2.4. Propriétés électrochimiques

Les voltammogrammes cycliques des nanocomposites Poly (methylpyrrole)/ZnO avec différentes masses de ZnO sont illustrés dans la figure V.7.

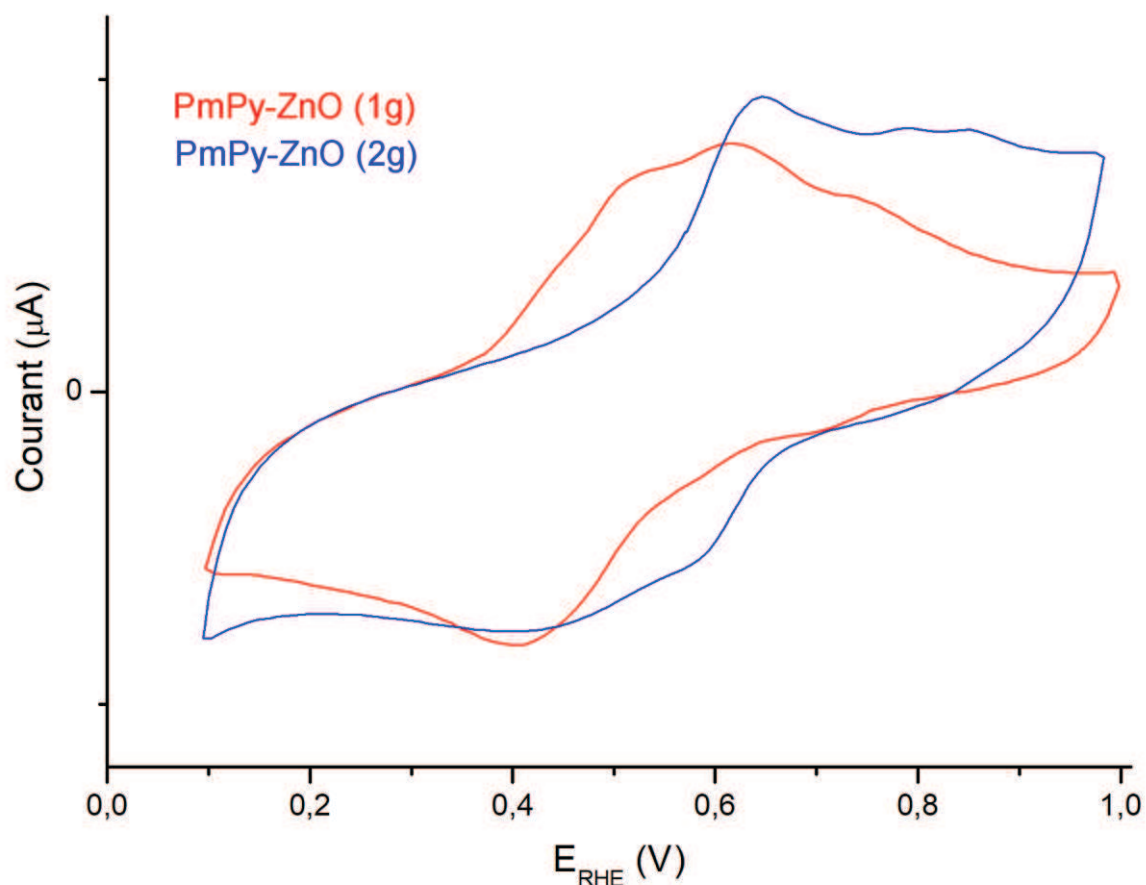


Figure V.7 Réponse électrochimique des nanocomposite Poly (méthylpyrrole)/ZnO avec différentes quantités de ZnO (1g et 2g).

Les réponses électrochimiques de ces composites sont illustrées dans le tableau V.5.

Tableau V.5 Attribution du principal potentiel Ox/Red de la voltamétrie cyclique des nanocomposites poly(méthylpyrrole)/ZnO (1g et 2g)

Produit	E_{ox1}	E_{red1}	ΔE_{p1}	E_{ox2}	E_{red2}	ΔE_{p2}	E_{ox3}	E_{red3}	ΔE_{p3}
PmPy/ZnO (1g)	0,52	0,41	0,11	0,61	0,41	0,20	0,74	0,72	0,02
PmPy/ZnO (2g)	0,58	0,30	0,28	0,75	0,50	0,25	0,84	0,82	0,02

Trois processus d'oxydo-réduction sont observés. Dans le cas de PmPy/ZnO (2g) Le premier processus apparaît à 0,58/0,30 V, ce qui résulte une différence d'énergie

potentiel (ΔE_p) près de 280 mV ; Le second processus est observé à 0,75/0.50 V et donne une valeur de $\Delta E_p = 250$ mV, Le troisième pic est centré à 0,84/0.82 V avec une valeur de $\Delta E_p = 20$ mV.

Les différences de potentiel entre les trois processus d'oxydo-réduction dans le cas de PmPy/ZnO (1g) sont $\Delta E_p = 110$ mV, 200 mV et 20 mV respectivement.

Notamment, Les données des nanocomposite PmPy/ZnO ont révélé que le deuxième pic cathodique associé au PmPy/ZnO (1g) a disparu, Ce comportement est dû à l'apparition des deux pics de réduction en un seul pic (Deux pics congruent).

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

V.1.2.5. Caractérisations par Spectroscopie UV

La figure V.8 montre les spectres d'absorption UV-Vis Poly(méthylpyrrole) / ZnO avec différentes masses de ZnO (1g et 2g) qu'ils sont dissous dans la solution de N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP).

Le spectre de ces deux échantillons a montré des bandes similaires avec une longueur d'onde maximum à $\lambda = 320$ nm qui peuvent être attribuées à la transition $\pi-\pi^*$ du système cyclique conjugué [26].

En outre, l'apparition de deux bandes courtes d'absorption (600 nm et 607 nm) pour les composites/ZnO (1g et 2g) respectivement, et a été attribuée à la transition électronique de la bande de valence à l'état polaron de liaison anti-liante [34], ce qui suggère que le nanocomposite synthétisé est à l'état dopé soulignant l'interaction entre les anneaux quinoïdes de ces polymères et les nanoparticules ZnO.

