

Université MUSTAPHA Stambouli

Mascara



جامعة مصطفى أسطبولي

معسكر

Faculté des Sciences et Technologies

Département de Génie des Procédés

Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Eau

THESE de DOCTORAT de 3^{ème} cycle

Spécialité : Génie des Procèdes

Option : Environnement et Développement Durable

Intitulée

Matériaux multifonctionnels hybrides à base de l'aniline et de l'acide
2,4-diaminobenzènesulfonique avec des oxydes métalliques :
Synthèse, caractérisation et propriétés électrochimiques

Présentée par : HAMADI Fatima Zohra

Le 10/03/2021

Devant le jury :

BOUCHEKARA Mohamed	Pr. Université M. S. de Mascara	Président
DJAFRI Fatiha	Pr. Université Oran 1 Ahmed Benbela	Examinatrice
MOUFFOK Benali	Pr. Université DjillaliLiabès Sidi-Bel-Abbès	Examineur
BELMOKHTAR Abdelkader	Pr. Université M. S. de Mascara	Examineur
BENYOUCEF Abdelghani	Pr. Université M. S. de Mascara	Encadreur

Année Universitaire : 2020-2021.



سبحانك لا علم لنا إلا ما علمتنا

إنك أنت العليم الحكيم



سورة البقرة: الآية: 31

Dédicaces

A ma très chère maman ;

A mon très cher père ;

A mon époux ;

A mes chers frères et sœurs ;

A ma belle mère ;

A mes princesses MARIA et OUMEIMA ;

A mes neveux WAEL et MOHAMED ;

A mes nièces LOJAINÉ et ISRAA ;

A la mémoire de mon beau père ;

A toutes mes amies ;

Et a tous ceux qui me sont chers.

Remerciements

Nous remercions Allah de nous avoir donné le courage et la volonté ainsi que la conscience et la patience d'avoir pu terminer notre thèse de doctorat.

*Ce travail a été effectué au **laboratoire de Génie des Procédés et Chimie des Solutions, Université Mustapha STAMBOULI MASCARA.***

J'exprime d'abord mes profonds remerciements et ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur BENYOUCEF Abdelghani pour sa grande disponibilité et la totale confiance qu'il m'a accordé. Sa grande expérience, ses précieux conseils et ses encouragements ont permis le bon déroulement et l'aboutissement de ce travail de Thèse.

Je tiens à exprimer ma plus vive reconnaissance à Monsieur Je remercie chaleureusement le professeur Monsieur BOUCHEKARA MOHAMED, professeur à l'université M S MASCARA, de l'honneur qu'il me fait en acceptant spontanément la lourde tâche de présider le jury de cette thèse. Trouvez ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour cette marque d'intérêt.

Je tiens à exprimer ma plus vive reconnaissance à Monsieur MOUFFOK BENALI Professeur à l'université Djillali Liabès SIDI BEL ABBES d'avoir accepté de juger ce travail et de participer à ce jury.

Mes vifs remerciements à Madame DJAFRI FATIHA professeur à l'université Ahmed Benbela ORAN et Monsieur BELMOKHTAR ABDELKADER 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 conférences B à l'université de Mustapha STAMBOULI de MASCARA pour leur aide et d'avoir partagé son savoir-faire et ses connaissances.

C'est avec beaucoup de reconnaissance que je remercie madame FEDOUL Faiza Firdaous doctorante à l'université DJILLALI LIABES de SIDI BEL ABBES. Un grand merci pour toutes les innombrables discussions fructueuses qui m'ont toujours aidé à progresser dans mon travail pour leur aide et d'avoir partagé son savoir-faire et ses connaissances.

Un énorme merci à toute ma famille, à mes chers parents pour être si formidables, ainsi qu'à mon époux Abdelaziz, à ma sœur Amel et son mari, A mon frère Abdelkader et sa femme et a mon frère Abderrahmane et à ma belle mère sans leur soutien et leur encouragement à tout instant, je n'aurais jamais pu atteindre.

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

Résumé

Dans ce travail, nous avons synthétisé des nanocomposites à matrice (aniline et/ou l'acide 2,4-diaminobenzènesulfonique) par polymérisation chimique oxydative, en utilisant le persulfate d'ammonium comme oxydant et avec une fraction monomère: oxydant égal à 1. En premier, on a préparé des nanocomposites avec le renfort le dioxyde de zirconium (ZrO_2) et nous avons étudié l'influence du dopant. En second, On a synthétisé des nanocomposites avec le dioxyde de silicium (SiO_2) et nous avons étudié l'influence de la quantité de cette charge sur les propriétés de ces nanocomposites et finalement nous avons utilisé le dioxyde d'étain (SnO_2). Les produits résultants ont été caractérisés par UV-visible (UV-vis) ; infrarouge à transformé de fourrier (FT-IR) ; diffraction de rayons X (DRX) ; spectroscopie photoélectron X (XPS) et l'analyse thermique (ATG). La réponse électrochimique a été étudiée par la voltamétrie cyclique. Les analyses UV-vis et FT-IR montrent une forte interaction entre les renforts utilisés et les matrices polymères ce qui augmente leur stabilité, ceci est confirmé par l'analyse thermique (ATG) qui montre que la stabilité thermique des nanocomposites (polymère / ZrO_2 , polymère / SiO_2 et polymère / SnO_2) est élevée que celle des polymères purs. L'incorporation de nanoparticules dans le polymère donne de fortes conductivités. Par ailleurs, le comportement électrochimique des nanocomposites présente des processus redox indiquant que la polymérisation sur les nanoparticules (ZrO_2 , SiO_2 et SnO_2) produit des polymères électroactifs. La couche de polymère adhère bien aux nanoparticules se qui permet d'utiliser ces nanocomposites dans des applications pratiques comme électrodes de batteries, ajouts dans les peintures anticorrosives, transistors, capteurs biologiques.

Mots-clés

Nanocomposites, Nanoparticules, polymères conducteurs, fonctionnalisation, polymérisation, Aniline, l'acide 2,4-diaminobenzènesulfonique, oxydes métalliques, dioxyde de zirconium, dioxyde de silicium, dioxyde d'étain, Propriétés électrochimiques.

Abstract

In the present work, the composites with matrix (aniline and / or o-Aminosulfanilic acid) were synthesized by chemical polymerization using ammonium persulfate as oxidant with a molar fraction of monomer: oxidizing equal to 1 by using inorganic support as reinforcements. Firstly the composites were prepared with zirconium oxide (ZrO_2) and we studied the influence of the dopant. Secondly they were synthesized with silicium oxide (SiO_2) and we studied the influence of the quantity of this charge on the properties of these composites, and finally we used etain oxide (SnO_2). The resulting products were characterized by X-ray diffraction (XRD); fourier transform infrared (FT-IR); UV-visible (UV-vis); thermal analysis (TGA) and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The electrochemical response was studied by cyclic voltammetry, The UV-vis; TEM and FT-IR analysis showed a strong interaction between the charge and the polymer which increases their stability; this is confirmed by thermal analysis (TGA) which shows the thermal stability of the composite (polymer/ ZrO_2 , polymer/ SiO_2 and polymer/ SnO_2), The incorporation of nanoparticles into the polymer results high conductivities. Moreover the electrochemical behavior of polymer/ ZrO_2 , polymer/ SiO_2 , and polymer/ SnO_2 shows that these nanocomposites exhibits a redox processes indicate that the polymerization on (ZrO_2 , SiO_2 , SnO_2) nanoparticles produces electroactive polymers. The polymer layer adhered well to the nanoparticles and can be used as practical applications as battery electrothodes, additions to anticorrosive paints, transistors, biological sensors.

Keywords

Nanocomposites, nanoparticles, conductive polymers, functionalization, polymerization, Aniline, o-Aminosulfanilic acid, metal oxides, Zirconium oxide, silicium oxide, etain oxide, Electrochemical properties.

SOMMAIRE GENERALE

Sommaire

INTRODUCTION GENARALE	1
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	4
CHAPITRE I : ETUDES BIBLIOGRAPHIQUE	
Introduction	5
I.1 Les polymères conducteurs	5
I.1.1. Découverte des polymères conducteurs	5
I.1.2 Les différents types de polymères conducteurs	8
I.1.3 Mode de conduction dans les PCI.....	10
I.1.4 Structure électronique des polymères conducteurs	11
I.1.5 Dopage des polymères conjugués	14
I.1.6 Les porteurs de charges	16
I.1.7 Synthèse des polymères conjugués	18
I.1.8 Applications des polymères organiques conducteurs.....	19
I.2 La polyaniline et le poly 2,4 diaminobenzène sulfonique acide	20
I.2.1 Technique de synthèse.....	21
I.2.1.1 Synthèse chimique.....	21
I.2.1.2 Synthèse électrochimique	22
I.2.2 la polyaniline	22
I.2.2.1 Mécanisme de polymérisation de la PANI	23
I.2.2.2 Solubilité de la polyaniline	25

I.2.3 Le poly o-aminosulfanilique acide	26
I.2.3.1 Synthèse de l'acide 2,4 diaminobenzène sulfonique	26
I.2.3.2 Propriétés de l'acide 2,4 diaminobenzène sulfonique.....	26
I.2.3.3 Mécanisme de polymérisation de la poly o-aminosulfanilique	27
I.2.3.4 Domaines d'application	27
I.3 Les nanoparticules	28
I.3.1 Définition des oxydes métalliques	28
I.3.2 Les types d'oxyde métallique	29
I.3.2.1 Oxydes métalliques types n et de types p.....	29
I.3.2.2 Oxydes métalliques simples et complexes	29
I.3.3 Propriétés des oxydes métalliques.....	29
I.3.4 Application des oxydes métalliques	30
I.4 LA SILICE (SiO ₂)	31
I.4.1 Généralités sur le dioxyde de silicium.....	31
I.4.2. Structure du dioxyde de silicium.....	32
I.4.3 Le Quartz.....	33
I.4.3.1 Cristallographie du Quartz.....	33
I.4.4 La tridymite	34
I.4.5. La cristobalite	35
I.4.6. Propriétés du dioxyde de silicium	36
I.4.6.1. Les propriétés physiques.....	36
I.4.6.2 Les propriétés électriques	37

I.4.6.3. Les propriétés piézo-électriques.....	37
I.4.6.4 Les propriétés chimiques	38
I.4.7. Applications des nanoparticules de silice (SiO ₂)	38
I.5 LA ZIRCONÉ (ZrO ₂)	39
I.5.1 Etat de l'art sur la zirconé	39
I.5.2. Propriétés de ZrO ₂	39
I.5.2.1. Propriétés structurals	39
I.5.2.2. Propriétés mécaniques	41
I.5.2.3. Propriétés thermiques	42
I.5.2.4. Propriétés électrique	42
I.5.3. Applications de la zirconé (ZrO ₂)	42
I.6 Le dioxyde d'étain	43
I.6.1 Propriétés Physiques de l'oxyde étain (SnO ₂)	43
I.6.1.1. Structure cristallographique d'oxyde d'étain.....	43
I.6.1.2 Structure électronique de bande.....	43
I.6.2. Propriétés optiques de l'oxyde d'étain	44
I.6.3 Propriétés physico-chimiques	44
I.7 Les nanocomposites :.....	45
I.7.1 Définition et généralités.....	45
I.7.2 Du composite au nanocomposite.....	46
I.7.2.1 Définition des composites.....	46
I.7.2.2 Classification des renforts.....	48

I.7.3 Méthodes d'élaboration des nanocomposites	50
I.7.3.1. Synthèse chimique.....	50
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	53
CHAPITRE II	
Introduction	62
II. 1 PRODUITS ET MATERIELS	63
II.2 synthèse des nanocomposites	64
II.3 Techniques d'analyse et de caractérisation utilisées.....	65
II.3.1 Techniques de caractérisation structurale	65
II.3.2 Techniques de caractérisation optique	73
II.3.3 Techniques de caractérisation thermique	76
II.3.4 Techniques électrochimiques	78
II.4.5. Solubilité.....	80
II.5. Conclusion	80
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	81
CHAPITRE III	
Introduction	83
III.1. Caractérisation des nanocomposites polymère /ZrO ₂	84
III.1.1 Rendement massique	84
III.1.2 Caractérisations par Spectroscopie IR	85
III.1.3. Analyse par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS).....	87
III.1.4 caractérisation par spectroscopie UV-Vis.....	93
III.1.5 Diffraction des rayons X.....	95
III.1.6 Caractérisation par analyse thermogravimétrique.....	98
III.1.7 Morphologie de surface	100
III.1.8 propriétés électrochimiques	100
III.1.9 Dispersibilité des échantillons.....	102
Conclusion.....	103
Référence bibliographique	105

CHAPITRE IV

Introduction	107
IV.1 Caractérisation des nanocomposites (o-ASA/SiO ₂)	108
IV.1.1 Rendement massique	108
IV.1.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR).....	108
IV.1.3 Caractérisation par spectroscopie UV-visible.....	111
IV.1.4 Caractérisation par analyse thermogravimétrique.....	114
IV.1.5 Diffraction des rayons X (DRX)	115
IV.1.6 Morphologie de surface	117
IV.1.7 Propriétés électrochimiques	118
IV.1.8 test de solubilité.....	121
Conclusion.....	122
Références bibliographique.....	123

CHAPITRE V

Introduction	124
V.1 Caractérisation des nanocomposites (PANI/SnO ₂).....	125
V.1.1 Rendement massique	125
V.1.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR)	125
V.1.3 Caractérisation par spectroscopie UV-visible.....	128
V.1.4 Caractérisation par analyse thermogravimétrique	130
V.1.5 Diffraction des rayons X (DRX)	132
V.1.6 Morphologie de surface	134
V.1.7 propriétés électrochimiques	135
V.2 Caractérisation des nanocomposites (poly oASA/SnO ₂).....	136
V.2.1 Rendement massique	136
V.2.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR).....	137
V.2.3 Caractérisation par spectroscopie UV-visible.....	139
V.2.4 Caractérisation par analyse thermogravimétrique	141
V.2.5 Diffraction des rayons X (DRX)	142
V.2.6 Morphologie de surface	144
Conclusion.....	145

Références bibliographiques.....	146
Conclusion générale	148
Annexe	150

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 Structure des polymères conducteurs intrinsèques les plus utilisés.....	9
Figure I.2 Les structures de bandes pour les trois types de matériaux	11
Figure I.3 Echelle de conductivité électronique des matériaux à température ambiante	11
Figure I.4 : Structure de bandes des polymères conducteurs.	12
Figure I.5 : Niveaux d'énergie des orbitales moléculaires de l'éthylène, du butadiène, de l'hexatriène et du polyacétyl.....	13
Figure I.6 Dopage protonique de lapolyanilin..... ;.....	16
Figure I.7 Formes mésomériques du trans-polyacétylène (a) et de poly (p-phénylène).....	16
Figure I.8 Création d'un soliton suite à la présence de deux domaines de configurations d'alternances différentes (phases a et b)..... ;.....	17
Figure I.9 Création de polaron et de bipolaron lors du dopage du polythiophène.....	17
Figure I.10 Formule générale de lapolyaniline.....	22
Figure 1.11 – Formation du cation radical de l'aniline..... ;.....	24
Figure 1.12 – Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline	24
Figure 1.13 – Couplage de deux cations radicaux	24
Figure 1.14 – Propagation de la chaîne polymère de polyaniline.....	25
Figure I.15 : formule de l'acide amino-benzène sulfonique	26
Figure 1.16 : Motif de base de la silice.....	32
Figure I.17 : Représentation plane du réseau de la silice (a) cristalline et (b) amorphe.....	32
Figure I.18 (a) Quartz α dextrogyre P3221, (b) Quartz β dans le groupe P6422, projection suivant l'axe C	33
Figure I.19 (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.....	34
Figure I.20 (a) Structure de la cristobalite β , (b) Structure de la cristobalite α	35
Figure. 1.21 : Structures cristallographiques en fonction de la température pour la zircone pure (ZrO ₂).....	39
Figure 1.22 – Matériau composite..... ;.....	45
Figure 1.23 – Représentation schématique des différent srenforts. (a)nanoparticule;(b)nanofibre ; (c)feuille.....	47
Figure 1.24 – Influence du type de catalyse sur la formation du gel inorganique.....	51
Figure II.1 Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier..... ;.....	67