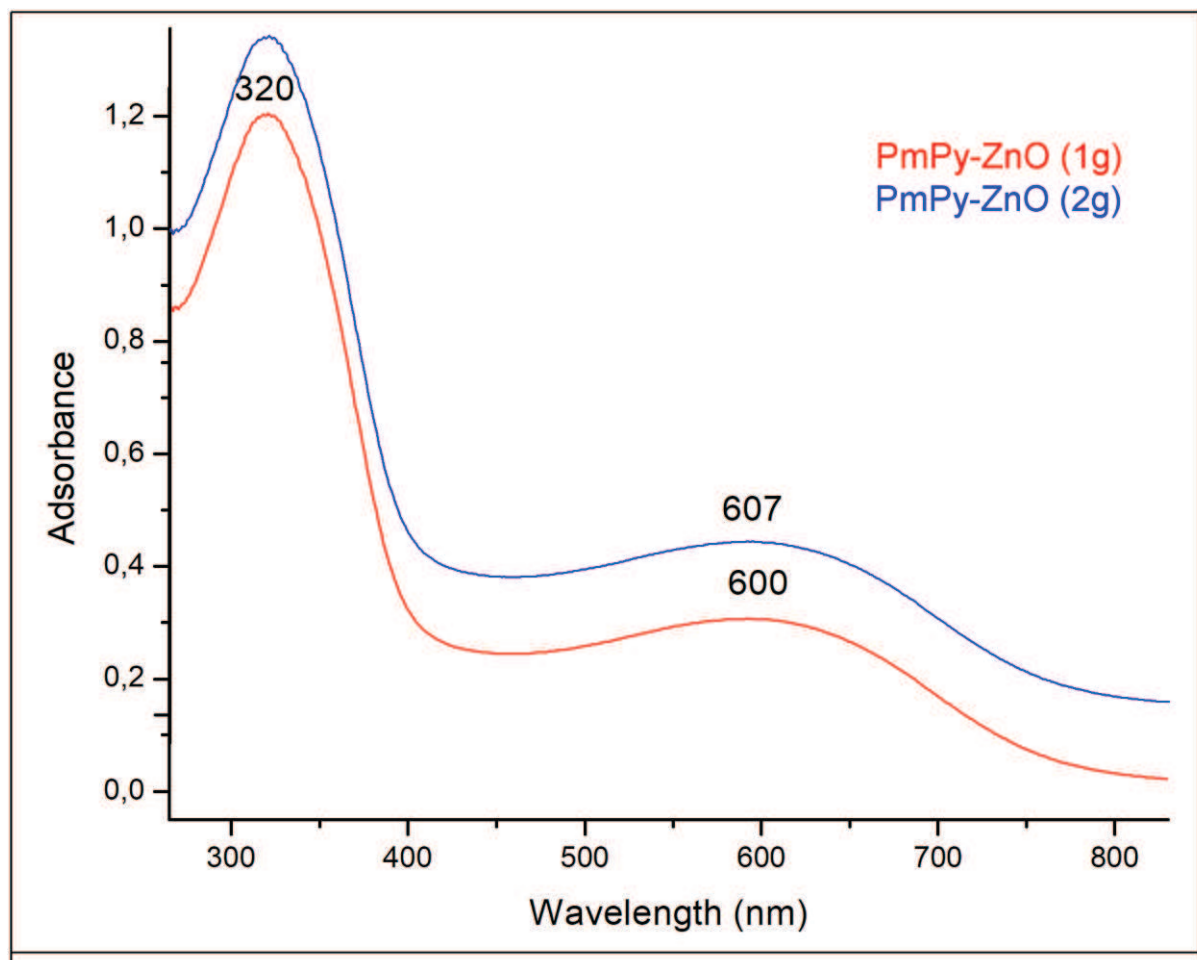


Figure V.8 Spectres UV-vis des nanocomposites Poly (méthylpyrrole)/ZnO avec différentes quantités de ZnO (1g et 2g)

V.1.3. Caractérisations des nanocomposites à Py et N-mPy

V.1.3.1. Rendement massique

Dans les conditions préalables, pour les nanocomposites à matrice copolymère (Poly (Py-co-mPy) (50-co-50)), les synthèses de ces composites hybrides présentent les valeurs de rendements illustrées dans le tableau V.6.

Tableau V.6 Rendement des réactions pour la synthèse des nanocomposites à base Py-co-mPy /ZnO avec 1g et 2g de ZnO.

Produits	Rendement (%)
Poly (Py-co-mPy)/ 1g ZnO	57.5
Poly (Py-co-mPy)/ 2g ZnO	64

Les synthèses de ces nanocomposites présentent des valeurs de rendements 57.5 et 64% avec 1g et 2g de ZnO respectivement. On peut constater que l'augmentation de la quantité du renfort va augmenter les rendements de ces réactions

V.1.3.2. Analyse par Spectroscopie IR

Pour confirmer la présence de copolymère sur les nanoparticules ZnO, spectroscopie FT-IR a été utilisé pour caractériser ZnO activé par HCl et les nanocomposite de Poly (Py-co-mPy)/ ZnO avec 1g et 2g de ZnO.

Les résultats sont présentés dans FigureV.9, et leurs principaux pics d'absorption sont indiqués dans le tableau V.7.

Par observation attentive de FTIR, on remarque que les majorités des bandes importantes sont communes dans tous les spectres des nanocomposites, les fréquences de vibration caractéristiques les liaisons des composites avec 2g de ZnO est moins intense par rapport à celle avec 1g de ZnO.

Les pics à 1537 cm^{-1} (étirement C=C), $1029\text{-}1013\text{ cm}^{-1}$ (vibration C-H) et 1241 cm^{-1} (étirement C-N) sont les pics d'adsorption caractéristiques du polypyrrole [35] ainsi les bandes d'adsorption caractéristiques dues aux vibrations de l'étirement des groupes CH_3 dans la structure du copolymère sont observées à 2830 cm^{-1} . Ceci peut être attribué à la participation des unités NMPy dans la structure du copolymère.[36]

Le mode d'étirement de ZnO apparaît à 503 cm^{-1} pour tous les composites. Ce qui confirme la formation des nanocomposites et suggère également une interaction entre la chaîne polymère et les nanoparticules de ZnO [25-37-38].

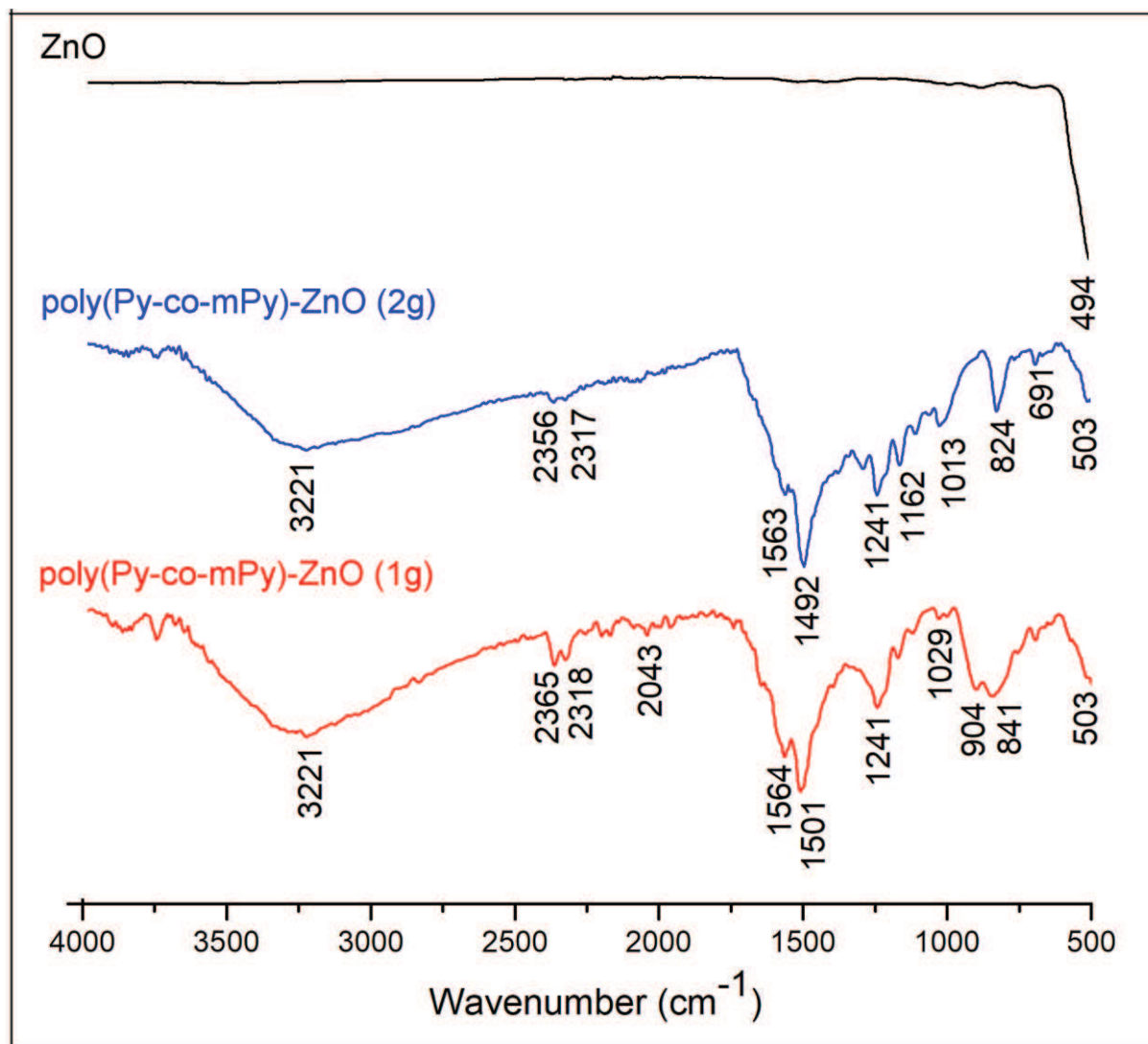


Figure V.9 Spectres FT-IR de ZnO, des nanocomposites Poly (Py-co-mPy)/ZnO avec différents masses de ZnO.

les différents nombres d'ondes existants sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau V.7 Les pics caractéristiques IR de ZnO(A), poly(Py-co-mPy)/ZnO(1g) (B), poly(Py-co-mPy)/ZnO(2g) (C)

Bandes d'interprétation	(A)	(B)	(C)
C-H étirement	//	1029	1013
Quinonoïde	//	1564	1563
Benzénoïde	//	1501	1492
Anneau pyrrole	//	1398	1340
C-N étirement	//	1241	1241
C=N	//	1738	1738
vibration d'allongement de liaison N-H	//	3221	3221
Etat de dopage de polypyrrole	//	904	891
Zn-O étirement vibration	494	503	503

V.1.3.3. Caractérisation par diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction des rayons X des nanoparticules ZnO fonctionnalisés par HCl et les nanocomposites poly (Py-co-mPy)/ZnO (1g et 2g) sont donnés par la Figure V.10.

Le diagramme de diffraction des rayons X représenté sur la figure avec neuf pics de diffraction indique la nature cristalline de l'oxyde de zinc et correspond à la carte JCPDS n° 13-534. La Figure V.10 montre les courbes de diffraction des rayons X des composites de poly(Py-co-mPy) avec l'oxyde de zinc.

Les diagrammes XRD présentent deux pics larges aux angles de diffraction $\sim 2\theta = 4,07^\circ, 25,4^\circ$ dans le cas de copolymère/ZnO (1g) et deux autres pics moins intenses $2\theta = 4,32^\circ, 24,6^\circ$ dans le cas de copolymère/ZnO (2g) ce qui indique leur nature amorphe sans indication claire de la cristallinité. Cet élargissement des pics peut être attribué à la diffusion des chaînes nues de copolymère à l'espacement interplanar [25-39].