Figure II.2 Spectromètre infrarouge à transformé de Fourier Bruker Alpha... ;	68
Figure II.3 Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructrices.	69
Figure II.4. Principe de la diffraction des rayon.	70
Figure II.5 L'équipement Bruker CCD-	70
Figure II.6 Schéma de principe de l'XPS.	72
Figure II.7 Schéma de principe d'un spectromètre d'absorption UV- visible double faisceau.	75
Figure II.8 Spectrophotomètre Hitachi-U 3000.	76
Figure II.9 Schéma de principe d'ATG.	77
Figure II.10 Allure générale de la courbe voltamétrique et ses grandeurs caractéristiques.	79
Figure III.1 Spectres d'adsorption FT-IR de Poly o-ASA, de nanocomposites poly o ASA/ZrO ₂ (différents masses) et de leurs nanoparticules de ZrO ₂ .	86
Figure III.2 : spectre de photoélectrons à rayons X haute résolution (XPS) De ZrO ₂ et poly o-ASA/ZrO ₂	88
Figure III.3 : Spectre XPS C1s de trois nanocomposites poly (oASA) /ZrO ₂ synthétisés.	91
Figure III.4 : le spectre XPS N1s de trois nanocomposites poly (oASA/ZrO ₂) synthétisé.	92
Figure III.5 : spectre UV-Vis de poly (oASA) et poly (oASA)/ZrO ₂ .	95
Figure III.6 : Diagrammes de diffraction DRX de nanoparticules de ZrO ₂ et des nanocomposites (poly o ASA /ZrO ₂).	97
Figure III.7 Analyse thermogravimétrique de : nanoparticules de ZrO ₂ , polymères purs et ces nanocomposites obtenus sous atmosphère d'azote à une vitesse de chauffe de 10 ° C / min.	98
Figure III.8 : SEM des nanocomposites (a) poly(oASA)@ZrO ₂ (1%); (b) poly(oASA)@ZrO ₂ (3%); (c) poly(oASA)@ZrO ₂ (5%).	100
Figure III.9 Voltamogrammes cycliques enregistrés pour une électrode en carbone graphite recouverte de : polymères purs, nanocomposites poly (oASA)/ZrO ₂ (1%, 3%,5%) dans une solution de HClO ₄ 1M. Vitesse de balayage 50 mV.S ⁻¹	101
Figure III.10 : Les images photographiques obtenues après la solubilité des différents échantillons dans le DMSO et le NMP.	103
Figure IV.1 – Spectres d'absorption FTIR de poly o-ASA/ SiO ₂ (avec différentes quantités de SiO ₂ : 1%, 3% et 5%).	110
Figure IV.2 : spectre UV-Vis de polymère pur poly o-ASA et les nanocomposites polyo-ASA /SiO ₂ (1%, 3% , 5%).	112
Figure IV.3 Analyse thermogravimétrique de : nanoparticules de SiO ₂ , polymères purs et ces nanocomposites	114
Figure IV.4 Diagrammes de diffraction DRX de nanoparticules SiO ₂ , Poly oASA, et	

matériaux polymère / SiO ₂ avec différentes charges de nanomatériaux.....	116
Figure IV.5 SEM des nanocomposites (a) poly(oASA)@SiO ₂ (1%); (b) poly(oASA)@SiO ₂ (3%); (c) poly(oASA)@SiO ₂ (5%).....	118
Figure IV.6 Voltammogrammes cycliques enregistrés pour une électrode de carbone en graphite recouverte des : trois poly (oASA) /SiO ₂ (avec une différente quantité de SiO ₂ : 1%, 3% et 5%) dans une solution HClO ₄ 1M. Taux de balayage 50 mV.S ⁻¹	119
Figure IV.7 – La solubilité des nanocomposites poly (oASA)/ SiO ₂ avec différentes quantités de SiO ₂ : (0.5g ,1g et 1.5g) dans DMF , DMSO et NMP.....	121
Figure V.1 : Spectres d'absorption FTIR de PANI/ SnO ₂ (avec différentes quantités de SnO ₂ : 1%, 3%.....	126
Figure V.2 (a) : spectre UV-Vis de polymère pur PANI et les nanocomposites PANI /SiO ₂ (1%, 3%).....	128
Figure V.2 (b) : spectre UV-Vis de polymère pur PANI et les nanocomposites PANI /SiO ₂ (1%, 3%).....	129
Figure V.3 Analyse thermogravimétrique de : nanoparticules de SnO ₂ , polymères purs et ces nanocomposites PANI/SnO ₂	132
Figure V.4 Diagrammes de diffraction DRX de nanoparticules SnO ₂ , PANI, et matériaux polymère / SnO ₂ avec différentes quantités de nanomatériaux.....	133
Figure V.5 : SEM des nanocomposites (a) PANI@SnO ₂ (1%); (b) PANI /SnO ₂ (3%)	134
Figure V.6 Voltamogrammes cycliques enregistrés pour une électrode en carbone graphite recouverte de : polymères purs, nanocomposites PANI/SnO ₂ (1%, 3%) dans une solution de HClO ₄ 1M. Vitesse de balayage 50 mV.S ⁻¹	135
Figure V.7 : Spectres d'absorption FTIR de poly oASA/ SnO ₂ (avec différentes quantités de SnO ₂ : 1%, 3%).....	137
Figure V.8 : spectre UV-Vis de polymère pur poly oASA et les nanocomposites poly oASA /SnO ₂ (1%, 3%).....	139
Figure V.9 Analyse thermogravimétrique de : nanoparticules de SnO ₂ , polymères purs et ces nanocomposites	141
Figure V.10 : Diagrammes de diffraction DRX de nanoparticules SnO ₂ , poly (oASA) et matériaux polymère /SnO ₂ (1%,3%).....	143
Figure V.11 : SEM des nanocomposites (a) Poly oASA@SnO ₂ (1%); (b) Poly oASA /SnO ₂ (3%);	144

Liste des tableaux

Tableau I.1 Importantes événements marquant l’histoire des polymères conducteurs.....	6
Tableau I.2 : Applications potentielles des polymères intrinsèquement conducteurs.....	19
Table 1.3 – Quelques propriétés physico-chimiques de l’oASA.....	27
Tableau I.4 Les Caractéristiques des éléments d’oxygène et de Zirconium.....	38
Tableau I.5 Caractéristiques structurales des variétés allotropiques les plus courantes du dioxyde de zirconium.....	40
Tableau I. 6: les données chimique essentielles de l’oxyde d’étain	43
Tableau II.1. Les Produits utilisés	63
Tableau II.2 Les volumes des monomères utilisés pour la polymérisation	65
Tableau III.1 Conditions des réactions pour les synthèses des composites polymères /ZrO2.....	84
Tableau III.2 Rendement des réactions pour la synthèse des composites à base (poly o- ASA) avec des masses de 1%, 3%, 5% de ZrO2	84
Tableau III.3 Pics IR de : ZrO2 fonctionnalisé par HClO2, (A) poly o-ASA, (B) poly o-ASA/ZrO2 1% (C) poly o-ASA/ZrO2 3%, (D) poly o-ASA/ZrO2 5%	87
Tableau III.4 résumé Des valeurs d’énergie de liaison XPS (eV) obtenues pour les nanocomposites: (A) nanoparticules de ZrO2, (B) poly (oASA) @ ZrO2 (1%), (C) poly (oASA) @ ZrO2 (3%) et (D) poly (oASA) @ ZrO2 (5%)	88
Table III.5 Propriétés du spectre d’absorption UV-vis (λ_1 , λ_2 et λ_{onset}), énergie de la bande interdite optique (E_g) des nanocomposites poly oASA /ZrO2	95
Table III.6 Les dimensions des cristallites des pics plans (-111et 111) des nanocomposites polymère-ZrO2.....	98
Table III.7. les parametres électrochimiques de polymère poly(oASA) et des nanocomposites poly(oASA)@ZrO2 (1%,3%,5%) dans une solution de HClO4 (1M).	100
Table IV.1 – Conditions des réactions pour les synthèses des composites polymères avec différentes quantités du SiO2	107
Tableau IV.2 – Rendement des réactions pour la synthèse des composites à base de poly (o-ASA) avec différentes quantités de SiO2.....	108
tableau IV. 3 Pics IR de : SiO2 fonctionnalisé par HClO4, (A) poly o-ASA, (B) poly o-ASA/SiO2 1% (C) poly o-ASA/SiO2 3% , (D) poly o-ASA/SiO2 5%	111
Tableau IV.4 : caractéristiques de spectre UV-Vis des nanocomposites	113
Tableau IV.5 : différentes valeurs de XRD calculé de SiO2 et nanocomposites poly	

(oASA)/SiO ₂	117
Table IV.6 les paramètres électrochimiques de polymère poly(oASA) et des nanocomposites poly(oASA)/SiO ₂ (1%,3%,5%) dans une solution de HClO ₄ (1M).	120
Tableau V.1 – Rendement des réactions pour la synthèse des composites à base de PANI avec différentes quantités de SnO ₂	125
Le tableau V.2 Pics IR de : SnO ₂ fonctionnalisé par HClO ₄ , (A) PANI, (B) PANI/SnO ₂ 1% (C) PANI/SnO ₂ 3%.....	127
Table V.3 – Propriétés du spectre d’absorption UV-vis (□ 1, □ 2 et □ 3), énergie de la bande interdite optique (E _g) des nanocomposites PANI-SnO ₂ (1%), PANI-SnO ₂ (3%).....	130
Table V.4. Les paramètres électrochimiques de polymère PANI et des nanocomposites PANI/SnO ₂ (1%, 3%) dans une solution de HClO ₄ (1M).....	136
Tableau V.5 – Rendement des réactions pour la synthèse des composites à base de poly oASA avec différentes quantités de SnO ₂	136
Le tableau V.6 Pics IR de : SnO ₂ fonctionnalisé par HClO ₄ , (A) poly oASA, (B) poly oASA/SnO ₂ 1% (C) poly oASA/SnO ₂ 3%.....	138
Tableau V.7 les différents paramètres du spectre UV-vis	140
TABLEAU V.8 les différents paramètres calculés du DRX du SnO ₂ et du nanocomposites poly oASA/SnO ₂	144

Liste des Abréviations

PANI : polyaniline

o-ASA : o-aminosulfanilique

SiO₂ : dioxyde de silicium

ZrO₂ : dioxyde de zirconium

SnO₂ : dioxyde d'étain

APS : persulfate d'ammonium

ATG: Analyse Thermogravimétrique

BC : Bande de Conduction

BV : Bande de Valence

DRX : Diffraction des Rayons

Eg : Energie de gap ou bande interdite

FTIR : Infrarouge Transformé de Fourier

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

NMP : N-méthyle 2-pyrrolydone

Poly oASA /ZrO₂ : nanocomposite à matrice poly (o-aminosulfanilique) et renfort *ZrO₂*

Poly oASA /SiO₂ : nanocomposite à matrice poly (o-aminosulfanilique) et renfort *SiO₂*

Poly OASA /SnO₂ : nanocomposite à matrice poly (oaminosulfanilique) et renfort *SnO₂*

PANI /SiO₂: nanocomposite à matrice poly (Aniline)et renfort *SiO₂*

PANI/ZrO₂ : nanocomposite à matrice polyaniline et renfort *ZrO₂*

PANI/SnO₂: nanocomposite à matrice polyaniline et renfort *SnO₂*

UV : Ultra-Violet

λ : Longueur d'onde (nm)

σ : Conductivité électrique [S/cm]

ρ : Densité [g/cm³]

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 leur 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 oeuvre, ...), 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]

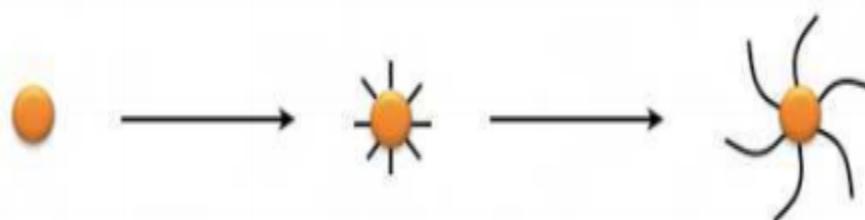


Figure.1 *Elaboration de nanocomposites oxyde métallique/matrice polymère.* [7]

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 dioxyde d'étain (SnO_2) dioxyde de silicium (SiO_2) et dioxyde de zirconium (ZrO_2) enrobées de polymères aromatique de l'acide o-aminosulfanilique et polyaniline (poly o-ASA et / ou PANI).

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres :

- Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique axée sur les polymères conducteurs, les nanoparticules particulièrement le dioxyde d'étain, 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/ ZrO_2 , 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 poly o-ASA et/ou PANI avec le dioxyde de silicium et le dioxyde d'étain 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. Randorn. 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

BIOBLOGRAPHIQUE

Introduction

Ce premier chapitre a pour objectif de présenter une courte revue sur les matériaux hybrides, ainsi qu'une présentation bibliographique sur les polymères conducteurs en focalisant sur l'exemple de poly 2,4-diaminobenzènesulfonique acide (acide aminosulfanilique) et la polyaniline (PANI). Et à la description générale des matériaux inorganiques (les nanoparticules), en décrivant les différents types de renfort utilisés, en particulier le dioxyde d'étain (SnO_2), dioxyde de zirconium (ZrO_2) et le dioxyde de silicium (SiO_2).

I.1 Les polymères 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.

Le terme de polymère conducteur englobe à la fois des conducteurs ioniques et électroniques selon que le matériau polymère est caractérisé par une forte mobilité d'ions ou d'électrons [1]. Dans le premier type les charges sont transportées par des ions et ils ont été utilisés comme électrolytes solides pour la première fois par Michel Armand [2], et ils sont aussi utilisés comme membranes séparatrices dans des piles à combustible [3].

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 [4].

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 » [5]

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. [6]

Depuis les travaux de A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa en 1977 [11, 12], 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 des polymères conducteurs stables dans l'air. De nombreux polymères conducteurs ont été étudiés [13, 14], 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 polymères conducteurs, les chercheurs se sont intéressés à la synthèse de ces polymères de façon à en contrôler les propriétés électriques, thermiques et optiques. Ils ont aussi cherché à comprendre les mécanismes de transport dans les polymères conjugués. [15]

Tableau I.1 Importantes événements marquant l'histoire des polymères conducteurs
[7] [8] [9] [10]

Année	Événement
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 acceptuses 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

I.1.2 Les différents types de polymères conducteurs

Il existe deux grands types de matériaux conducteurs électroniques à base de polymères conjugués. Il s'agit des polymères conducteurs extrinsèques encore nommés composites conducteurs et des polymères conducteurs intrinsèques.

➤ les polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

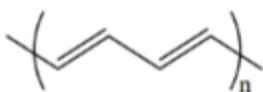
Les PCE sont appelés également composites conducteurs, ils sont composés d'une matrice constitué d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice constituée soit de particules métalliques finement divisées, soit de noir de carbone. On obtient alors un polymère chargé et la conductivité est assurée par la percolation des particules introduites [16].

➤ Les polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

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

Les principales classes des polymères conducteurs organiques sont les polyacéthylènes, les poly pyrroles, les polythiophènes, les polyanilines et les polyvinyles de paraphénylène (PVPP) illustrés sur la figure I.1 [17]

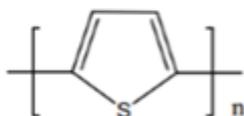
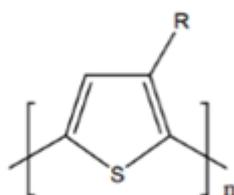
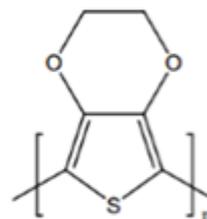
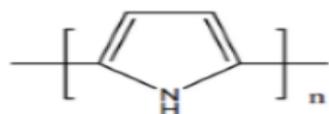
Les systèmes Polyéniques

Polyacétylène (Trans)
Trans-PAPolyacétylène (Cis)
Cis-PA

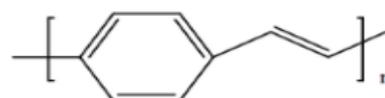
Les systèmes Aromatiques

Polyparaphénylène
PPP

Les systèmes Aromatiques hétérocycliques

Polythiophène
PThPoly(3-alkylthiophène)
P3ATPoly(3,4-éthylène dioxythiop)
PEDOTPolypyrrole
PPy

Les systèmes mixtes

Poly(paraphénylène vinylène)
PPV

Les systèmes Aromatique hétéroatomes

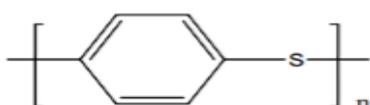
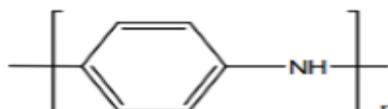
Polypara sulfure de phénylène
PPSPolyaniline
PANI

Figure I.1 Structure des polymères conducteurs intrinsèques les plus utilisés [17]

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.2).

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 supérieur 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 10eV) : 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.2.) [18]

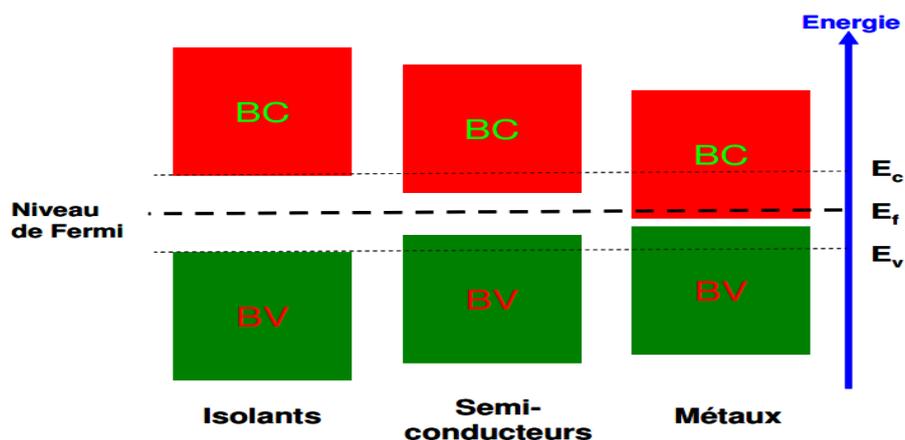


Figure I.2 Les structures de bandes pour les trois types de matériaux [18]

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.3).

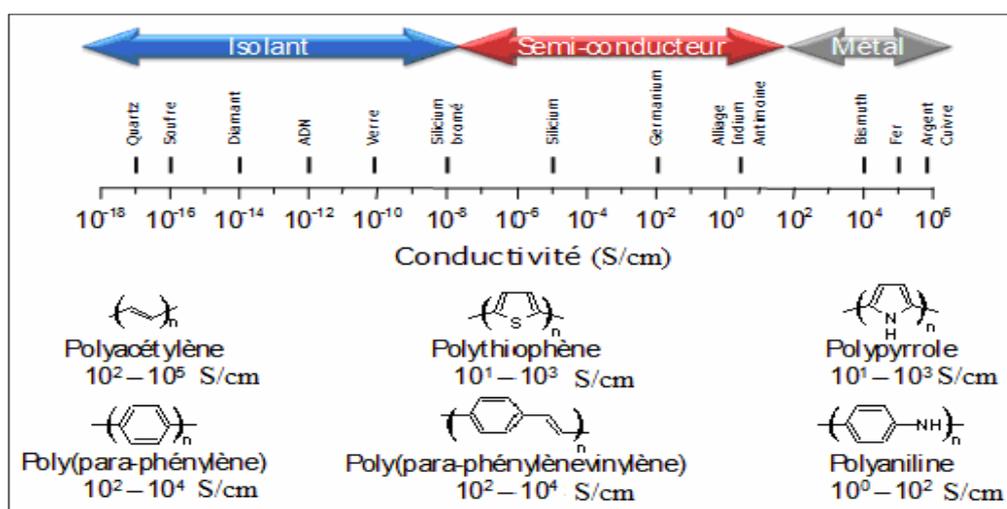


Figure I.3 Echelle de conductivité électronique des matériaux à température ambiante [18].

I.1.4 Structure électronique des polymères conducteurs

La structure électronique des polymères π -conjugués peut être décrite par une structure en bandes [19]. 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 [20].

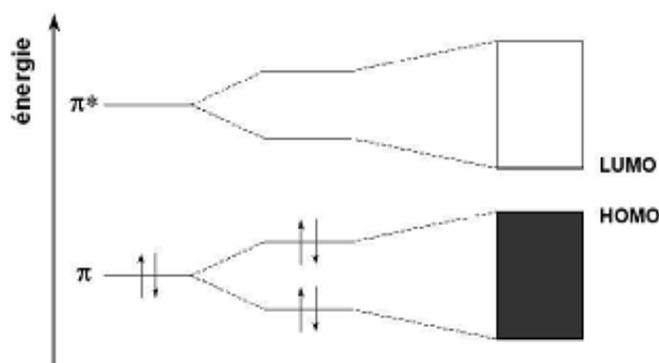


Figure I.4 : *Structure de bandes des polymères conducteurs.*

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.