L'absence des pics de ZnO dans les nanocomposites indique que les particules de ZnO sont entièrement encapsulées dans du copolymère, de sorte que dans les

diagrammes de diffraction des rayons X, les pics caractéristiques du ZnO cristallin n'apparaissent pas.

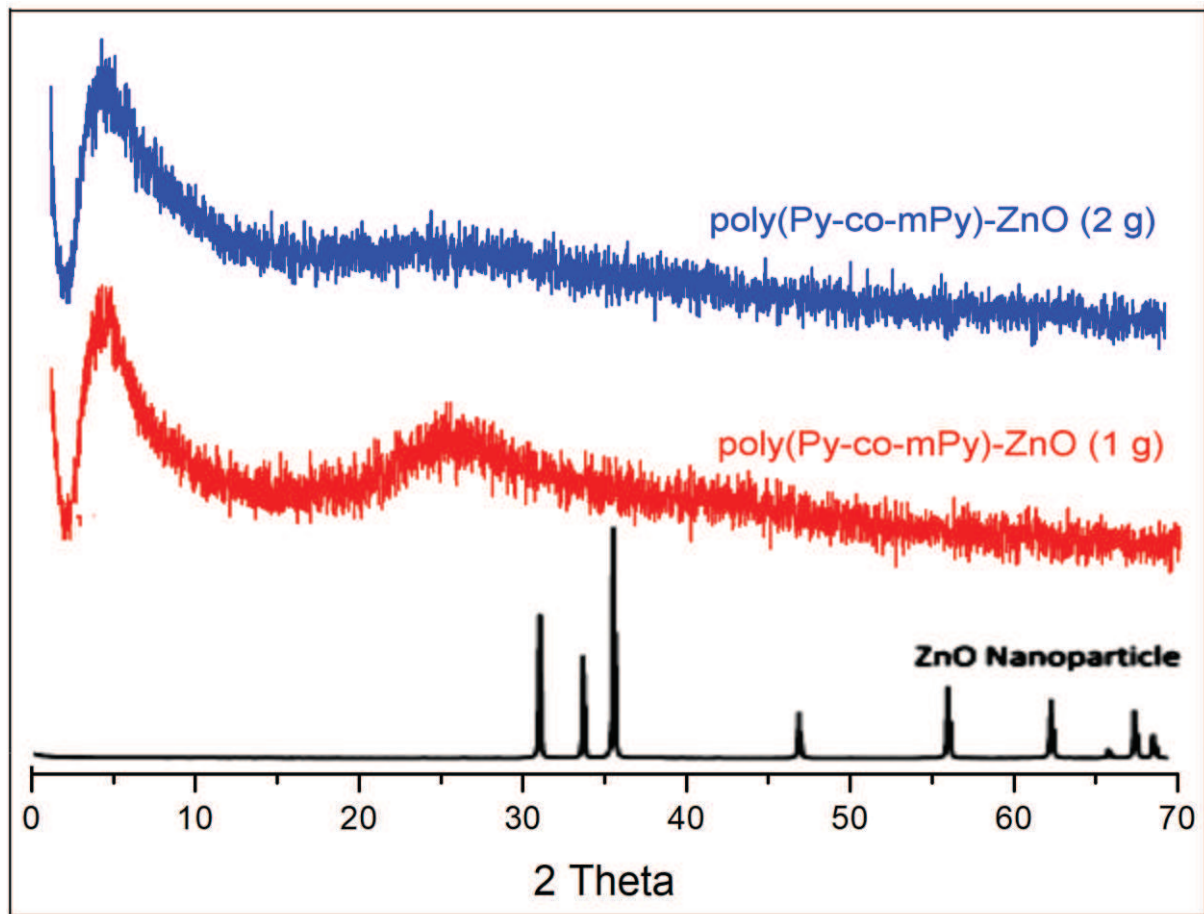


Figure V.10 Les spectres DRX de ZnO fonctionalisé par HCl et les nanocomposites Poly (Py-co-mPy)/ZnO avec différentes quantités de ZnO (1g et 2g).

V.1.3.4. Réponse électrochimique

Les voltammogrammes représentés sur la figure V.11 ont été obtenu pour le poly (Py-co-mPy)/ ZnO avec différentes quantités de ZnO 1g et 2g à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

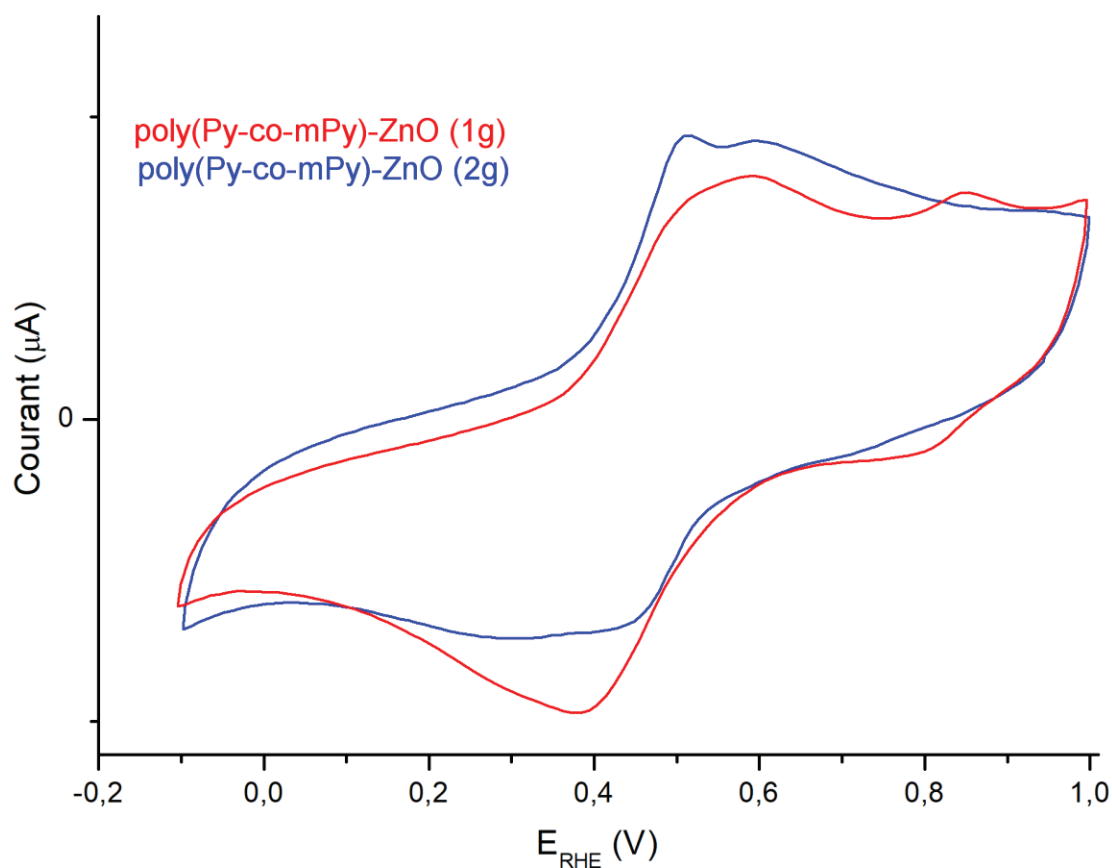


Figure V.11 Réponses électrochimiques des nanocomposites Poly (Py-co-mPy)/ZnO avec différentes masses de ZnO (1g et 2g)

Deux signaux redox sont observés pour tous les nanocomposites, pour le poly (Py-co-mPy)/ZnO (1g) deux pics de réduction Red (0.38 V, 0.80 V) aux quels correspondent les pics d'oxydation OX (0.59 V et 0.84 V). Ce qui concerne le Poly (Py-co-mPy)/ZnO (2g) les processus redox sont 0.51/0.32V et 0.59/0.45V

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

Tableau V.8 Réponses électrochimiques des nanocomposites Poly(Py-co-mPy)/ZnO avec différentes quantités de ZnO

Produit	E_{ox1}	E_{red1}	ΔE_{p1}	E_{ox2}	E_{red2}	ΔE_{p2}
Poly(Py-co-mPy)/ZnO(1g)	0,59	0,38	0,20	0,84	0,80	0,04
Poly(Py-co-mPy)/ZnO(2g)	0,51	0,32	0,19	0,59	0,45	0,14

V.1.3.5. Analyse par spectroscopie UV-visible

Afin d'étudier les propriétés optiques de nos matériaux, une analyse par spectroscopie UV-vis a été réalisée. La figure V.12 présente les spectres UV-visible des nanocomposites Poly (Py-co-mPy)/ZnO avec différentes quantités de ZnO : 1g et 2g.

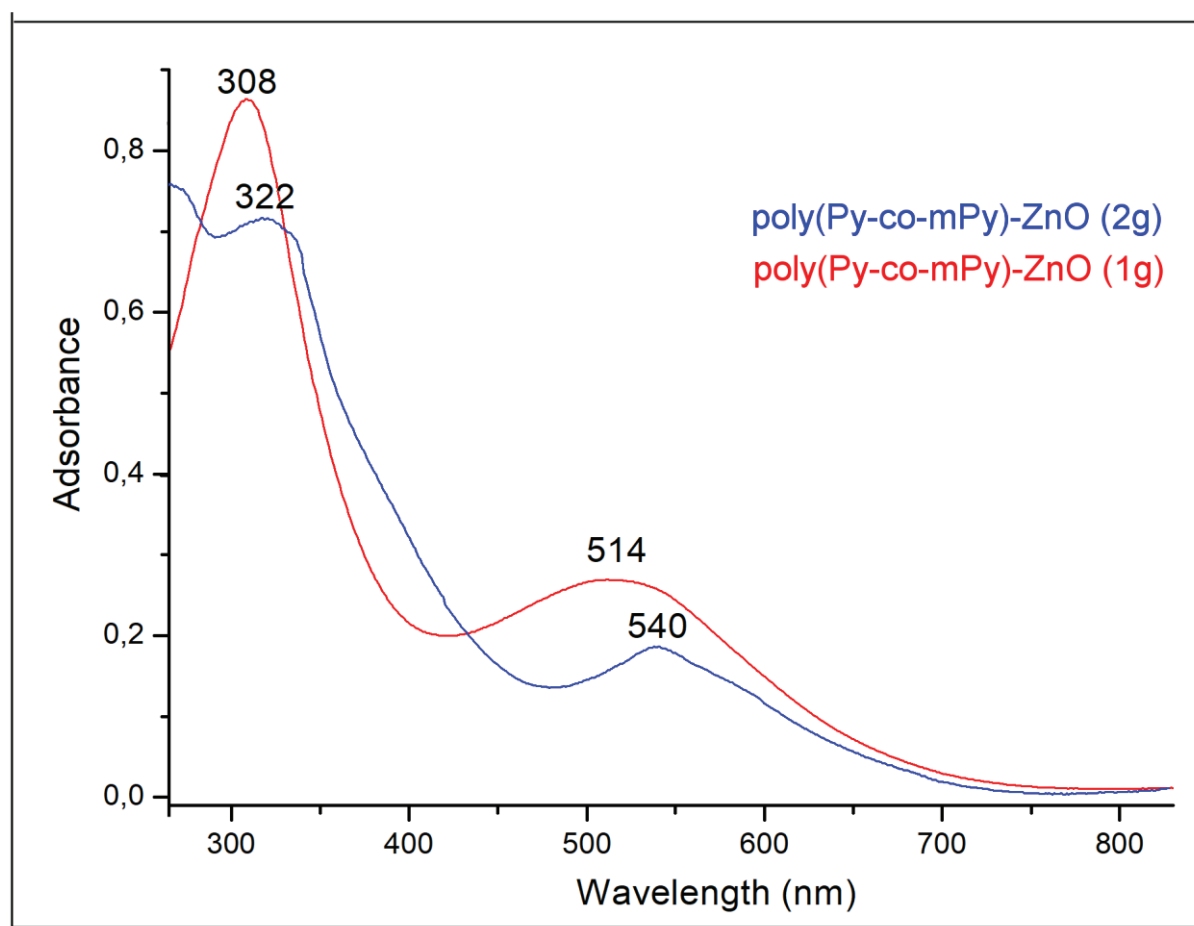


Figure V.12 Spectres UV-vis des nanocomposites Poly (Py-co-mPy)/ZnO avec différentes quantités de ZnO (1g et 2g)