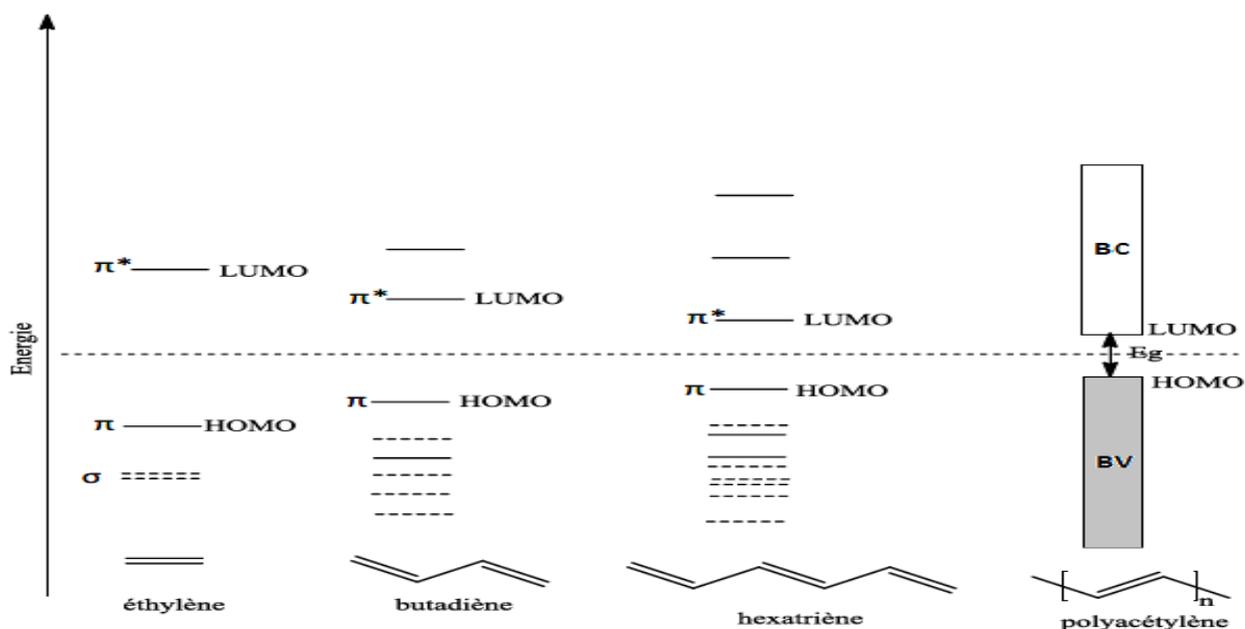


Figure I.5 : Niveaux d'énergie des orbitales moléculaires de l'éthylène, du butadiène, de l'hexatriène et du polyacétylène. [21]

La zone comprise entre la bande de valence et la bande de conduction est appelée bande interdite « **gap** », elle est caractérisée par sa largeur E_g . Il n'y a pas de niveau permis dans cette bande. Elle peut aussi être décrite comme la différence entre le potentiel d'ionisation (PI : énergie nécessaire pour céder un électron du plus haut état HOMO) et l'affinité électronique (A_E : énergie nécessaire pour l'acceptation d'un électron dans le plus bas état LUMO).

Rappelons que dans les matériaux en général, une distinction qualitative est faite entre les isolants et les semi-conducteurs.

1. **Les semi-conducteurs** : la largeur de gap est comprise entre 0 et environ 2 à 3 eV. A température nulle, la BV est complètement remplie et la BC est vide. Les porteurs de charge peuvent être activés par diverses stimulations, notamment thermiques et optiques.
2. **Les isolants** : la largeur de gap est supérieure à 4 eV. Compte tenu de la largeur de gap, l'excitation par voie thermique des porteurs dans la BC est très difficile. [22]

I.1.5 Dopage des polymères conjugués

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

Le principe du dopage des semi-conducteurs inorganiques consiste à introduire des impuretés donneuses (dopage de type n), ou accepteuses (dopage de type p) d'électrons dans le matériau [23].

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, 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 [24].

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]. 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. [26]

Le dopage acido-basique est réalisé par traitement du polymère avec une solution d'acide. 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.

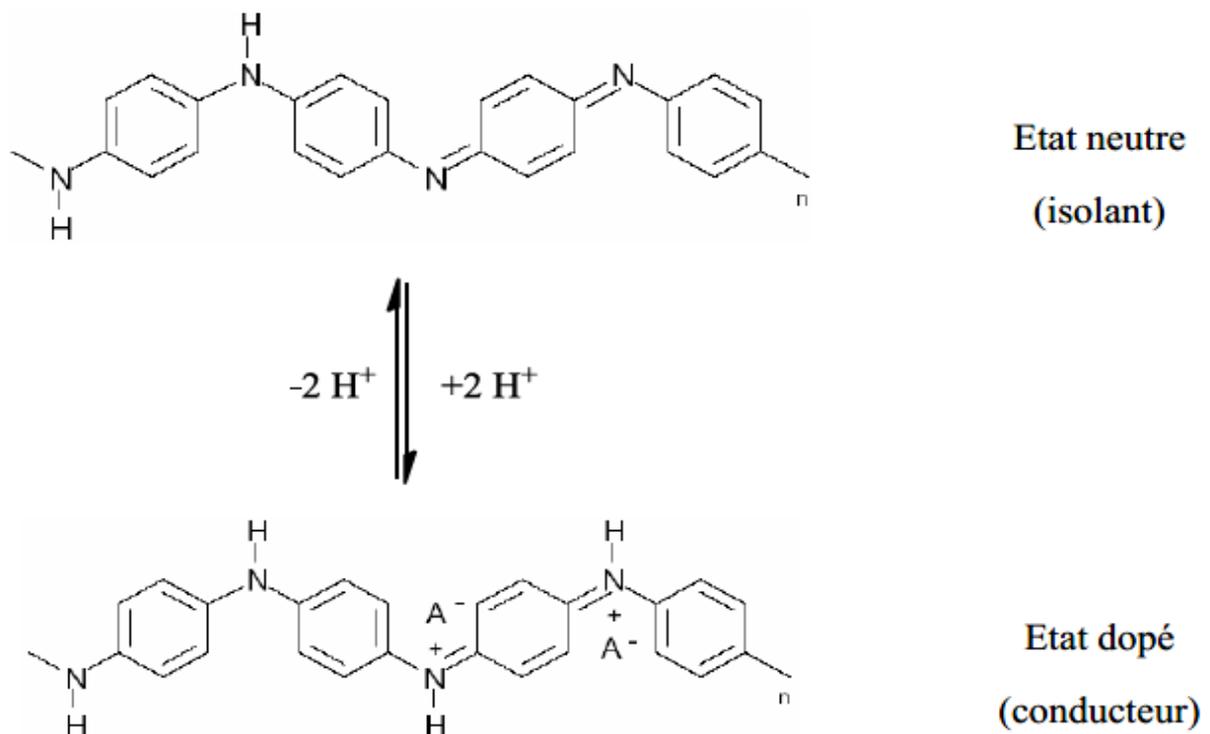


Figure I.6 Dopage protonique de la polyaniline [24]

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 [24].

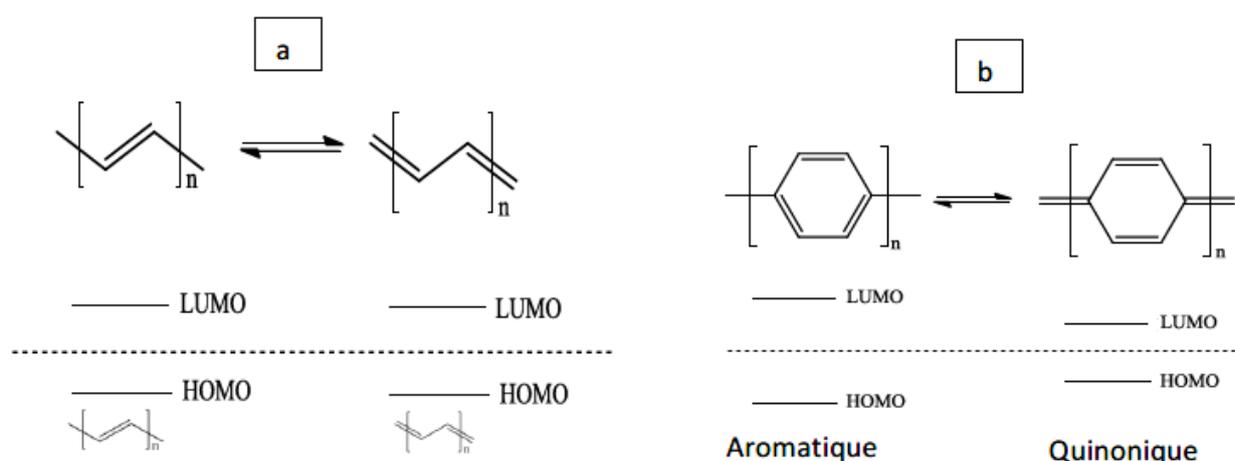


Figure I.7 Formes mésomériques du trans-polyacétylène (a) et de poly (p-phénylène) (b)

La plupart des polymères semi-conducteurs possèdent deux structures moléculaires qui correspondent à deux états d'énergie. 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 [27] est créé lorsque le polymère semi-conducteur possède des états fondamentaux dégénérés comme par exemple, dans le cas du trans-polyacétylène.

Il est accompagné par la création de deux domaines de la chaîne de configuration d'alternance différentes mais d'énergies égales (Figure I.8). Le soliton peut se propager le long de la chaîne jusqu'à 15 atomes de carbone, assurant ainsi le transport de charge. [28]

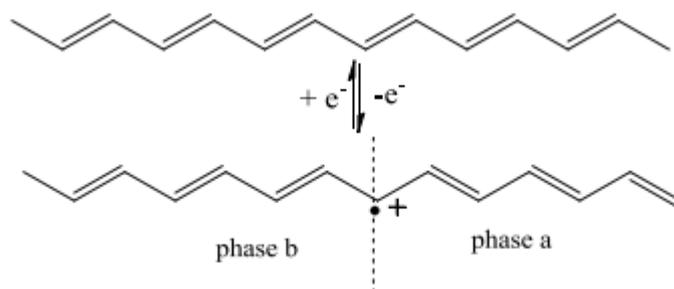


Figure I.8 Création d'un soliton suite à la présence de deux domaines de configurations d'alternances différentes (phases a et b). [25]

Le polaron et le bipolaron [28] sont créés lorsque le polymère semi-conducteur possède des états fondamentaux non-dégénérés. C'est le cas des polyhétérocycles conjugués.

Le bipolaron est produit lorsqu'un deuxième électron est retiré d'un polaron déjà existant dans le polymère. [29]

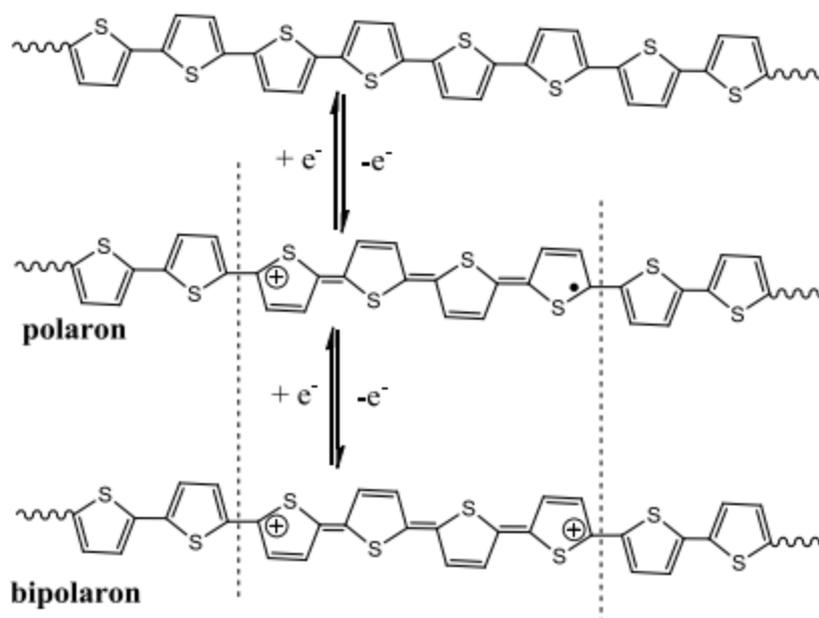


Figure I.9 Création de polaron et de bipolaron lors du dopage du polythiophène. [22]

I.1.7 Synthèse des polymères conjugués

La structure et les propriétés des polymères conducteurs dépendent des conditions de synthèse telles que la concentration du monomère [30], le potentiel ou le courant appliqué [31], la nature de l'électrolyte [32], la température et la nature du solvant [33], etc.

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.

La synthèse par voie électrochimique comporte une introduction des porteurs de charges sur le polymère afin 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, le courant est enregistré simultanément, ce qui provoque 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]

La synthèse par 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 [38].

I.1.8 Applications des polymères organiques 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) [39], les transistors à effet de champs (Organic Field-Effect Transistors) [40], les cellules photovoltaïques (Organic Solar Cells) [41,42], les lasers polymères [43,44].

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 : Les revêtements antistatiques, les batteries rechargeables [45], les condensateurs électrolytiques [46], les revêtements conducteurs [47], la lithographie [48], les revêtements anticorrosion [49], le blindage électromagnétique [50], les matériaux électrochromes [51], les détecteurs chimiques ou biologiques [52].

Tableau I.2 : Applications potentielles des polymères intrinsèquement conducteurs

Domaine d'application	application ou produit typique
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>Éléments chauffants :</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Éléments souples ; Dégivrage pour les avions ✓ Vêtements spéciaux.
Electrodes	<p>Accumulateurs rechargeables totalement en matière plastique</p> <p>Electrodes médicales pour ECG</p> <p>Capteurs analytiques chimiques (par exemple, suivi de la pollution)</p> <p>Capteurs biochimiques</p> <p>Cellules photo-électrochimiques ;</p> <p>Electrocatalyseurs</p>
Membranes	<p>Membranes de séparation des gaz</p> <p>Membranes à libération contrôlée pour les produits pharmaceutiques</p>
Optique	<p>Fenêtres intelligentes avec transmission sélective de la lumière</p> <p>Optiques non linéaires (guide d'ondes)</p>
Electronique	<p>Panneaux de circuits intégrés</p> <p>Transistors à effet de champ, diodes, condensateurs, diodes photoluminescentes, fils moléculaires, jonctions de Schottky</p> <p>Contrôles dans le domaine robotique (muscles artificiels)</p>
Revêtements	Protection anticorrosion

I.2 La polyaniline et le poly 2,4 diaminobenzène sulfonique acide

La polyaniline (PANI) et le poly 2,4 diaminobenzène sulfonique (o-ASA) sont des polymères conducteurs Intrinsèques les plus intéressants vue leurs stabilités environnementales, leurs facilités de préparation et ses intéressantes propriétés électriques, optiques et électrochimiques. Ces matériaux sont Constitués d'une succession de cycles aromatiques de type benzéniques pontés par un hétéroatome d'azote.

I.2.1 Technique de synthèse

La chimie de la polyaniline et le poly o-aminosulfanilique est plus compliquée que celle des autres polymères conducteurs. Ces matériaux peuvent être préparés à divers états d'oxydation.

I.2.1.1 Synthèse chimique

La polymérisation chimique est la principale méthode commerciale de production des polymères (PANI et poly oASA). Elle nécessite la mise en présence du monomère (aniline, acide 2,4 diaminobenzene sulfonique) et d'un oxydant dans un milieu acide organique ou aqueux. L'obtention de la polyaniline et le poly oASA est influencée par certaines conditions, telle que :

➤ La température de polymérisation

D'après des études antérieurs, La synthèse la plus commune est menée entre 0 et 2°C à des PH variant entre 0 et 2 en utilisant une solution aqueuse d'acide perchlorique ($HClO_4$) à 0.1mol/L, un rapport molaire oxydant/monomère (persulfate d'ammonium ($(NH_4)_2S_2O_8$)/monomère) inférieur ou égal à 1,15 et un temps de polymérisation d'une à deux heures [53 ,54].

➤ La nature de l'acide

Les acides les plus utilisés sont l'acide perchlorique (HClO_4) et l'acide sulfurique (H_2SO_4). Un milieu acide permet de favoriser la solubilisation du monomère dans l'eau et de limiter les réactions secondaires.

La nature de l'acide a une influence sur le temps de polymérisation, la morphologie, les propriétés physico-chimiques et la masse molaire [55].

➤ La nature de l'oxydant

Une grande variété d'oxydant ont été utilisés avec succès dans la polymérisation de l'aniline et de l'oASA. Par exemple, l'utilisation de (FeCl_3) [56] permet de travailler dans des conditions expérimentales un peu différentes avec une température de polymérisation plus élevée (35°C), ou encore avec un solvant polaire, tel que le méthanol pouvant remplacer l'eau.

I.2.1.2 Synthèse électrochimique

La polymérisation de l'aniline et ses dérivés se fait par l'oxydation anodique qui est peut être réalisée sur différents matériaux: platine, fer, zinc, cuivre, plomb, .etc, à courant constant, à température ambiante. La polyaniline et le poly o-ASA obtenues ainsi sous forme d'un film de polymère déposé sur une électrode. [57].

I.2.2 la polyaniline

En 1834, la PANI été synthétisée pour la première fois par Runge [58]. En 1910, Green et al. ont déterminé l'appellation de la PANI et de ses différents états d'oxydation [59]. En 1985, Mac Diarmid et al ont montré que le sel d'éméraldine de la PANI possède des propriétés conductrices intéressantes [60]. Le nom PANI est donné pour une famille de polymères conducteurs.

La structure générale est montrée dans la figure I.10

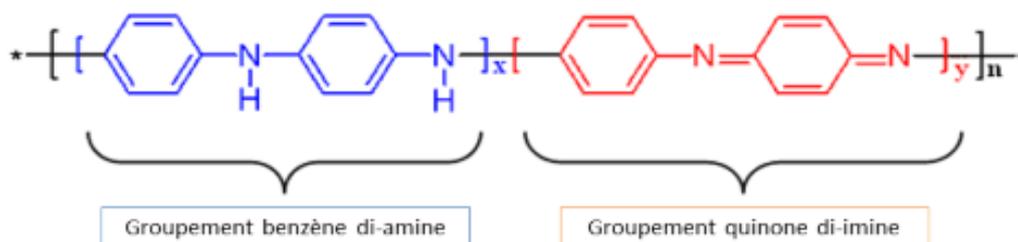


Figure I-10 Formule générale de la polyaniline.

Les trois états principaux sont :

- a- la leucoéméraldine : solide blanc composé d'enchaînement de 100% de motifs à l'état réduit de type benzène diamine. ce solide s'oxyde à l'air
- b- l'éméraldine : un solide bleu constitué de 50% de motifs réduits benzène diamine et 50% de motifs oxydés de type quinone di-imine
- c- la pernigraniline : solide rouge composé d'enchaînement de 100% de motifs oxydés de type quinone di-imine. Ce solide est facilement hydrolysé en milieu acide.