En raison de la transition $\pi-\pi^*$ du cycle aromatique, le copolymère indique le pic d'absorption caractéristique à 308 nm (4,03 eV) et 322 nm (3.86 eV) pour les deux échantillons avec 1g et 2g de ZnO respectivement. L'absorption dans la plage de 514 nm (2,42 eV) et 540 nm (2.30 eV) des deux échantillons est attribuée à la transition polaron de haute énergie [32]. Dans le cas de nanocomposite copolymère /ZnO (2g), le pic passe à une énergie inférieure cette modulation du spectre d'absorption a indiqué un changement dans les propriétés électroniques par l'addition de nanoparticule, résultant de la liaison entre les nanoparticules de ZnO et le copolymère.

Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre une méthode de synthèse des nanocomposites constitué d'un polymère conducteur Poly(Pyrrole), Poly (méthylpyrrole) et le copolymère Poly (Py-co-mPy) avec la charge (d'oxyde de zinc). Ensuite on a étudié l'influence de la quantité du renfort sur les propriétés des nanocomposites (Polypyrrole et/ou poly (méthylpyrrole)) en gardant toujours les mêmes conditions opérationnelles et en changeant les masses des nanoparticules de ZnO (ZnO:1g et 2g).

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

Les résultats des caractérisations par spectroscopies UV-Visible, FTIR et DRX confirment qu'il existe une forte interaction entre le polymère et les nanoparticules de ZnO.

D'après les diffractogrammes RX nous avons obtenu des nanocomposites (PPy et/ou PmPy/ ZnO) où les nanoparticules de ZnO sont entièrement encapsulées dans le polymère.

Le comportement électrochimique des échantillons a été analysé par voltamétrie cyclique. les procédés d'oxydo-réduction observés indiquent que la polymérisation sur

les nanoparticules de ZnO produit des polymères électroactifs et une bonne réponse électrochimique a été observée pour les nanocomposites (PPy et/ou PmPy/ ZnO) qui contient une masse de nanoparticule (ZnO) 2 g.

Dans le cas de PPy et/ou PmPy/ ZnO le rendement augmente avec l'augmentation de la quantité de renfort ZnO. On a constaté ainsi que la valeur la plus importante de rendement est celle de PPy/ZnO suivi par celle du nanocomposite à matrice copolymere Poly (Py-co-mPy) ; ensuite les nanocomposites à matrice Poly (methylpyrrole).

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

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R. BARON, F. W. CAMPBELL, I. STREETER, L. XIAO, R. G. COMPTON, *Int. J. Electrochem. Sci.* 3 (2008) 556.
- [2] A. BAYANDORI MOGHADDAM, M. KAZEMZAD, M. R. NABID, H. H. DABAGHI, *Int. J. Electrochem. Sci.* 3(2008) 291.
- [3] D. J. MILLIRON, S. M. HUGHES, Y. CUI, L. MANNA, J. LI, L.-W. WANG, A. P. ALIVISATOS, *Nature* 430 (2004) 190.
- [4] D. C. LOOK, *MATER. Sci. Eng. B* 80 (2001) 383.
- [5] C. M. LIEBER, *Solid State Commun.* 66 (1998) 5309.
- [6] Y. ZHANG, K. SUENAGA, C. COLLIES, S. IIJIMA, *Science* 281 (1998) 973.
- [7] Z. W. PAN, Z. R. DAI, Z. L. WANG, *Science* 292 (2001) 1947.
- [8] J. A. RODRIGUEZ, T. JIRSAK, J. DVORAK, S. SAMBASIVAN, D. J. FISCHER, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 319.
- [9] W.-C. SHIN, M.-S. WU, *J. CRYST. Growth* 137 (1994) 319.
- [10] H. M. HUANG, S. MAO, H. FEICK, H. YAN, Y. WU, H. KIND, E. WEBER, R. RUSSO, P. D. YANG, *Science* 292 (2001) 1897.
- [11] N. T. HUNG, N. D. QUANG, S. BERNIK, *J. MATER. Res.* 16 (2001) 2817.
- [12] N. F. COORAY, K. KUSHIYA, A. FUJIMAKI, D. OKUMURA, M. SATO, M. OOSHITA, O. YAMASE, *JPN. J. APPL. Phys.* 38 (1999) 6213.
- [13] R. PANEVA, D. GOTCHEV, *SENS. ACTUAT. A : phys.* 72 (1999) 79.
- [14] E. TOPOGLIDIS, A. E. G. CASS, B. OREGAN, J. R. DURRANT, *J. ELECTROANAL. Chem.* 517 (2001) 20.

- [15] L. GAO, Q. LI, W. L. LUAN, J. AM. CERAM. Soc. 85 (2002) 1016.
- [16] C. X. XU, X. W. Sun, *appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 3806.
- [17] P. X. GAO, Y. DING, W. MAI, W. L. HUGHES, C. S. LAO, Z. L. WANG, *science* 309 (2005) 1700.
- [18] A. J. HEEGER, *Rev. Mod. Phys.* 73 (2001) 681.
- [19] A. G. MACDIARMID, *synth. Met.* 125 (2001) 11.
- [20] Z. M. ZHANG, Z. X. WEI, M. X. WAN, *Macromolecules* 35 (2002) 5937.
- [21] SANCHEZ, C. State of the art developments in functional hybrid materials. *j. Mater. Chem.* 2005, 15, 3557–3558.
- [22] JANAKY, C. ; TACCONI, N. ; CHANMANEE, W.; RAJESHWAR, K. Electrodeposited polyaniline in a nanoporous WO_3 matrix: an organic/inorganic hybrid exhibiting both p- and n-type photoelectrochemical activity. *j. Phys. Chem. C* 2012, 116, 4234–4242.
- [23] F. CHOULI, A. BENYOUCEF, A. YAHIAOUI, C. QUIJADAB, E. MORALLON. *Journal of polymer research.* 19 (2012) 2-9.
- [24] A.K. ZAK, M.E. ABRISHAMI, W.H. MAJID, R. ABDYOUSEFI, S.M. HOSSEINI. *Ceram Inter.* 37, 393 (2011)].
- [25] BATOOL, A.; KANWAL, F.; IMRAN, M.; JAMIL, T.; SIDDIQI, S. Synthesis of polypyrrole/zinc oxide composites and study of their structural, thermal and electrical properties. *Synth. Met.* 2012, 161, 2753–2758.
- [26] M.A. CHOUGULE et al. Novel method for fabrication of room temperature polypyrrole–ZnO nanocomposite NO_2 sensor / *Measurement* 45 (2012) 1989–1996]

- [27] F.WANG and al, Preparation of polypyrrole/Poly(N-methylpyrrole)/nano-ZnO Composite and Its Anticorrosive Performance Int. J. Electrochem. Sci., Vol. 10, 2015
- [28] A.BAKHOUKH et al ‘M. Trchov, J. Stejskal, Pure and Applied Chemistry 83 (2011) 1803–1817’ Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials August 2016.
- [29] A. MOSTAFAEI, F. NASIRPOURI. Progress in Organic Coatings. 77, 146 (2014).
- [30] A.B. DEHKORDI, J. MOGHADDAM, A. MOSTAFAEI. Materials Research Bulletin. 48, 4235 (2013).
- [31] S.BARKADE et al ‘Ultrasound Assisted Miniemulsion Polymerization for Preparation of Polypyrrole–Zinc Oxide (PPy/ZnO) Functional Latex for Liquefied Petroleum Gas Sensing’ Journal of Industrial & Engineering Chemistry Research, Res. 2013, 52, 7704–7712]
- [32] S.JAIN et al ‘Ammonia detection of 1-D ZnO/polypyrrole nanocomposite: effect of CSA doping and their structural, chemical, thermal and gas sensing behavior’ Journal of Applied Surface Science November 2016.
- [33] S.K. SHUKLA, A. TIWARI, G.K. PARASHAR, A.P. MISHRA, G.C. Dubey. Talanta. 80, 565(2009).
- [34] CHEN A, KAMATA K, NAKAGAWA M, IYODA T, WANG HH, LI X. Formation process of silver-polypyrrole coaxial nanocables synthesized by redox reaction between AgNO₃ and pyrrole in the presence of poly(vinylpyrrolidone). J Phys Chem B. 2005; 109:18283–8.
- [35] HOSSEINI, BAGHERI, AND NAJJAR, Electropolymerization of Polypyrrole and Polypyrrole-ZnO Nanocomposites on Mild Steel and Its Corrosion Protection Performance, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 121, 3159–3166 (2011)

- [36] I. C, akmakcı et al. / Progress in Organic Coatings 76 (2013) 70– 77 ,Eskis, ehir Osmangazi University, Faculty of Science and Letters, Chemistry Department, 26480 Eskis, ehir, Turkey.
- [37] M. Selvarage, S. Palraj, K. Murathan, G. Rajagopal, G. Venkatachari, J. Synth. Met.158 (2008) 889–899.
- [38] S. Jing, S. Xing, L. Yu, C. Zhao, Mater. Lett. 61 (2007) 4528–4530.
- [39] K. Majid, R. Tabassum, A.F. Shah, S. Ahmad, M.L. Singla, J. Mater. Sci. : Electron.20 (2009) 958–966

CONCLUSION GENERALE

Depuis la découverte de la haute conductivité électrique du polyacétylène par les professeurs MacDiarmid, Shirakawa et Heeger en 1977, des groupes de chimistes à travers le monde ont développé de nombreuses autres structures de polymères π -conjugués. Ce projet actuel s'inscrit dans cet héritage. Tout comme de nombreux autres matériaux organiques, le pyrrole et ses dérivés en échelle possèdent des avantages pour une utilisation dans diverses applications.

Lors de ce travail de thèse, nous avons réalisé une étude sur la synthèse de matériaux composites nanoparticules /polymère.

Cette étude rapporte la synthèse des nanocomposites à base de Pyrrole comme polymère conducteur et comme dérivé le méthylpyrrole.

La synthèse de ces composites a été effectuée par voie chimique. Le Polypyrrole, le Polyméthylpyrrole et leurs copolymères ont été obtenue par oxydation du monomères avec $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_8$ (persulfate d'ammonium), on faisant intervenir des oxydes métalliques dioxyde de zirconium, dioxyde de silicium et l'oxyde de zinc comme renfort et nous avons varié plusieurs paramètres comme la nature de la matrice, de nanoparticule et la quantité de ce dernier.

les caractérisations IR des nanocomposites élaborés confirment la présence des phases organique-inorganique. Les diffractogrammes, utilisés pour suivre l'état de dispersion de nanoparticule dans la matrice et pour observer les modifications de la cristallinité du matériau. La morphologie des nanocomposites obtenus est donc directement liée à la nature de la matrice utilisée et aux conditions expérimentales d'obtention.

Les résultats XPS et FTIR et UV-Visible montrent qu'une bonne interaction entre les nanoparticules et le polymère est basée sur l'interaction électrostatique entre l'oxyde métallique activé par HCl et que le polymère joue un rôle clé dans la formation des nanocomposites polymère-nanoparticule.

Nous avons étudié la stabilité thermique des nanocomposites, nous pouvons conclure que les nanocomposites sont stabilisés thermiquement par la présence des nanoparticules dans la matrice polymère. Plus la masse de renfort est grande plus le nanocomposite sera stable thermiquement, De plus, les résultats TGA confirment la réussite de tous les échantillons de nanocomposites et que cette stabilité des propriétés structurelles permet d'envisager d'étendre le domaine d'application de ces matériaux.

La conductivité électrique des nanocomposites a été étudiée. Les résultats obtenus indiquent que la conductivité de ces polymères augmente par hybridation avec des nanoparticules et que ces derniers pourraient agir en tant que jonctions conductrices entre les chaînes polymères, entraînant une augmentation de la conductivité électrique des nanocomposites.