Parmi ces 3 structures, l'éméraldine base est la seule à être stable dans l'air et peut être conservée longtemps sans modification significative de ses propriétés. La PANI est différente des autres polymères conducteurs dans le sens où elle présente non seulement des liaisons π dans le cycle aromatique, mais également en dehors du cycle par interactions avec un atome d'azote. Par ailleurs, pour l'éméraldine base, les interactions sont relativement fortes entre les groupes d'imine et d'amine. Ce phénomène explique la difficulté de la transformation de ce polymère dans la forme basique. Les liaisons conjuguées et d'hydrogène causent non seulement l'insolubilité dans les solvants communs mais aussi l'infusibilité. Malgré tout, la dissolution partielle est possible quand l'interaction entre le solvant et la liaison hydrogène-polymère remplace l'interaction entre les chaînes [61]. Les solvants généralement

utilisés sont le N-Methyl-2-Pyrrolidinone, le morpholine, le tétraméthylurea, le m-cresol et le diaminocyclohexane etc.

I.2.2.1 Mécanisme de polymérisation de la PANI

Le mécanisme de la polymérisation de l'aniline a été étudié par plusieurs auteurs. La première étape de polymérisation est l'oxydation du monomère, afin d'obtenir un cation radicalaire. Figure 1.11:

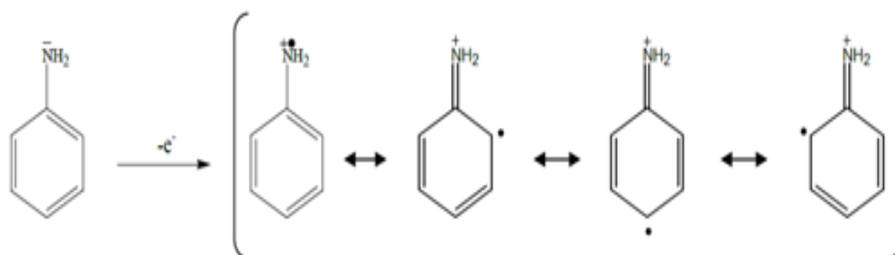


Figure 1.11 – Formation du cation radical de l'aniline [62]

Dans la suite, deux mécanismes sont proposés:

- Le couplage du cation radical formé avec une molécule neutre de l'aniline

Figure 1.11.

- Ou le couplage de deux cations radicalaux Figure 1.12.

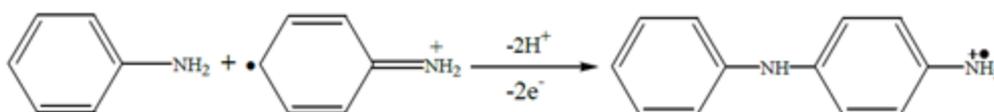


Figure 1.12 – Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline

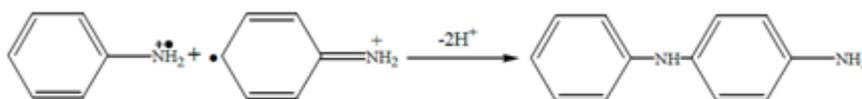


Figure 1.13 – Couplage de deux cations radicalaux [63].

Le deuxième mécanisme est plus largement accepté dans la littérature. Dans l'étape de propagation de la chaîne polymère, le dimère est oxydé en un cation radical, puis et de nouveau couplé avec un cation radical produit par l'oxydation de l'aniline ou peut être couplé avec un autre dimère de type cation radical (Figure 1.14).

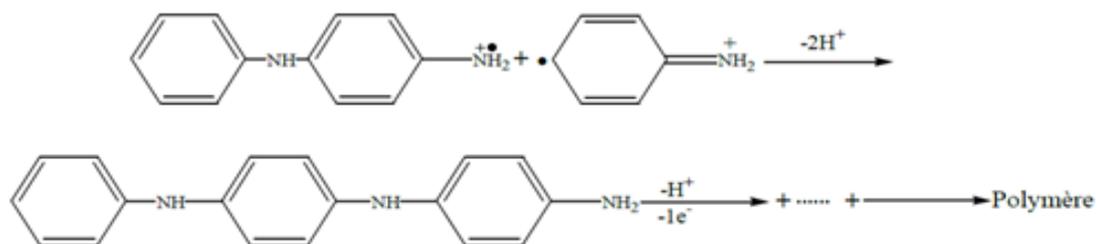


Figure 1.14 – Propagation de la chaîne polymère de polyaniline [63].

I.2.2.2 Solubilité de la polyaniline

La polyaniline est caractérisée par les liaisons hydrogènes qui se forme entre les sites amine de la chaîne adjacente (groupements donneurs) et les sites imines (Groupements accepteurs). De ce fait, il serait inadéquat de parler de paramètre de solubilité du polymère parce qu'en réalité aucun solvant ne peut dissoudre complètement ce composé. En effet, la dissolution du polymère par un solvant implique que chaque molécule est complètement en cerclée par les molécules de solvant (solvatée). Par conséquent, il est légitime de parler de dispersion de polyaniline [64].

La plupart des polymères conducteurs sont insolubles dans leurs états dopés [65]. La PANI est aussi insoluble dans la majorité des solvants organiques communs, ceci est dû d'une part, à la rigidité de ses chaînes et aux interactions interchaînes. Wessling et al en 1999 [66] a montré que la solubilité de la PANI est gouvernée par ses propriétés thermodynamiques, comme son entropie, défavorables à la dissolution. En outre, Gregory et al [67] a attribué la non solubilité de la PANI à la non disponibilité de solvants pouvant dissoudre à la fois la partie hydrophilique du dopant et la partie hydrophobe du polymère. Pourtant, L'EB non métallique montre une solubilité

partielle dans des solvants comme la N-méthyl-2-pyrrolidine (NMP) [68], le diméthylsulfoxyde (DMSO) [69] et le diméthyl-formamide (DMF) [70].

Afin de résoudre et d'améliorer la stabilité de la polyaniline, on synthétisera plusieurs dérivés du polymère portant des substituants flexibles sur la chaîne principale, le dopage par des acides organiques fonctionnalisés ainsi que les acides de lewis et le dopage de type n de la polyaniline. L'incorporation de groupements, tels que les groupements ($-CH_3$), ($-OCH_3$) et ($-SO_3H$) en position 2 et 3 des cycles aromatiques, ainsi que sur les atomes d'azote du polymère, permet de dissoudre la polyaniline dans plusieurs solvants organiques et même dans l'eau [71].

I.2.3 Le poly o-aminosulfanilique acide

La molécule monomère de l'acide 2,4 diaminobenzène sulfonique (*figure I.15*) parmi les dérivés de l'aniline. Il est stable dans conditions ambiantes standards (température ambiante) et incompatible avec les agents oxydants.

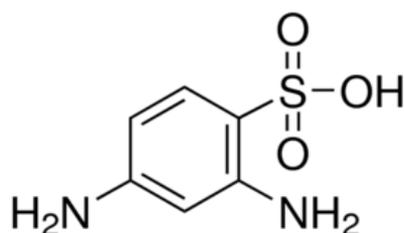


Figure I.15 : formule de l'acide 2,4 diamino-benzène sulfonique

I.2.3.1 Synthèse de l'acide 2,4 diaminobenzène sulfonique

La technique utilisée dans la synthèse de l'acide 2,4 diaminobenzène sulfonique (acide o- Aminosulfanilic) est l'association de bisulfite de sodium avec le 2,4 dinitrochlorobenzène.

I.2.3.2 Propriétés de l'acide 2,4 diaminobenzène sulfonique

Comme tous les produits chimiques le monomère o-aminosulfanilique a été utilisé depuis longtemps à cause de ses propriétés physicochimiques, Comme la solubilité, point de fusion...etc. Nous citerons ci-dessous quelque propriété de ce monomère.

Table 1.3 – *Quelques propriétés physico-chimiques de l'o-ASA*

Propriété physico-chimique	Valeur
Masse molaire	188.21g
T de fusion	260-266 ° C
Point d'ébullition	500 ° C
Densité	1.366

I.2.3.3 Mécanisme de polymérisation de la poly o-aminosulfanilique

Les mécanismes de polymérisation chimique de l'o-ASA se fait par étape :

- La polycondensation, la première étape de la polymérisation est l'oxydation du monomère en cation radical stabilisé par résonance.
- La seconde étape est le couplage d'un cation radical avec deux molécules de monomère (oASA)
- L'étape suivante correspond à la propagation de la chaîne, le trimère est oxydé pour former un cation radical et peut se coupler soit avec le monomère oxydé soit avec le trimère oxydé.

I.2.3.4 Domaines d'application

- Un intermédiaire important de la chimie des spécialités ; il intervient entre autres dans la synthèse des colorants et dans des additifs pour les ciments.
- Intermédiaires dans la préparation de nombreux produits pharmaceutiques.
- Pour la fabrication de produits organiques.
- La sulfonation d'aniline produit de l'acide o-aminosulfanilique qui a un point de fusion élevé inhabituel [72].

I.3 Les nanoparticules

La physique du solide décrit habituellement des matériaux qui ont, dans les trois dimensions de l'espace, un très grand nombre d'atomes, par exemple sur 1 mm^3 , on a en moyenne plusieurs millions d'atomes selon chaque direction. Pour la description du matériau, on peut alors considérer qu'il y a une infinité d'atomes dans toutes les directions, ce qui simplifie grandement les modèles théoriques. Ainsi, on arrive bien à comprendre les matériaux, en particulier ceux cristallisés, puis à prédire leurs propriétés optiques, mécaniques, thermiques, électriques et magnétiques. [73]

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.3.1 Définition des oxydes métalliques

Un métal est un corps simple, doué en général d'un éclat spécial dit métallique. Il est un bon conducteur de la chaleur et de l'électricité à la température ordinaire [74]. Il est malléable et ductile, et il possède deux propriétés chimiques caractéristiques : la formation d'oxydes et d'hydroxydes basique lorsque le métal est au degré d'oxydation +1 ou +2 et la formation de cations simples (hydratés) en solution aqueuse [75]. La plupart des métaux réagissent avec l'oxygène, et tout métal qui réagit au contact du dioxygène (à chaud ou à froid) subit une oxydation pour devenir un oxyde métallique. [76]

Les oxydes ont des propriétés diélectriques, magnétiques et optiques ainsi qu'une activité chimique qui leur donne un rôle déterminant dans des domaines variés, comme la catalyse, le stockage des données, la microélectronique, ou les matériaux nucléaires. La connaissance des propriétés structurales et électroniques des oxydes est un pas très important pour la réalisation de matériaux plus performants et fiables [77].

I.3.2 Les types d'oxyde métallique

I.3.2.1 Oxydes métalliques types *n* et de types *p*

Il existe deux grandes familles d'oxydes métalliques. La première concerne les types *p* (conduction par trous). Ils sont reconnus relativement instables à cause de leur tendance à échanger des oxygènes de leur réseau facilement avec l'air. Pour autant, les types *p* sont utilisés pour certaines applications comme les capteurs d'oxygène à haute température [78, 79].

La seconde famille regroupe les types *n* (conduction par électrons). Ils remplissent la majorité des applications de type capteurs de gaz car ils sont plus stables.

I.3.2.2 Oxydes métalliques simples et complexes

Les oxydes métalliques sont classés en deux grandes catégories : les oxydes métalliques simples sont constitués par un seul métal comme : SnO_2 TiO_2 SiO_2 ... et les oxydes métalliques mixtes sont constitués par deux ou plusieurs métaux comme : BaTiO_3 CaTiO_3 MgSiO_4

I.3.3 Propriétés des oxydes métalliques

La plupart des oxydes métalliques auxquels nous intéressons dans l'équipe (SnO_2 , SiO_2 , ZrO_2 ...) sont des semi-conducteurs à grand gap dont la conductivité est dépendante de la nature du gaz environnant. Cette propriété trouve son origine dans des phénomènes d'adsorption-désorption à la surface des grains d'oxydes. Ces phénomènes sont généralement accompagnés de transferts électroniques entre la molécule adsorbée et le matériau semi-conducteur, modifiant sa conductivité.

Ainsi, la présence d'un gaz réducteur (CO , hydrocarbures, H_2 , vapeurs d'alcool...), va entraîner une augmentation de la conductivité de l'oxyde métallique alors que la présence d'un gaz oxydant (NO_2) se traduira par un comportement inverse. Les phénomènes sont réversibles et peuvent donc être exploités pour la détection de gaz.

Le seuil de détection ainsi que la rapidité et de la reproductibilité de la réponse sont étroitement dépendants du matériau utilisé et tout particulièrement de sa composition, de sa morphologie qui doit être contrôlée à l'échelle nanométrique et de son état de surface.

I.3.4 Application des oxydes métalliques

Les oxydes métalliques ont également des applications liées directement à leurs propriétés. Ces applications sont nombreuses. Elles concernent divers domaines de la technologie, notamment en microélectronique, industrie photovoltaïque, capteurs de gaz, anticorrosion, peintures, biotechnologie, photo catalyse, nanotechnologie. Dans cette dernière, les oxydes métalliques nanostructure représentent un secteur d'activité en constante évolution. Ils ont participés à la miniaturisation des systèmes dans lesquels ils sont intégrés, et nous ne pourrons jamais être en mesure de citer tous ces systèmes [80].

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

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

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

Les oxydes métalliques nanostructures comme tous les nanomatériaux se constituent de nano objets, fibres ou tubes, couches minces ou de constituants structurels [81].

I.4 LA SILICE (SiO₂)

I.4.1 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 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 [82], 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 [83].

I.4.2. 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) [84]. 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.

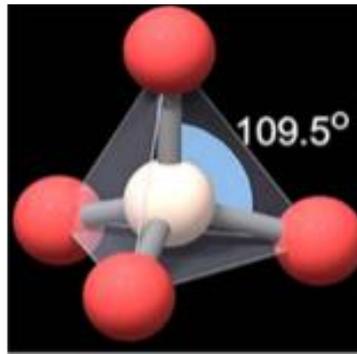


Figure 1.16 : Motif de base de la silice [84]

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.

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-SiO (Θ varie de 110° à 180° , avec une valeur moyenne de 144° pour la silice amorphe [85]).

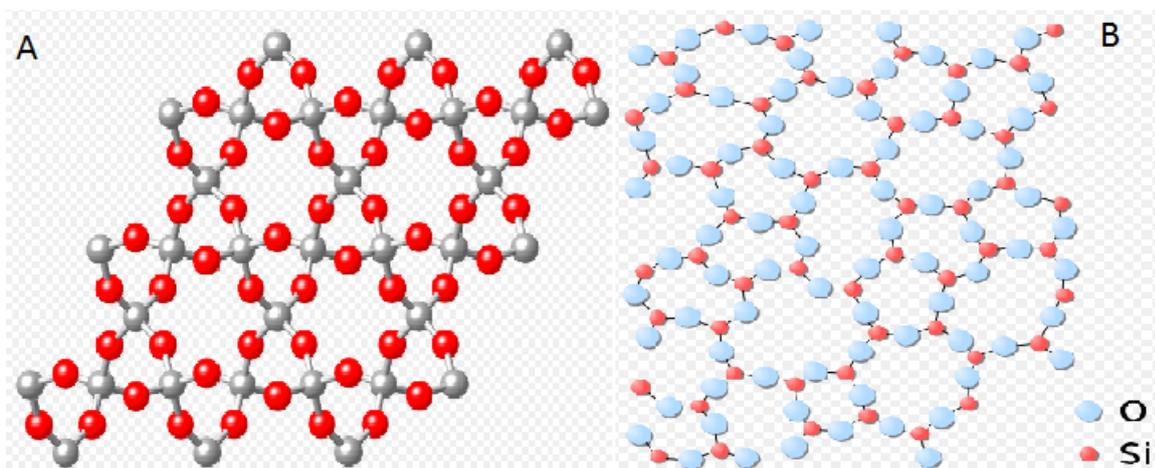


Figure I.17 : Représentation plane du réseau de la silice (a) cristalline et (b) amorphe [85].

I.4.3 Le Quartz

I.4.3.1 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 [86]. Le quartz β cristallise dans l'hémiédrie holoaxe du système hexagonal 622. Il est énantiomorphe et les cristaux sont droits ou gauches. Le quartz β droit a un groupe spatial P6422.

Le quartz α cristallise dans la tétratoédrie holoaxe du système hexagonal 32. Le quartz α droit a pour groupe spatial P3221 (figure I.18-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 [87].

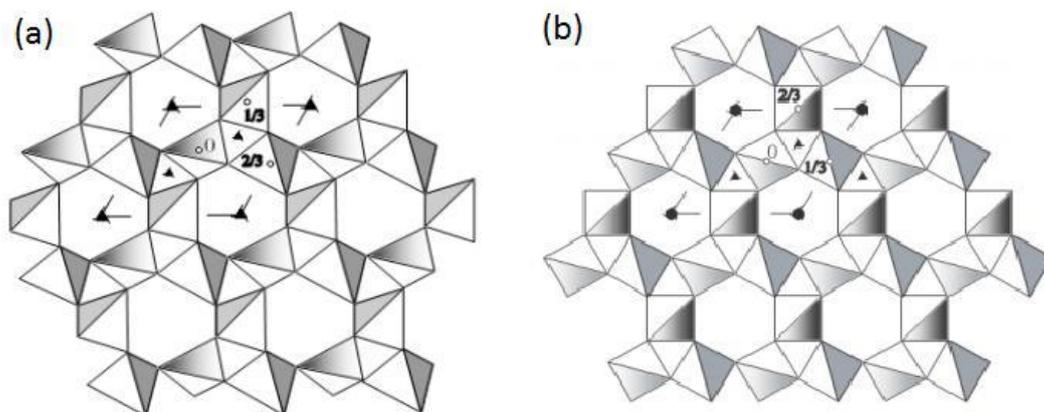


Figure I.18 (a) Quartz α dextrogyre P3221, (b) Quartz β dans le groupe P6422, projection suivant l'axe C

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 [88].

I.4.4 La tridymite

Cette phase comporte beaucoup de polymorphes de basse pression [89]. 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.19-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.19-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).

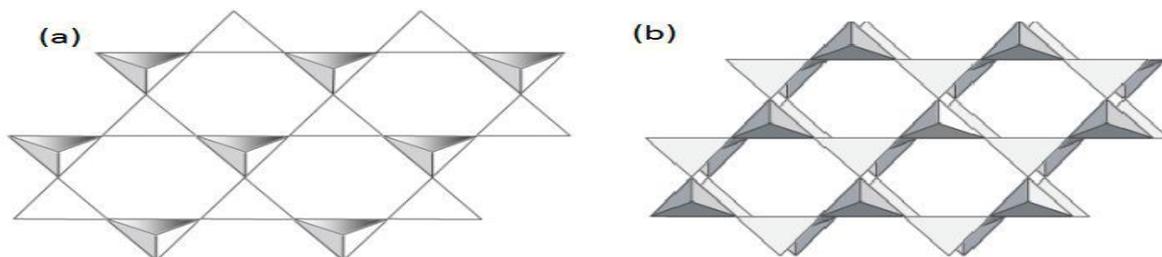


Figure I.19 (a) Feuillet servant de base à la structure de la tridymite, (b) Vue en perspective de la structure de la tridymite, Structure ABAB..., B étant le feuillet miroir de A

I.4.5. 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. Les anneaux de six membres sont de forme di trigonale, Cette configuration est la plus stable, les forces de répulsion étant les plus faibles (figure I.20-a). La cristobalite α est quadratique, elle aussi très

proche de celle la cristobalite β , les anneaux di trigonaux se transformant en anneaux ovales distordus (figure I.20-b). [90].

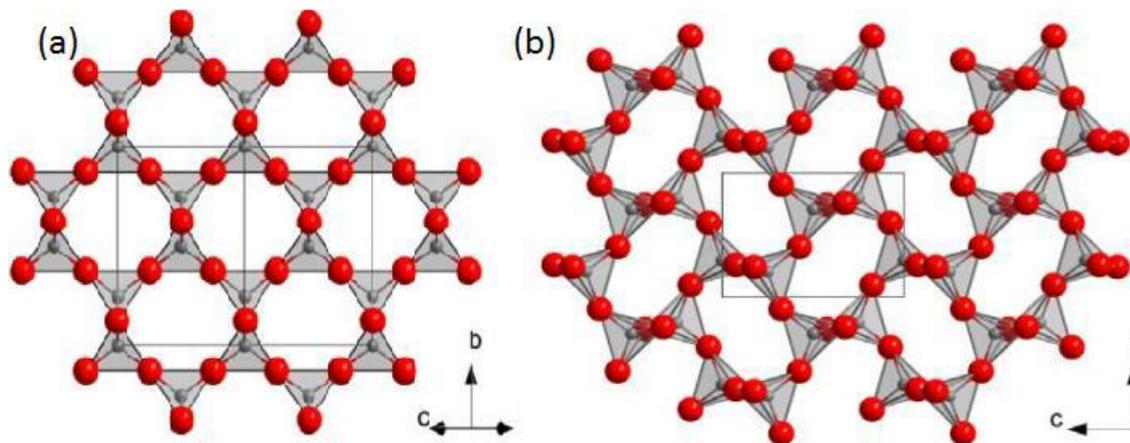


Figure I.20 (a) Structure de la cristobalite β , (b) Structure de la cristobalite α

I.4.6. Propriétés du dioxyde de silicium

I.4.6.1. Les propriétés physiques

➤ La surface spécifique

Pour les diverses formes de silice, la surface spécifique varie de 25 à 1000 m^2g^{-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 40 μm . 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.

La surface spécifique et la porosité sont à prendre en compte pour de larges applications telles que la chromatographie faisant appel aux propriétés d'adsorption, alors que la dureté et la viscosité sont mises en valeur pour des applications où les propriétés mécaniques sont importantes. Du point de vue chimique, la silice présente une haute température de fusion (supérieure à 1500°C) et une réactivité oxydo-réductrice nulle ce qui en fait un matériau très stable. Son potentiel à charge nulle égal à deux s'explique par la présence de silanols à la surface.

Ces groupements permettant la fonctionnalisation chimique par des composés organiques ou inorganiques. Justifient les propriétés d'ionisation et d'hydrophilie de la silice. Ce sont les sites réactifs permettant la fonctionnalisation chimique par des composés organiques ou inorganiques.

I.4.6.2 Les propriétés électriques

La résistivité du quartz a été étudiée par Wenden H.E [91]. 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. 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 [92].

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 SiO₂.

La conductivité thermique du quartz à 0° C est de $27,3 \cdot 10^{-3}$ cal./cm.sec.°C parallèlement à l'axe C et de 16,3 perpendiculairement à cet axe. 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 [93].

I.4.6.3. 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. [94]

I.4.6.4 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 et bien entendu dans les fractures totales ou partielles. La contribution de chacune des trois composantes principales à la chimie globale du quartz peut s'évaluer comme suit: contribution des inclusions solides (contribution des Inclusions fluides) contribution du réseau. En effet, Heynkeetal [95], déclarent que les Variations en éléments traces dans le quartz sont contrôlées par les impuretés et les minéraux observables en microscopie électronique [96].

I.4.7. 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

I.5 LA ZIRCONNE (ZrO₂)

I.5.1 Etat de l'art sur la zirconne

Le dioxyde de zirconium ou l'oxyde de zirconium, couramment appelée zirconne, 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.4 Les Caractéristiques des éléments d'oxygène et de Zirconium

Caractéristiques	Oxygène « O »	Zirconium « Zr »
Masse molaire (g/mol)	15.9994	91,224
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.5.2. Propriétés de ZrO_2

I.5.2.1. Propriétés structurales

En fonction des conditions de température et de pression, la zircone peut adopter plusieurs arrangements cristallins (Figure I-21) [97].

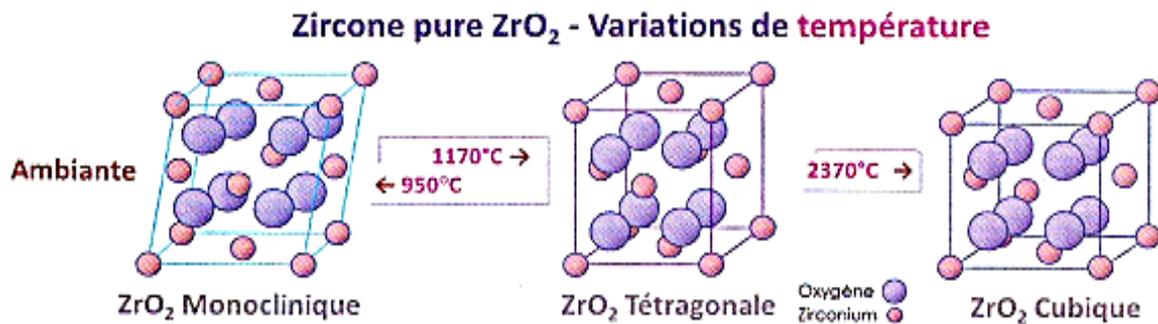
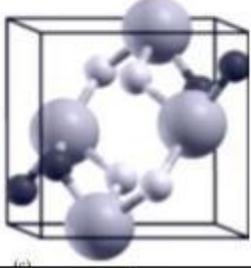
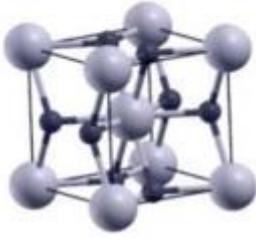
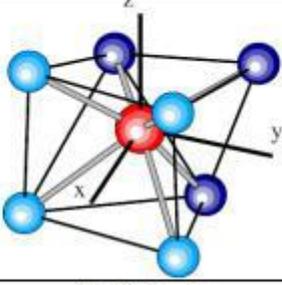
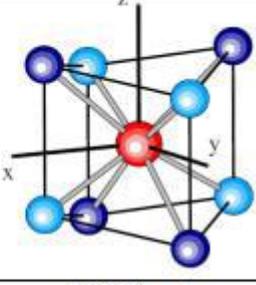
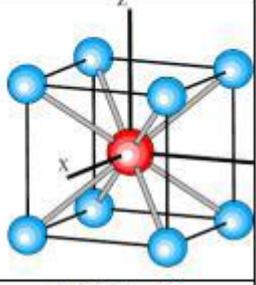


Figure. 1.21 : Structures cristallographiques en fonction de la température pour la zircone pure (ZrO_2) [98]

Les principales caractéristiques cristallographiques des différentes phases de zirconium seront développées dans le Tableau I.5

Tableau I.5 Caractéristiques structurales des variétés allotropiques les plus courantes du dioxyde de zirconium [99]

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 octaèdres [Medvedev]			
Coordinnence	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°

I.5.2.2. Propriétés mécaniques

La détermination des caractéristiques mécaniques de la zircon (ZrO₂) tétragonale et cubique pures est extrêmement difficile à cause des températures très élevées pour de telles mesures. Par conséquent, seule la zircon (ZrO₂) monoclinique a été étudiée de façon complète dans sa forme pure. Les propriétés de la zircon (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 zircon (ZrO₂) de structure monoclinique est autour de 150 - 200 GPa [100,101], alors que celui de la zircon (ZrO₂) tétragonale est plus élevée, 220 GPa (non-dopé, nanocristalline) [102]. Le module d'Young de la zircon (ZrO₂) cubique est compris

entre 171 et 288 GPa [103]. La dureté de la zircon (ZrO₂) est d'environ 9.2 GPa pour les échantillons monocliniques avec une densité > 98 % [104], 11 GPa pour ZrO₂ dopé par yttrium (1,5 mol % yttrium) et d'environ 15 GPa pour un dopage plus important d'yttrium [105].

I.5.2.3. Propriétés thermiques

Le coefficient de dilatation thermique de la zircon (ZrO₂) à différentes directions cristallographiques est à $7,16 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour la phase monoclinique, et à $10,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; pour la phase tétragonale [106]. La valeur du coefficient de dilatation thermique de la zircon (ZrO₂) massive polycristalline tétragonale est $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [107], similaire à des alliages ferreux.

I.5.2.4. Propriétés électrique

Dans le domaine de la micro-électronique, la zircon (ZrO₂) est un matériau qui a une grande largeur de bande (bande gap $E_g > 5 \text{ eV}$) [108]. La zircon (ZrO₂) cubique dopée avec des oxydes tels que CaO et Y₂O₃ est le matériau pour de nombreuses applications à haute température en raison de sa conductivité ionique extrêmement élevée à des hautes températures [109]. La conductivité de ZrO₂ tétragonale et monoclinique dépend de la pression d'oxygène [110], et la zircon (tétragonale et monoclinique) est un conducteur mixte ionique et électronique ; sa conductivité varie en fonction de la température et de la pression d'oxygène. La conductivité de la zircon (ZrO₂) tétragonale a une grande contribution ionique [111] ; La zircon (ZrO₂) 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.5.3. Applications de la zircon (ZrO₂)

A cause ses propriétés remarquables : matériau réfractaire présentant une haute stabilité thermique, bons comportements mécaniques, résistance chimique (sauf aux acides)... La zircon 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 [112].

I.6 Le dioxyde d'étain

I.6.1 Propriétés Physiques de l'oxyde étain (SnO_2)

I.6.1.1. Structure cristallographique d'oxyde d'étain

L'oxyde d'étain cristallise avec une structure tétragonale de type rutil. Les paramètres du réseau cristallin sont les suivants : $a=b= 4.74\text{Å}$ et $c= 3.19\text{Å}$. Ce dernier est constitué de deux atomes d'étain ($R_{\text{Sn}^{4+}} = 0,71\text{ Å}$) placés aux sommets d'un triangle équilatéral et de quatre atomes d'oxygène placés aux sommets d'un octaèdre régulier. La description de l'orientation cristallographique de la maille varie selon le mode d'élaboration de l'oxyde d'étain [113].

I.6.1.2 Structure électronique de bande

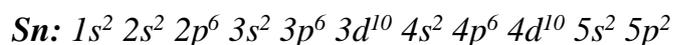
Parmi les oxydes métalliques les plus usuels, l'oxyde d'étain est le plus représentatif des semi-conducteurs à large bande interdite. Les propriétés électriques des films d'oxyde d'étain peuvent être interprétées en considérant le modèle de bandes proposé par Robertson la structure de bande de SnO_2 pur.

La structure de bandes est caractérisée par :

- Une bande de valence (BV) constituée des orbitales moléculaires faisant intervenir majoritairement les orbitales atomiques $2p$ des atomes d'oxygène ($O\ 2p$).

$O: 1s^2 2s^2 2p^4$

- Une bande de conduction (BC) constituée des orbitales moléculaires issues du recouvrement des orbitales atomiques $5s$ et $5p$ des atomes d'étain (Respectivement Sn $5s$, Sn $5p$), avec 90% de caractère s au niveau le plus bas



En raison de son caractère bien spécifique, à savoir une bande très large, les électrons générés dans cette bande peuvent acquérir une forte mobilité. Une large bande interdite (gap directe) de 3,6 eV [114]

I.6.2. Propriétés optiques de l'oxyde d'étain

Les propriétés optiques de l'oxyde d'étain sont fortement liées aux propriétés électriques de l'oxyde et peuvent être interprétées à partir du modèle de bande. L'interaction d'une radiation électromagnétique avec le matériau peut en effet conduire à des transitions électroniques d'états occupés vers des états vides.

I.6.3 Propriétés physico-chimiques

Dans le **tableau I.6**, nous avons représenté les données chimiques essentielles de l'oxyde d'étain [115]

Tableau I. 6: les données chimique essentielles de l'oxyde d'étain

<i>Masse moléculaire</i>	<i>150,70 g.mol⁻¹</i>
<i>Densité spécifique</i>	<i>6,915</i>
<i>Point de Fusion</i>	<i>1630°C</i>
<i>Point d'ébullition</i>	<i>2330°C</i>
<i>Masse volumique</i>	<i>6,915 g.cm⁻³</i>

I.7 Les nanocomposites :

I.7.1 Définition et généralités

Un matériau est dit composite lorsqu'il est constitué d'au moins deux phases et qu'il combine les avantages en termes de propriétés de chacun de ses constituants pris indépendamment tout en minimisant leurs inconvénients [116, 117]. Cette définition très générale permet de regrouper des matériaux aussi différents que le bois, les os, les mélanges non miscibles de polymères. Les composites sont constitués de plusieurs phases chimiquement dissemblables et séparés par une interface clairement définie. Un nanocomposite sera défini comme un composite dont l'une des phases aura au moins une dimension de l'ordre du nanomètre. La notion de nanocomposite est complétée par Sanchez [118] qui définit les matériaux hybrides de la façon suivante: nous appellerons matériaux hybrides tout système organominéral ou biominéral dans lequel une au moins des composantes, organique ou inorganique, se situe dans un domaine de taille compris entre le dixième de nanomètre et la dizaine de nanomètres. Ces diverses composantes peuvent être des molécules, des oligomères ou des polymères, des agrégats, voire des particules. Ces matériaux sont donc des nanocomposites, voire des composites à l'échelle moléculaire. Ces hybrides peuvent être classés selon plusieurs critères: ainsi selon la composition chimique, Sanchez distingue les matériaux organiques ou minéraux dopés, comportant une composante majoritaire, des systèmes hybrides organiques-inorganiques où les fractions massiques des différents composants sont du même ordre de grandeur. On peut aussi les classer selon la nature des interactions entre les différents constituants, il propose deux grandes classes:

- La classe I correspond à des systèmes où les interactions entre les constituants sont faibles, de type Van der Waals, liaison hydrogène ou électrostatique.
- La classe II correspond à des systèmes où les constituants organiques et minéraux sont liés chimiquement par des liaisons covalentes ou iono-covalentes. [119].

I.7.2 Du composite au nanocomposite

I.7.2.1 Définition des composites

Tout matériau hétérogène pourrait être qualifié de matériau composite [120]. Néanmoins, on donne généralement une définition plus restrictive. Un composite est un matériau constitué de deux phases (ou plus) non miscibles ayant des propriétés et des rôles différents. L'une continue est appelée matrice et l'autre, discontinue appelée renfort (Figure I-22). 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. 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.

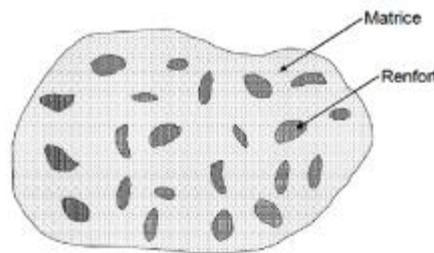


Figure 1.22 – Matériau composite

Les propriétés des matériaux composites dépendent de trois facteurs [121] :

- De la nature et des propriétés des constituants de matériaux, 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 [122].

➤ **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 [123].

➤ **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) [124].

I.7.2.2 Classification des renforts

Un nanocomposite est un matériau composite dont le renfort possède au moins une des trois dimensions de l'ordre du nanomètre [125]. On peut les classer de la même manière que les composites, selon la morphologie du renfort qui y est dispersé et plus particulièrement selon le nombre de leur dimension nanométrique. On retrouvera en plus des composites à fibres et à particules, un nouveau type de composite dit à renforts lamellaires.

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 1.23).

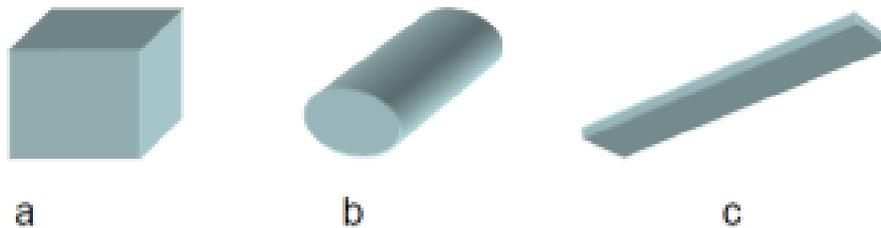


Figure 1.23 – Représentation schématique des différents renforts.
(a) nanoparticule; (b) nanofibre ; (c) feuillet [126].

I.7.2.2.1 Nanoparticules à trois dimensions nanométriques

Les trois dimensions de la particule sont de l'ordre du nanomètre. Dans cette catégorie on compte par exemple:

- Les agrégats d'atomes
- Les nanoparticules métalliques (or, fer, cobalt, argent, platine)
- Les fullerènes

Le gain de propriétés physiques particulières (optiques, électriques, magnétiques) est recherché lors de l'ajout de ce type de particule.

1.7.2.2 Nanoparticules à deux dimensions nanométriques: nanofibres

Les nanofibres sont des particules dont deux dimensions sont de l'ordre du nanomètre. 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).

1.7.2.3 Nanoparticules à une dimension nanométrique: feuillets

Les feuillets possèdent deux directions privilégiées. La particule possède une dimension de l'ordre du nanomètre et les deux autres de l'ordre du micromètre. Le facteur de forme est alors défini comme le rapport de la longueur du feuillet sur l'épaisseur. L'arrangement des feuillets et leur orientation vont engendrer les propriétés souhaitées. Cette famille de particules est issue de matériaux naturellement feuilletés. Les principaux précurseurs utilisés pour la fabrication de nanocomposites à matrice polymères ont 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 [127].

I.7.3 Méthodes d'élaboration des nanocomposites

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour élaborer des nanocomposites. Elles résultent de la combinaison des différents modes d'introduction de chacune des deux phases [128]. Par ces méthodes, on peut obtenir des nanocomposites :

- mélange physique: la phase organique est introduite sous forme de polymère et les renforts sont préformés,
- voie sol-gel: les phases organiques et inorganiques ont mélangées sous forme de monomère polymérisable. La synthèse des deux phases se fait alors simultanément

I.7.3.1. Synthèse chimique

I.7.3.1.1 Polymérisation organique

Polymérisation en émulsion, le milieu réactionnel d'une polymérisation en émulsion [129] est généralement constitué par de l'eau, un ou plusieurs monomères peu solubles dans l'eau, un émulsifiant et un générateur de radicaux (par exemple le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$)). Il se forme alors trois phases:

- H_2O dans laquelle est dissoute une faible quantité de monomère et d'émulsifiant.
- des gouttelettes de monomère, dont la taille est de l'ordre de $1\mu m$,
- des micelles de monomère et d'agent tensioactif dont le diamètre est de l'ordre de 100 \AA .