Pour explorer plus avant les avantages de ces nanocomposites pour des applications réelles, nous avons étudié les propriétés électrochimiques de ces échantillons, les résultats indiquent que les polymères à base de polypyrrole avec des fragments Py sont des candidats potentiels pour concevoir des nanocomposites électroactifs avec les nanoparticules pour diverses applications.

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

Résumé

Un nouveau nanocomposite est préparé par polymérisation oxydative à base de pyrrole et / ou du N-méthylpyrrole en utilisant le persulfate d'ammonium comme oxydant avec une fraction molaire de monomère : oxydant égale à 1, en présence des nanoparticules comme renforts (ZrO_2 , SiO_2 , ZnO). En premier on a préparé des nanocomposites avec le renfort dioxyde de zirconium (ZrO_2) et nous avons étudié l'influence de la nature de matrice polymère. En second on a synthétisé des nanocomposites avec le dioxyde de silicium (SiO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO), nous avons étudié l'influence de la quantité de cette charge sur les propriétés de ces nanocomposites. Les caractéristiques structurales et morphologiques des hybrides des nanocomposites ont été analysées en utilisant l'analyse XPS, FT-IR, DRX et UV-vis. La liaison chimique établie entre les nanoparticules et le polymère, confirmée par XPS et FT-IR, est susceptible d'être responsable de la stabilité chimique. La caractérisation DRX des hybrides montrent que les nanoparticules ont été revêtues par le Polymère. Les mesures d'analyse thermogravimétrique (ATG) ont montré que les polymères à la surface des nanoparticules sont synthétisés avec succès et que leurs propriétés thermiques sont plus stables. L'incorporation de nanoparticules augmente la conductivité électrique des polymères, et les résultats présentent des valeurs élevées. Pour explorer plus avant les avantages de ces nanocomposites pour des applications réelles, nous avons étudié les propriétés électrochimiques de ces échantillons. Dans l'ensemble, les résultats montrent que l'introduction des nanoparticules dans la matrice polymère a amélioré la stabilité thermique et électrochimique.

Mots clés : Nanocomposites ; Pyrrole ; Le N-méthylpyrrole ; Nanoparticules ; Dioxyde de zirconium ; Dioxyde de silicium ; Oxyde de Zinc ; Conductivité électrique ; Propriété électrochimique.

Abstract

A new hybrid nanocomposite is prepared by oxidation polymerization of pyrrole and/or N-methylpyrrole using ammonium persulfate as an oxidant with a mole fraction of monomer: oxidant equal to 1. By using inorganic support as reinforcements. First prepared nanocomposites with the zirconium dioxide (ZrO_2) reinforcement and we have studied the influence of the nature of polymer matrix.. Second nanocomposites were synthesized with silicon dioxide (SiO_2) and zinc oxide (ZnO), we studied the influence of the amount of this charge on the properties of these nanocomposites. The structural and morphological characteristics of the nanocomposite hybrids were analyzed using XPS, FT-IR, XRD, UV-vis analysis. The chemical bond established between the nanoparticles and the polymer, confirmed by XPS and FT-IR, is likely to be responsible for increased chemical stability. The XRD models of the hybrids as prepared show that the nanoparticles were coated with the polymer. Thermo-gravimetric (TGA) measurements have shown that polymers on the surface of nanoparticles are synthesized successfully and that their thermal properties are more stable. Although the incorporation of nanoparticles increases the electrical conductivity of the polymers, and the results retain values removed. To further explore the benefits of these nanocomposites for real applications, we have studied the electrochemical properties of these samples. Overall, the results show that the introduction of nanoparticles into the polymer matrix has improved thermal and electrochemical stability.

Keywords: Nanocomposites; pyrrole; N-methylpyrrole; Nanoparticles; Zirconium dioxide; Silicon dioxide; Zinc oxide ; Electrical conductivity; Electrochemical property.

ملخص

يتم تحضير مركب نانوكومبوزيت مهجن جديد بتركيبية أساسية من المبلمرات البيروول أو / مع الميثيل بيروول عن طريق البلمرة الكيميائية وذلك باستعمال كبريتات الأمونيوم كمؤكسد حيث يكون تركيز المونومار: المؤكسد تساوي 1. في الأول لقد حضرنا مركبات النانوكومبوزيت الهجينة مع مدعم أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) حيث درسنا تأثير مصفوفة البوليمير علي هذه المركبات. ثانيا تم تصنيع مركبات هجينة مع ثاني أكسيد السيليكون (SiO_2) وأكسيد الزنك (ZnO) بحيث درسنا تأثير كمية هذه الشحنة على خصائص هذه المركبات الهجينة. تم تحليل الخصائص الهيكلية والمورفولوجية لهذه المركبات الهجينة باستخدام XPS-(IR-FT)-XRD وتحليل الأشعة فوق البنفسجية UV-VIS. الرابط الكيميائي المنشأ بين المجسمات النانوية والبوليمير مؤكدة عن طريق التحليل XPS و IR. ومن المرجح يكون المسؤول عن زيادة الإستقرار الكيميائي. تظهر نماذج XRD للهجين المحضر أن الجسيمات النانوية كانت مغطاة بالبوليمير. أظهرت القياسات الحرارية (TGA) أن البوليمرات على سطح الجزيئات النانوية تم تصنيعها بنجاح وأن خصائصها الحرارية أكثر استقرارًا. زيادة علي هذا ان دمج الجسيمات النانوية يزيد من التوصيل الكهربائي للبوليمرات، حيث سجلت قيم مرتفعة للناقلية الكهربائية. لمزيد من استكشاف فوائد هذه المركبات النانوية للتطبيقات الحقيقية، درسنا الخصائص الكهروكيميائية لهذه العينات. بشكل عام، تظهر النتائج أن إدخال الجسيمات النانوية في مصفوفة البوليمر قد حسن من الاستقرار الحراري والكهروكيميائي..

الكلمات الرئيسية

المركبات الهجينة، البيروول، ميثيل بيروول، الجسيمات النانوية، أكسيد الزركونيوم، ثاني أكسيد السيليكون، أكسيد الزنك، الناقلية الكهربائية، الخصائص الكهروكيميائية.