Le partage du monomère entre ces trois phases est contrôlé par l'équilibre thermodynamique et dépend de nombreuses variables telles que la structure chimique du monomère, sa solubilité dans l'eau et la structure et les propriétés de l'émulsifiant employé. Le générateur de radicaux est soluble dans l'eau exclusivement où il se décompose en radicaux libres. Ceux-ci attaquent le monomère dissous dans l'eau à faible concentration, ce qui forme des oligomères actifs. Dès qu'ils atteignent une certaine taille, ces oligomères deviennent insolubles dans l'eau et précipitent en formant une particule de polymère (nucléation homogène) ou sont captés par une micelle, qui devient active (nucléation micellaire).

La croissance des particules de polymère continue ensuite grâce à la diffusion du monomère. Pour assurer leur stabilisation, les particules de polymère captent l'émulsifiant disponible au détriment des micelles inactives qui disparaissent.

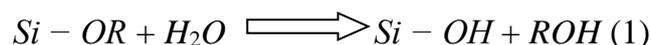
Quand tout l'émulsifiant a été consommé, il n'y a plus formation de nouvelles particules. Elles croissent jusqu'à épuisement des gouttelettes de monomère.

On obtient donc un latex constitué des particules de polymère entourées par l'émulsifiant. On retrouve l'amorceur aux extrémités des chaînes de polymère. Le nombre et la taille des particules peuvent être contrôlés en agissant sur les Concentrations en émulsifiant, en amorceur et les conditions de synthèse [130].

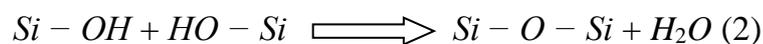
I.7.3.1.2 Polymérisation inorganique: procédé "sol-gel"

La silice, qu'elle soit introduite dans la matrice sous forme de monomère ou de solide préformé, est généralement synthétisée par voie sol-gel (sauf pour les silices fumées) [131]. Cette synthèse se fait à partir d'un précurseur moléculaire inorganique (alcoxysilane $Si(OR)_n$), hydrolysé, puis polymérisé par oxolation (polycondensation avec formation d'eau ou d'alcool):

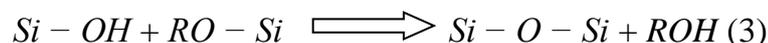
➤ **Hydrolyse :**



➤ **Oxolation:** formation de ponts oxygène par condensation:



Et / ou



La nature de l'alcoxysilane choisi, et plus précisément l'encombrement stérique des groupements alcoxydes, joue un rôle prépondérant sur leur stabilité hydrolytique. Ainsi, le TMOS (tétraméthoxysilane) $Si(OCH_3)_4$ s'hydrolyse plus vite que le TEOS (tétraéthoxysilane) $Si(OC_2H_5)_4$. La texture et la morphologie des silices formées dépendent de l'équilibre entre les mécanismes de croissance (Polymérisation

polycondensation) et d'agrégation (floculation), équilibre conditionné par de nombreux paramètres physico-chimiques tels que la température, le PH ou la force ionique. L'illustration de ceci est donnée sur la figure I-24. Afin d'obtenir la silice colloïdale, on arrête la condensation lorsque les particules colloïdales sont formées, et on stabilise la suspension par l'ajout d'électrolytes.

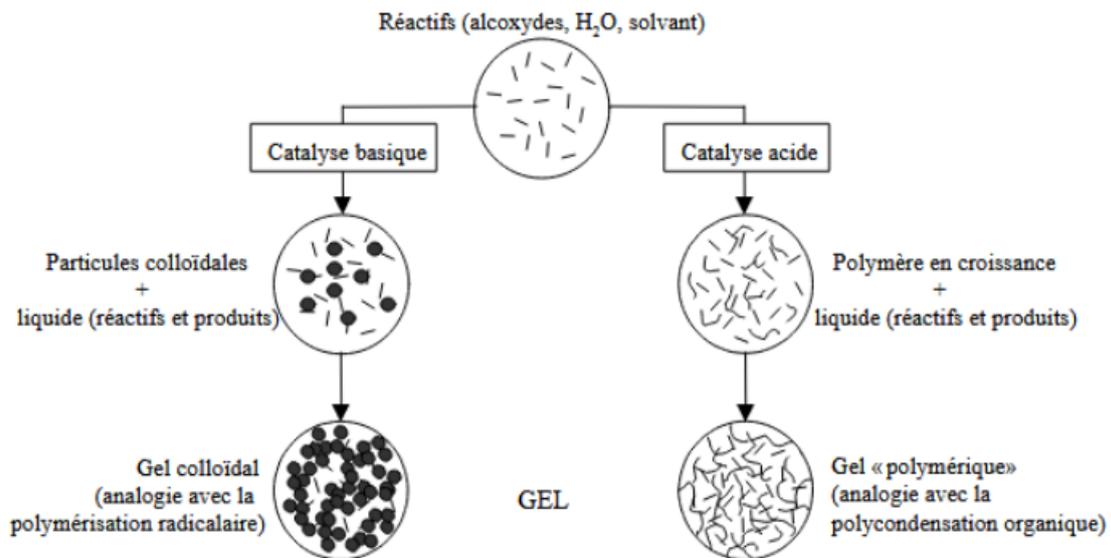


Figure 1.24 – Influence du type de catalyse sur la formation du gel inorganique [131].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J.-C. Dubois and P. Michel, —Poylmères Conducteurs, *Tech. Ing.*, vol. E1860, Jun. 1993.
- [2] M. Armand, *Solid States Ionics*745(1983), 9-10.
- [3] K. D. Kreuer, S. J. Padisson, E. Spohr, *Chem. Rev.*, 104(10) (2004) ,4637-4678.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] LAMEIRI ; 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 Abbas Sétif 2011.
- [7] S.PANOZZO ; Thèse «Etude des propriétés électroniques de nouveaux composés organiques électroluminescents», Université Joseph Fourier – Grenoble 1 ; 2003.
- [8] J.BALLET ; Thèse «Contribution à la réalisation de composants électroniques organiques à base de poly (3-octylthiophene) » ; Université Paul Sabatier ; 2006.
- [9] 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.
- [10] H.PAGES ; Thèse: «Optimisation des propriétés électro-optiques de polymères conducteurs pour des dispositifs électrochromes flexibles a signature infrarouge contrôlable»; Université de Tours; 2001.
- [11] L.PRIESTER ; « Les joints de grains de la théorie à l'ingénierie Éditeur » ; Les Ulis France EDP Sciences. 2006.
- [12] P.M KOGUT & STRALEY ; *J. P. J. Phys. C : Solid State Phys*, 12 :2151, 1979.

- [13] S.-I LEE., Y.SONG, T.W NOH, X.D CHEN, and J.R GAINES. Phys. Rev. B, 34 :6719, 1986
- [14] Chris E. Scott. Over view of Spin Coating.
- [15] S. Etienne et L. David, introduction à la physique des polymères, Dunod, Paris(2002).
- [16] Z. Li,W.Z hang and S.Dong, J. Electroanal. Chem; 317, 109-116 (1991).
- [17] 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.
- [18] J. Cornil, Bredas, J. L « Nature of the optical-transitions in charged oligothiophenes » Advanced Materials7, 295-297, 1995.
- [19] A.CHARBA. Thèse « Synthèse de Poly (3,4-ethylènedioxythiophène) en milieux dispersants organiques » Université Bordeaux-1 ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES- Décembre 2011.
- [20] A. Pron, P. Rannou, « Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors », Progress in polymer science, 27 pp135-190,2002.
- [21] A. J. Attias, —Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques, *J. Tech. Ing.*, vol. E1862, 2002.
- [22] A. J. Heeger, Synth. Metal,125 , 4, 2001.
- [23] H. Jürgen, Electronically Conducting Polymers Topics in Current Chemistry152, 1-47, 1999.
- [24] M. Mastragostino « Application of electroactive polymers (B. Scrosati) », Electrochromic devices, Ed. Chapman et Hall, 223, 1993.
- [25] Q. Pei, G. Zuccarello, M. Ahlshkog, O. Inganäs, Polymer 35, 1347,1994.
- [26] J. L. Bredas, G. B. Street. Acc. Chem. Res.10, 309,1985.

- [27] 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.
- [28] M. Ogasawara, Funahashi K., Demura T., Hagiwara T., Iwata K. Enhancement of electrical-conductivity of polypyrrole by stretching. (1986). *Synthetic Metals* 14, 61-69.
- [29] D. S Maddison, Unsworth J. Optimization of synthesis conditions of polypyrrole from aqueous-solutions. (1989). *Synthetic Metals* 30, 47-55.
- [30] R. Y Qian, Qiu J. J. Electrochemically prepared polypyrroles from aqueous solutions. (1987). *Polymer Journal* 19, 157-172.
- [31] W. B. Liang, Lei J. T., Martin C. R. Effect of synthesis temperature on the structure, doping level and charge-transport properties of polypyrrole. (1992). *Synthetic Metals* 52, 227-239.
- [32] P Voisin. Lithographie de nouvelle génération par nanoimpression assistée par UV : étude et développement de matériaux et procédés pour l'application microélectronique. Thèse de doctorat. Université Joseph Fourier de Grenoble. (2007).
- [33] R Hernandez, Diaz A. F., Waltman R., Bargon J. Surface characteristics of thin films prepared by plasma and electrochemical polymerizations. (1984). *Journal of Physical Chemistry* 88, 3333-3337.
- [34] S. Guillerez., G. Bidan. (1998). *Synthetic Metals* 93, 123-126.
- [35] 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». Thèse de doctorat. Université Mustapha Stambouli de MASCARA. (2017).
- [36] T. Yamamoto., K. Saneshika., A. Yamamoto. (1983). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56 1497-1502.
- [37] J. C. Scott, J. H. Kaufman, P. J. Brock, R. DiPietro, J. Salem, and J. A. Goitia. *J. Appl. Phys* 79, 2745, 1996.
- [38] G. Wang, J. Swensen, D. Moses, and A. J. Heeger, *J. Appl. Phys* 93, 6137, 2003.
- [39] A. G. Manoj and K. S. Narayan, *Opt. Mater* 21, 417, 2002.

- [40] 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.
- [41] F. Hide, M. A. Diaz-Garcia, B. J. Schwartz, and A. J. Heeger. *Acc. Chem. Res* 30, 430, 1997.
- [42] M. D. McGehee and A. J. Heeger. *Adv. Mater* 12, 1655, 2000.
- [43] R. Koner et M. Diarmid, *Des plastiques conducteurs, Pour la science* ; 56, 1988.
- [44] V. Patapov et Tatarinttchik, *Chimie organique*, ed. Mir, Moscou ; (1976).
- [45] K Anuar, H.N.M. Ekarmul Mahumud, L.M. Yee, and N. Hanipah, *Pacific Journal of Science and Technology* 7, p 103- 107,2006.
- [46] J.W. Kim, F. Liu, H.J. Choi, S.H. Hong, J. Joo, *Polymer* 44, p 289,2003.
- [47] L Yee, A Kassim and E Mahmu d, Atan Mohd Sharif and M Haron, *Analytical Sciences*, 11, p 133- 138, 2007.
- [48] S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie and G. Sab ouraud, *Chem. Soc. Rev* 29, p183-293, 2000.
- [49] S Li, Y Qiu, X Guo, *Journal of Applied Polymer Science*, 114, p 2307,2009.
- [50] Ho. Huong « Study of conducting materials by coupling of electrochemical impedance spectroscopy, gravimetry and contact angle » Pham Ngoc Thach University of Medicine 2012.
- [51] 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).
- [52] P.Rapta, A.Vargovâ, J.Polovkovâ, A.Gatial, L.Omelka, P.Majzlik, M.Breza, *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94, 1457.
- [53] T.Michinobu, H.Kumazawa, E.Otsuki, H.Usui, K.Shigehara, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 47, 15(2009),3880.
- [54] N. El Kamchi, *Synthèse et propriétés électroniques de nanocomposites 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*, thèse de doctorat, Université Lille 1 science et technologie (2012).

- [55] T. F Otero, "Artificial Muscles, Electrodisolution and Redox Processes in Conducting Polymers.", in *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol. 4, p. 517, H.S. Nalwa (Ed.); John Wiley & Sons, 1997.
- [56] E.M. Genies, M. Lapkowski, C. Tsintavis, *New J.Chem.*, 12(1988),181.
- [57] A.G. Green, A. E. Woodhead, *J.Chem. Soc. Trans.*, 97(1910), 2388.
- [58] A. G. Mac diarmid, J.C.Chiang, M. Halpern, W.S. Huang, S.L. Mu, L.D. Nana xakkara, S.W.Wu, S.I. Yaniger, *Polyaniline: Inter conversion of Metallic and Insulating Forms Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 121(1985) ,173
180.
- [59] I. K.Bajer, A.Pron, J.Abramowicz, C.Jeandey, J.L.Oddou, and J.W. Sobczak, *Lewis Acid Doped Polyaniline: Preparation and Spectroscopic Characterization Chem. Mater.*, 11(3) (1999),552556.
- [60] H. L et heby. *On the Physiological Properties of Nitrobenzole and Aniline. Proceeding of the Royal Society of London*, 12(1862), 550-559.
- [61] H. Brinis, *Synthèse et caractérisation d'un inhibiteur pour la protection des conduits en acier au carbone contre la corrosion: Application aux circuits de refroidissement*, Thèse de doctorat, Université de ANNABA (2014).
- [62] K. Aoki; J.Chen; Q.Ke ; S.P.Armes; D.P. Rand all, *Langmuir*, 19(2003), 5511-5516.
- [63] B. Wessling, *Synthetic Metals*, 102(1999),1396.
- [64] R. V.Gregory In *handbook of Conducting Polymers Sulfonique*
- [65] M. Angelo poulos; A.Ray; A.G. Mac diarmid; A.J. Epstein. *Synthetic Metals*, 21 (1987), 21.
- [66] M. Inoue; R.E. Navarro; M.B. Inoue, *Synthetic Metals*, 30 (1989), 199.
- [67] D.M.Mohilner; R.N. Adams; W.J. Argersinger, *Journal of the Americain Chemical Society*, 84 (1962), 3618-3622.
- [68] A. Airoudj, *Etude de guides d'onde polymère fluorés par voie plasma et développement de nouveaux capteurs photoniques à base de polyanilie*, Thèse de doctorat, Université de MAINE(2007).

- [69] K.Yano; Usuki, A.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O.; Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid. *J. Polym. Sci. Part A: Pol. Chem.* ; vol. 31, p. 2493-2498, 1993.
- [70] K. Yano; Usuki, A.; Okada, A.; Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid Films; *J. Polym. Sci. Part A: Pol. Chem.* ; vol. 35, p. 2289-2294, 1997.
- [71] D. OUIS , Nanocomposites hybrides à base de nanoparticules inorganiques greffées de polymère conducteur à base de l'aniline et de la *p*-benzoquinone : Élaboration, caractérisation et comportement électrochimique. Thèse de doctorat, Université de Mascara (2020).
- [72] I. Toumi, Synthèse et caractérisation des nanocomposites conducteurs à base d'isomères de l'acide aminobenzènesulfonique et l'aniline avec différents matériaux, Thèse de doctorat, Université de Mascara (2015).
- [73] Hay, J.N and Shaw, S.J. "A review of Nanocomposites 2000"
- [74] D.Clément, Raymonde Duval, Dictionnaire de la chimie et de ses applications, Technique et documentation, (1978).
- [75] A. Shriver Atkins, Trad André Pousse et J. Fisher, Chimie inorganique, université Deboeck, 1993.
- [76] G.Korotcenkov, Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our Choice, *Materials Science and Engineering, Journal Article B*: 1, (2007).
- [77] P.T.Moseley BCT: Solid states gas sensors. Book. (1987).
- [78] N. Comisso, S. Daolio, G. Mengoli, R. Salmaso, S. Zecchin, G. Zotti, J. *Electroanal. Chem.*, 29, E349, (1988).
- [79] A. J. Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques, *Techniques de l'Ingénieur, traité Électronique*, E 1 862, 15, (2012). [78] P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, M. Cassir, Piles à Combustible, *Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie électrique*, D3340, 1–28 (2000).
- [80] C. Pham-Huu, S.Marin, M.J.Ledoux, M.Weibel et al., *Applied Catalysis B4*, (1994), 45-63.
- [81] M. T. Hoffmann, S. M. C. Neiva, M. R. Martins et D. W. Franco, dans *Chemically Modified Surfaces*, H.A. Mottola et J. R. Steinm et Elsevier, 1992, 4.

- [82] J R.L.Mozzi,B.E.Wrren,the structure of vitreous silica ,J.Appl.cryst.,vol.2,p.164, 1969.
- [83] P. J Heaney. « 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.
- [84] R. Williams.phys.Rev.A, Vol.56 (9), p.140, 1965.
- [85] Z.A.Weinberg, W.C. Jonson , M.A. Lampert, Determination of the sign of the carrier Transported across SiO₂ films on Si, Appl.ph ys.Lett. Vol.25(1), p.42.43, 1974.
- [86] F.Cesbron, Lebrun P., Le Cléach J.- M., Deville J.Quartz et autres minéraux de la silice, Minéraux et fossiles, Hors-série n° 11, p100, 2000.
- [87] H.E Wenden. Ionic diffusion and the properties of quartz, I. The direct resistivity, American Mineralogist, vol. 42, p. 859- 888, 1957.
- [88] J. Verhoogen. Ionic diffusion and electrical conductivity in quartz, American Mineralogist, vol. 37, p. 637- 655, 1952.
- [89] R. Guillot. 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
- [90] M. Caroline and all. Journal of Non-Crystalline Solids 279,119-125,2001.
- [91] G.Usnarski Caractères et conditions de gisement de deux quartzs industriels. Clermont, Université de Clermont : p149,1974.
- [92] HONGWE International group LTD, HWANANO MATERIALS, Dioxyde de silicium, application de nanoparticules de silice (SiO₂) et utilisations 07-29-2016.
- [93] K.YAMANI « Modification et activation de surface des nanoparticules par un polymère conducteur à base de composé hétérocycliques aromatiques pour la réalisation de nanocomposites multifonctionnels » thèse de doctorat ; université de MASCARA 2019
- [94] B.J.S. Johnson et A. Stein, Inorg. Chem.40, 801-808, 2001.
- [95] K.M.R. Kallury, W.E. Lee et M. Thomson, Anal. Chem.65, 2459-2467,1993.

- [96] B. Bland, 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.
- [97] J.M. Leger, 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.
- [98] O.Ohtaka, 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.
- [99] R.H French, 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.
- [100] O.Bernard, A.M.Huntz, M.Andrieux, W.Seiler, V.Ji, S.Poissonnet, *Appl. Surf. Sci.* 253, 4626, 2007.
- [101] J.F.Shackelford, R.H. Doremus, *Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing*, New York: Springer-Verlag ,2008.
- [102] A.Bravo-Leon, Y.Morikawa, M.Kawahara, M.J.Mayo, *Acta. Mater.* 50, 4555, 2002
- [103] T.Sakuma, Y.I.Yoshizawa, H.Suto, *J. Mater. Sci.* 20,2399, 1985.
- [104] D.Simeone, G.Baldinozzi, D.Gosset, M.Dutheil, A.Bulou, T.Hansen, *Phys.Rev. B.* 67,064110, 2003.
- [105] J.Park , *Bioceramics*, Springer, New York, 2008.
- [106] 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.
- [107] T.Ngai, W.J.Qi, R.Sharma, J.Fretwell, X.Chen, J.C.Lee, S.Banerjee, *Appl.Phys. Lett.* 76, 502,2000.
- [108] M.Morita, H.Fukumoto, T.Imura, Y.Osaka, M.Ichihara, *J. Appl. Phys.* 58 2407,1985.
- [109] J.D.Comins, P.E.Ngoepe, C.R.A.Catlow, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86 1183,1990.

- [110] R.W.Vest, N.M.Tallan, *Journal. Am. Ceram. Soc.* 48, 472,1965.
- [111] A.Kumar, D.Rajdev, D.L.Dougllass, *Journal. Am. Ceram. Soc.* 55, 439,1972.
- [112] 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.
- [113] C. Tropis, *Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO₂ nanoparticulaire : Application à la détection de CO et CO₂*, Université Toulouse III – Paul Sabatier,(2009).
- [114] S. HAYA « Elaboration des nanostructures de semi-conducteur SnO₂ dopé au Strontium et étude de leurs propriétés structurales,optiques et photocatalytiques ». thèse de doctorat. UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE. 2018
- [115] S. LAGHRIB « Synthèse des films minces de : SnO₂, SnO₂: In par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation » thèse de doctorat UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF (2018)
- [116] Fiche technique U.S. department of health and human services, (1992).
- [117] A. Kelly, *Concise Encyclopedia of Composite Materials*, NewYork,(1994).
- [118] W.D. Callister, *Materials Science and engineering an introduction*, chapter 16, Wiley,(2003).
- [119] C. Sanchez, *Design of organic-inorganic materials synthesise via sol-gel chemistry*, *N.J.Chem.*, 18(1994),1007-1047.
- [120] J. Renard, «Elaboration, microstructure et comportement des matériaux composites à matrice polymère», Hermès Sciences Publications, Cachan, (2005).
- [121] J. M. Ber the lot, «Matériaux composites, comportement et analyse des structures », Edition TEC DOC, Cachan,(1999).
- [122] M. Wautelet et coll., «Les nanotechnologies», Edition Dunod, Paris,(2003).
- [123] B. M.Novak, M.W.El Isworth, C.Verrier, *Nanostructured organic-inorganic hybrid materials synthetized through simultaneous process*, in *Hybrid organic-Inorganic Composites*, J.E.Mark, C.Y-C Lee, P.A. Bianconi, American Chemical Society, 585(1995),86-96.
- [124] A. Guyot, *Synthèse de petites particules polymères sphériques de taille*

contrôlée, Journal de Chimie-Physique, 84(9)(1987),1-9.

[125] M. Chainey, J. Hearn, M.C. Wilkinson, Kinetics of the surfactant-free emulsion polymerization of styrene: application of quantitative theories to the post nucleation stage, Journal of Polymer Science, 25 (1987), 505-518.

[126] P. Espiard, Encapsulation de silices colloïdales par polymérisation en émulsion : latex filmogènes, Thèse de l'Université Claude Bernard, (1992).

[127] Q. Wang, S. Fu, T. Yu, Emulsion polymerization, Progress in Polymer Science, 19 (1994), 703-753.

[128] A. P. Legrand, H. Hommel, A. Tuel, A. Vidal, H. Balard, E. Papirer, P. Levitz, M. Czernichowski, R. Erre, H. Van Damme, O. Barres, A. Burneau, Y. Grillet, Hydroxyles des silices divisées, Advances in Colloid and Interface Science, 33 (1990), 91-330.

[129] J.M. Berthelot, « Matériaux composites, comportement et analyse des structures », Edition TEC & DOC, Cachan, 1999.

[130] J. Vinas « matériaux hybrides polymères-particules de silice : synthèse et caractérisation » Thèse de doctorat, 2008.

[131] Q. Wang, S. Fu, T. Yu, Emulsion polymerization, Progress in Polymer Science, 19 (1994), 703-753.

CHAPITRE II

METHODES & MATERIELS

Introduction

Ce chapitre est consacré aux techniques d'analyse structurale, optique, électrochimique, thermique expérimentales utilisées dans cette thèse, les produits préparés, ainsi que les protocoles de préparation des échantillons que nous présenterons 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 à transformé de Fourier (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 (obtenue par spectroscopie UV-visible)

➤ **Techniques de caractérisation optique** a été étudié par spectroscopie 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 étudié par voltammétrie cyclique.

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 :

<i>Les monomères</i>	- Aniline (aldrich) - o-aminosulfanilique (oASA) (aldrich)
<i>Les supports</i>	- Dioxyde de Zirconium ZrO_2 (Sigma-Aldrich 99%), - Dioxyde de Silicium SiO_2 (Sigma-Aldrich 99%) - Dioxyde d'étain SnO_2 (Sigma-Aldrich 99%)
<i>L'acide utilisé (le dopant)</i>	- L'acide perchlorhydrique $HClO_4$ (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>	- 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). - méthyl sulfinylmethane DMSO

Tableau II.1. Les Produits utilisés

II.2 synthèse des nanocomposites

Les nanocomposites polymères / charges ont été préparés par polymérisation oxydative. Dans un premier temps, les nanoparticules SnO_2 , SiO_2 et ZrO_2 ont été dispersées dans HClO_4 (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 (SnO_2 , SiO_2 ou ZrO_2) devient positive et les ions Cl^- sont adsorbés sur leur surface pour la compensation de charge, formant ainsi les nanoparticules fonctionnalisées par HClO_4 . Après activation, les particules activées par HClO_4 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 (PANI / ou oASA) a été réalisée à température ambiante comme suit. Typiquement, 25 ml de solution de HClO_4 (0.1M) contenant 0,22 mole de monomère avec la variation des quantités de support activé (SnO_2 / ou ZrO_2 / ou SiO_2) de 1%, 3% et 5%. Puis une quantité appropriée de APS dans une solution de HClO_4 a été ajoutée goutte à goutte pour commencer la polymérisation chimique dont le rapport molaire de APS : (PANI / ou oASA) était de 1: 1. La polymérisation a été effectuée sous agitation pendant 24 heures. Les suspensions de nanocomposites (PANI ou oASA) / 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 NH_4OH .

Les matériaux nanocomposites ont été séchés sous vide à 70°C pendant 24 heures pour d'autres caractérisations [2,3].

Tableau II.2 Les volumes des monomères utilisés pour la polymérisation

<i>Le volume d'aniline</i>	<i>0.507mL</i>
<i>La masse de l'o-aminosulfanilique</i>	<i>1.03g</i>

II.3 Techniques d'analyse et de caractérisation utilisées

II.3.1 Techniques de caractérisation structurale

II.3.1.1. Spectrométrie infrarouge à transformé de Fourier FTIR

La spectroscopie infrarouge (IR) est l'un des outils les plus classiques de l'étude des phénomènes d'adsorption des polymères, dans la mesure où le polymère et/ou la surface possèdent des fonctions chimiques qui adsorbent fortement dans le domaine infrarouge et participent aux interactions. Cette technique donne des informations concernant les structures et les conformations, particulièrement l'évaluation des fonctions impliquées dans le phénomène d'adsorption en suivant les déplacements en fréquence de vibration de certains groupements fonctionnels du polymère /ou à la surface. En plus c'est une méthode d'analyse quantitative qui permet l'identification des groupements présents dans une molécule organique par la bande de vibration ou de rotation des liaisons [4].

a. Principe

L'échantillon absorbe une partie du rayonnement polychromatique qui a été envoyé, et l'intensité du faisceau transmis est inférieure à celle du faisceau incident. Une variation du moment dipolaire produite lors de l'interaction du champ électromagnétique du rayonnement avec les charges électriques de la molécule.

Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration de la molécule, l'interaction crée excite la vibration de certaines liaisons et donc l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice [5].

La transition entre deux niveaux vibrationnels de la molécule introduit une fréquence qui dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré. Une bande d'absorption est donc observée sur le spectre à une énergie caractéristique de la liaison et du mouvement de vibration [6].

b. Appareillage

Tout spectromètre FTIR comporte cinq éléments importants (Figure 2.2)

- une source polychromatique dans le moyen IR.
- un interféromètre comprenant les miroirs fixe et mobile.
- le compartiment de mesure de l'échantillon soit en transmission sur un support transparent (KBr, ZnSe, silicium), soit en réflexion sur un support réfléchissant (aluminium, diamant).
- un détecteur photosensible soit pyroélectrique, soit photoélectrique.
- un convertisseur analogique /numérique pour transformer le signal.

Le rayonnement infrarouge provenant de la source A est divisé en deux parties égales par la lame séparatrice B (en fluorure de calcium pour le moyen infrarouge). Une moitié est dirigée vers le miroir fixe C et l'autre moitié vers le miroir mobile D. Après réflexion, les deux demi faisceaux se recombinent au niveau de la lame séparatrice. Selon la distance du miroir mobile et donc la différence de chemin optique par courue entre les deux demi-faisceaux, il va se former des interférences constructives (si la différence est un multiple entier de la longueur d'onde) et des interférences destructives (si la différence est un multiple impair d'un demi de longueur d'onde). La superposition de ces interférences forme des sinusoïdes qui sont regroupées dans un interférogramme. La représentation graphique donne l'intensité

lumineuse en fonction du déplacement du miroir mobile. Ce dernier est converti en un spectre grâce à la transformée de Fourier (TF), qui est un algorithme mathématique. En l'absence de l'échantillon, la TF donne un spectre de référence. En présence d'un échantillon, la source infrarouge, après passage par l'interféromètre, interagit avec l'échantillon et le signal arrivant sur le détecteur est converti en spectre [7].

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

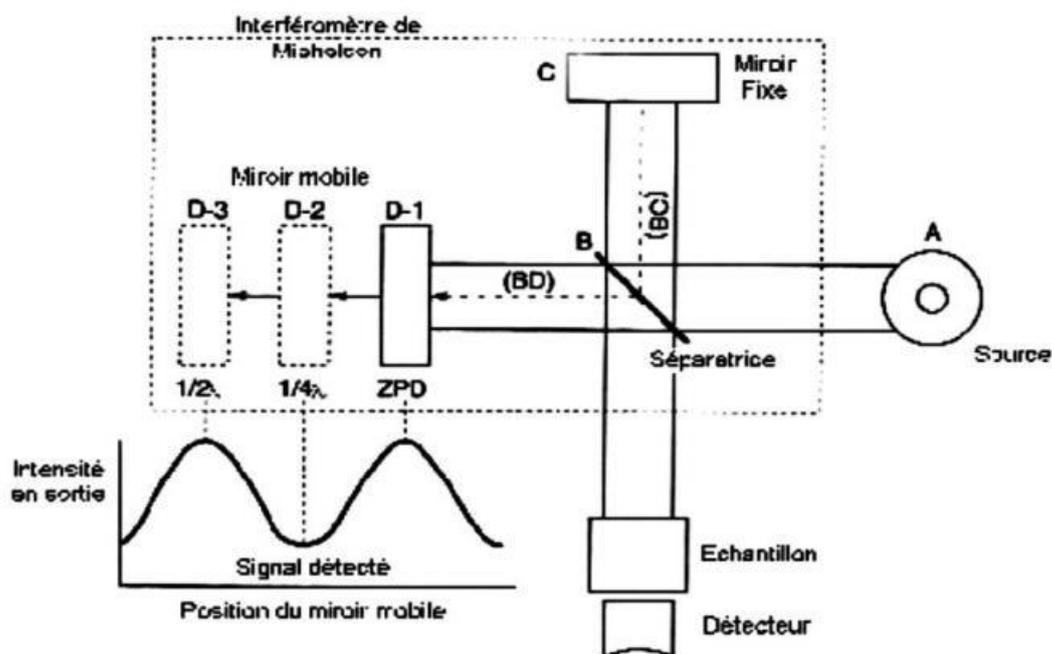


Figure II.1 Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier [7]



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

II.3.1.2 Diffraction des rayons X (DRX)

La découverte des rayons X était un évènement très important qui a bouleversé le sens des progressions scientifique, éventuellement dans le domaine de la cristallographie, car la diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différentes formes cristallines présentes dans un solide. La diffraction des rayons X (DRX) sert à identifier les phases cristallisées, donc la minéralogie des produits et éventuellement à en analyser le degré de cristallinité [8]. Elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux [9, 10].

a. Principe

La diffraction des rayons X consiste à envoyer un rayonnement de longueur d'onde compris entre 0,1 et 10nm, sur un échantillon de poudre solide orienté ou non. Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par les électrons. Dans les solides cristallins ou les objets diffusants sont disposés de façon périodique, ce rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions.

Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg:

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

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 (angle de diffraction)

L'estimation de la distance de cristallinité (d) et la taille de cristal (D) basée sur l'élargissement des pics de rayons X peut être calculée en utilisant respectivement la loi de Bragg et la formule de Debye-Scherrer,

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \sin \theta}$$

Ou :

d: la distance entre deux plans cristallographique

D : la taille de cristallite (nm)

k: le facteur de forme sans dimension (0.9)

λ : la longueur d'onde du rayonnement X (0.154nm)

β : la largeur à la moitié de l'intensité maximale (FWHM) du pic de diffraction (mesurée en radians)

θ : l'angle de Bragg (deg)

Cette relation permet de déterminer les équidistances caractéristiques du réseau de l'objet périodique analysé. L'intensité des raies obtenues et surtout leur forme (largeur

à mi-hauteur) sont influencées par l'extension du domaine de diffusion élastique selon la direction normale au plan considéré. Cette extension est limitée par la présence de défauts, des changements d'orientation, ou la limite physique du cristal [11].

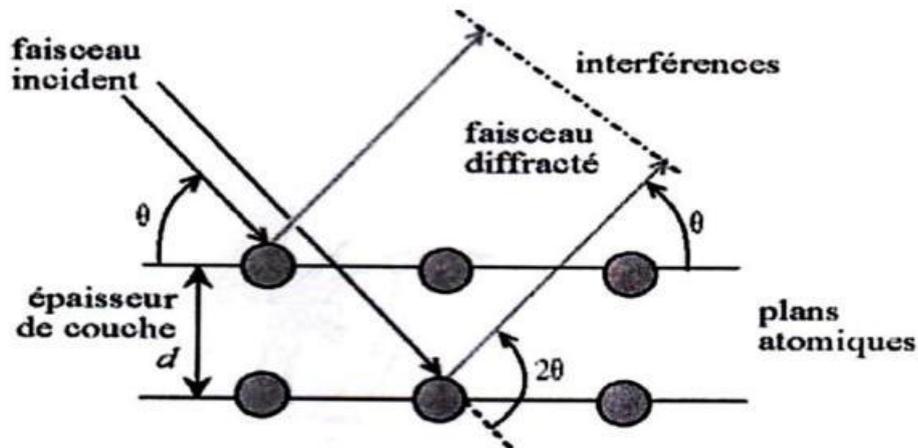


Figure II.3 Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives [11]

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.

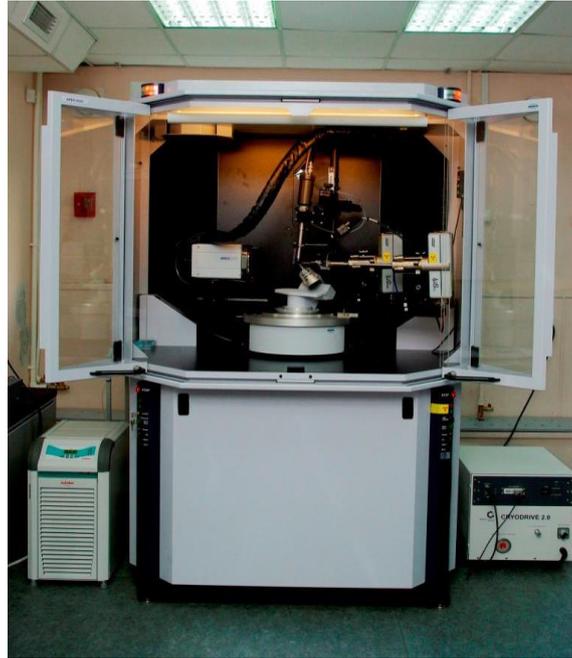


Figure II.5 L'équipement Bruker CCD-

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 et ainsi l'élaboration d'un spectre global.

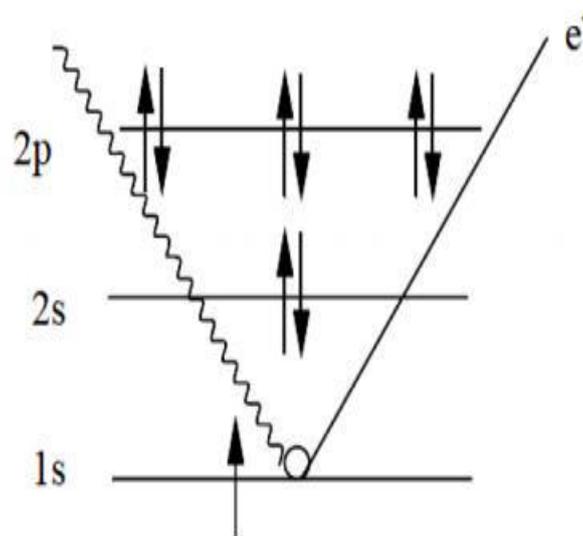


Figure II.6 Schéma de principe de l'XPS [12].

Les mesures de XPS ont été réalisées sur un spectromètre d'électrons VGMicrotech 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 [13].

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

II.3.1.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage renseigne sur la morphologie de surface des échantillons. Elle permet d'obtenir des images de surface des matériaux solides à l'échelle micro et nanométrique. Dans le domaine des nanocomposites, cette technique peut nous renseigner sur l'état de dispersion, la taille des nanoparticules ou encore la distribution des charges dans une matrice. [14]

Les photos MEB ont été obtenues avec un appareil de type Zeiss SUPRA VP-500 à une tension d'accélération de 3 kV équipé d'une caméra infrarouge, un micro injecteur et un micromanipulateur.

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 [15], 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 [16].

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 [17]

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.6).

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.

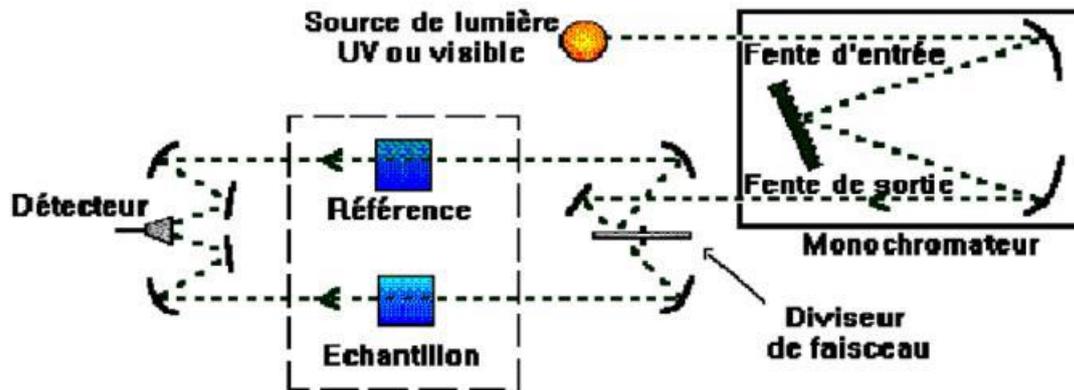


Figure II.7 Schéma de principe d'un spectromètre d'absorption UV- visible double faisceau

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.8 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. Les résultats peuvent aussi être représentés sous forme de courbe

thermogravimétrie 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. [18]

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 thermogravimétrie (ATG) a été réalisée avec un analyseur thermogravimétrie du Pont.

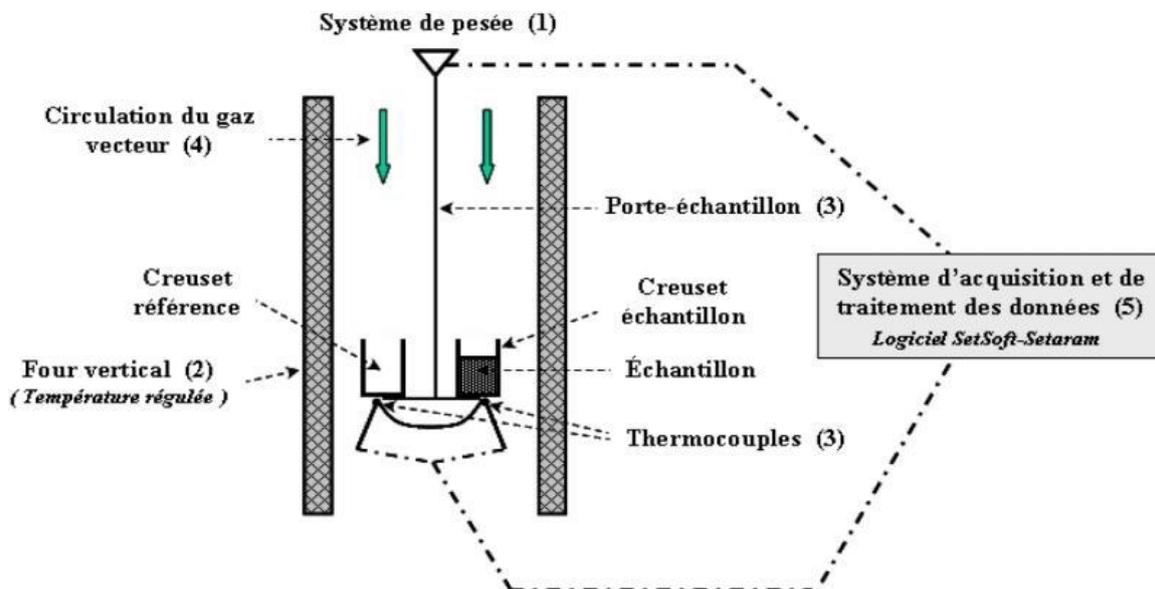


Figure II.9 Schéma de principe d'ATG [18]

L'analyse thermogravimétrie 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 [19].

II.3.4.1 La voltamétrie cyclique (V.C)

La voltamérométrie à balayage linéaire en tension est une méthode électrique d'étude dynamique des systèmes électrochimiques. Dans ce type de méthode, on impose à l'électrode une tension et on étudie l'évolution temporelle du courant qui la traverse [20]. Son utilisation la plus fréquente consiste à effectuer deux balayages linéaires, le premier dit "aller" et le second dit "retour" en sens inverse de façon à revenir au potentiel de départ après avoir donc effectué un cycle. Dans ce cas, on dénomme la méthode "Voltamétrie cyclique", qui est sa appellation standard.

Pour la caractérisation, 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.

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 [19]. 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 fonctionnalisés avec HClO_4 et les nanocomposites synthétisés ont été déposés sur le dessus d'une tige de Carbone vitreux [Glassy] (GC) ($d = 3 \text{ mm}$) pour être utiliser 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, $10 \mu\text{L}$ 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 immergé 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 $1,0 \text{ V}$ [21].

Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltamogramme sont données sur la figure II.10

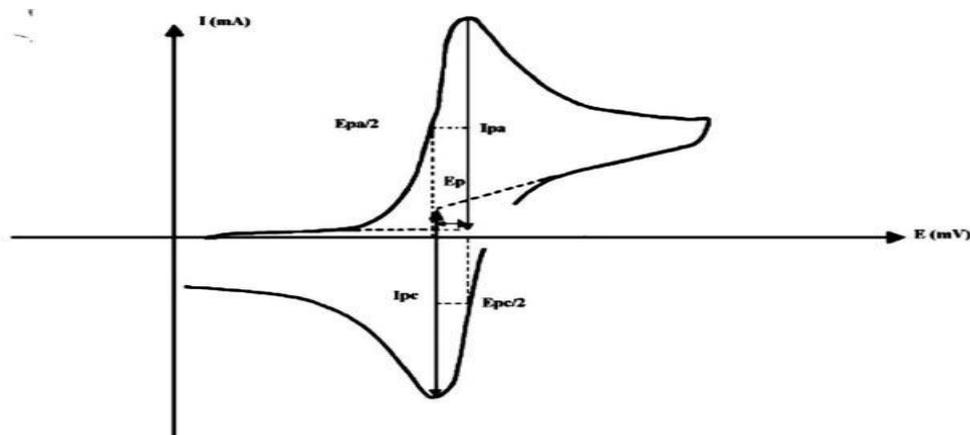


Figure II.10 Allure générale de la courbe voltamétrique et ses grandeurs caractéristiques. [21]

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}

II.4.5. Solubilité

La solubilité des produits est évaluée en ajoutant 50 mg d'échantillon à 5 ml de solvant (N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), sulfoxyde de diméthyle (DMSO)). Après 1h d'agitation ultrasonique à température ambiante, on déduit la solubilité des différents échantillons dans le solvant.

II.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les principales caractéristiques des matériaux de base utilisés, ainsi que la préparation et produits utilisés pour élaborer des échantillons nanocomposites.

En sus, les conditions de mise en œuvre des échantillons nanocomposites sont décrites en détail, ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées dans cette étude avec les conditions de chaque test.

REFERENCES 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] L. B. VALDES, *Proc. IRE* 42 420, 1954.
- [7] M. Essendoubi, Identification et typage par (micro)spectroscopie IRTF des levures du genre *Candida* d'origine clinique. Thèse de doctorat. Unité de formation et de recherche de pharmacie. Université de Reims Champagne-Ardenne, (2007).
- [8] W. Jeffry, *Method In X-R Crystallography Et Radiographie 2000* PIII.
- [9] « Diffractomètre de rayon X DRX » http://plateforme-chimie.utinam.cnrs.fr/doku.php?id=diffractometre_des_rayons_x_drx.
- [10] S. Lalitha, S.Zh. Karazhanov, P. Ravindran, S. Senthilarasu, R. Sathyamoorthy, J. Janabergenov, *Physica B* 387,227–238, 2007.
- [11] M. D. Shirk and P. A. Molian: *Journal of Laser Applications* 10: 18-28, 1998.
- [12] Centre régionale d'innovation et de traitement CRITT, Analyse Chimique, X ray Photoelectron Spectrometry, 2013.
- [13] A. Dhahri. Synthèse et caractérisation de nanocomposites conducteurs à base de "graphène" et de polysaccharides. *Matériaux*. Thèse de doctorat. Université de Lyon. (2017).

- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] M. Zhou, J. Heinze, J. Phy. Chem, B, 103(1999), 8443.
- [18]. J. BESSON et J. GUITTON ; « Manipulation d'Electrochimie ». Edit. Masson. 1975.
- [19]. P. DELAHAY ; J. Am. Chem. Soc. 75, 1953.
- [20]. R. NICHOLSON, I. SCHAIN ; J. Anal. Chem. 36, 706, 1964.
- [21] L. Baouni., thèse de magister en physiques. Université de Mentouri Constantine, Algérie, 2009.

CHAPITRE III

SYNTHESE & CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES POLY o- AMINOSULFANILIQUE/ZrO₂

Introduction

Le polymère conducteur avec le squelette polyaromatique comprenant le polydiaminobenzène sulfonique (poly o-ASA), 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.

Le dioxyde de zirconium (ZrO₂) est un oxyde de métal de transition importante et trouve de larges applications [7,8]. 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 o-ASA / ZrO₂ jusqu'à présent.

Dans ce chapitre, des nanocomposites polymère / ZrO₂ (poly o-ASA) 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 HClO₄ et en utilisant du o-ASA 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, les propriétés électrochimiques de ces nanocomposites ont été étudiées.

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

Produit	Température °C	Rapport molaire Oxydant : Monomère	Temps de Réaction (H)	dopant	Masse du renfort en poid molaire
o-ASA	15-20	1 :1	24	HClO ₄	1% 3% 5%

III.1. Caractérisation des nanocomposites polymère /ZrO₂

III.1.1 Rendement massique

Les résultats de rendement sont des valeurs compris entre (52.75%- 64.88 %) où Le rendement le plus important correspond au poly o-aminosulfanilique/ZrO₂, 5%. Les rendements totaux de ces synthèses sont présentés dans le tableau III.2.

On remarque que la présence de poly o-aminosulfanilique dans les nanocomposites augmente le rendement.

Tableau III.2 Rendement des réactions pour la synthèse des composites à base (poly o-ASA) avec des masses de 1%, 3%, 5% de ZrO₂

PRODUITS	RENDEMENTS %
Poly o-ASA /ZrO ₂ 1%	52.75%
Poly o-ASA /ZrO ₂ 3%	59.23%
Poly o-ASA /ZrO ₂ 5%	64.88%

III.1.2 Caractérisations par Spectroscopie IR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique puissante utilisée pour caractériser les groupes chimiques des échantillons. Afin de déterminer la présence de polymère sur les nanoparticules ZrO₂ activé par HClO₄, poly o-ASA et le poly o-ASA/ZrO₂.

Les résultats sont présentés dans Figure (III.1), et leurs principaux pics d'absorption sont indiqués dans le tableau (III.3)

Le spectre du ZrO₂ présente de larges bandes centrées à 734, 666 et 565 cm⁻¹, ces bandes ont été attribuées aux fortes vibrations d'étirement de la liaison Zr-O. [7]

De plus, les nanocomposites de poly o-ASA / ZrO₂ présentent d'autres bandes caractéristiques. Celui-ci à 817 cm⁻¹ appartient à la flexion hors du plan de la liaison C-H [8].

Les bandes dont leurs valeurs comprises entre 1118 et 1300 cm⁻¹ sont attribuées à l'étirement C-N de l'amine aromatique secondaire, aussi parmi les principales bandes d'absorption du poly (o-ASA), le pic à 1633cm⁻¹ correspond au mode d'élongation C=N pour l'imine.

Les bandes à 1576 et 1490 cm⁻¹ peut être attribué à la vibration d'élongation C=C du quinoïde /anneau benzénoïde respectivement.

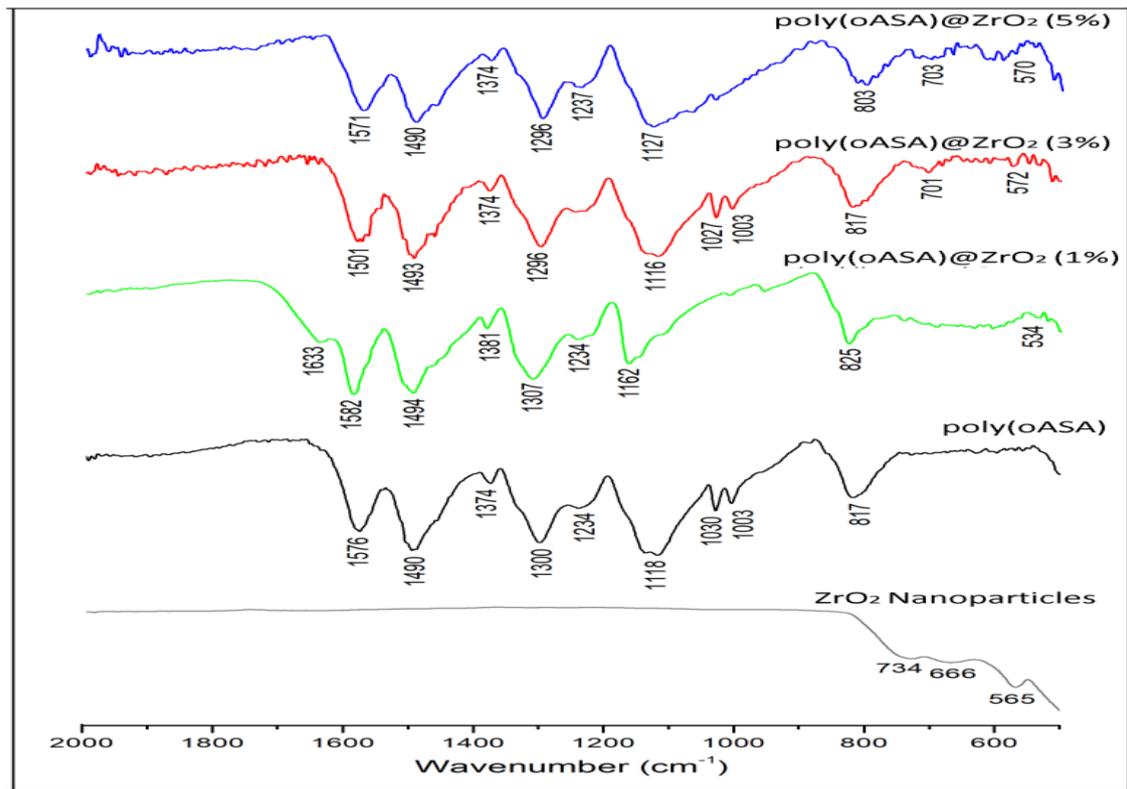


Figure III.1 Spectres d'adsorption FT-IR de Poly o-ASA, de nanocomposites poly o-ASA/ZrO₂ (différents masses) et de leurs nanoparticules de ZrO₂

Ces caractéristiques d'absorption sont généralement attribuées aux élongations C – O et C = O. Cette bande peut indiquer une interaction forte entre les polymères et les nanoparticules de ZrO₂.

De plus, les bandes d'absorption du poly o-ASA typiques correspondent à C=N, C=C (anneau quinoïde/benzénoïde), C-N, C-C et la flexion hors du plan de C-H est clairement visible dans tous les nanocomposites.

Tableau III.3 Pics IR de : ZrO₂ fonctionnalisé par HClO₂, (A) poly o-ASA, (B) poly o-ASA/ZrO₂ 1% (C) poly o-ASA/ZrO₂ 3%, (D) poly o-ASA/ZrO₂ 5%

Bandes d'interpretation	ZrO ₂	A	B	C	D
C-H d'étirement	//	817	825	817	803
Quinoïde	//	1576	1582	1501	1571
Benzénoïde	//	1490	1494	1493	1490
Anneau	//	1300	1307	1296	1296
C-N d'étirement	//	1118	1162	1116	1127
Zr-O-Zr étirement vibration	565	//	534	572	570
Zr-O étirement de ZrO₂ tétragonale	734	//	702	701	703

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 Poly o-ASA, poly o-ASA /ZrO₂ (1%, 3%, 5%) avec la diminution de la teneur en poly o-ASA dans le polymère et, en accord avec XPS (voir les discussions ci-dessous). [9,10].

III.1.3. Analyse par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS)

La composition de surface des nanocomposites synthétisés a été analysée par XPS. La figure III.2 présente les spectres d'étude des nanocomposites Poly o-ASA /ZrO₂ (1%, 3%, 5%) et la composition atomique du carbone (C), de l'azote (N), de l'oxygène (O) et du zirconium (Zr) dans les nanocomposites synthétisés (tableau III.4).

Dans le spectre des nanoparticules de ZrO₂, les pics Zr3s, Zr3p^{1/2}, Zr3p^{3/2}, Zr3d, Zr4p et O1s apparaissent respectivement à 432,97, 329,42, 343,78, 181,29, 30,87 et 526,54 eV [11].

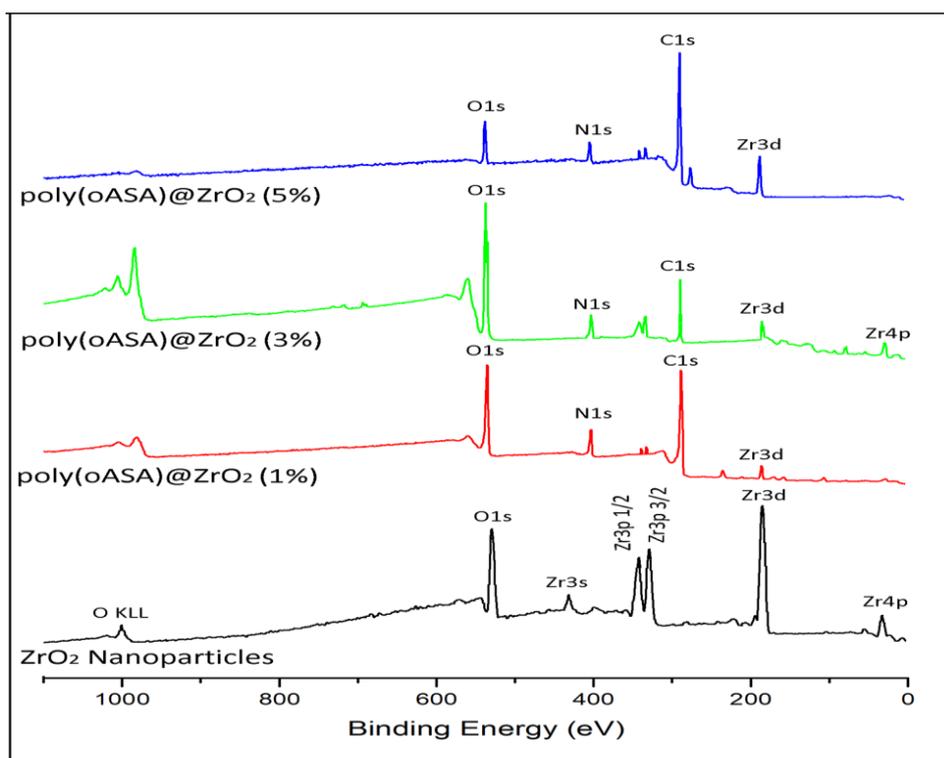


Figure III.2 : spectre de photoélectrons à rayons X haute résolution (XPS)
De ZrO₂ et poly o-ASA/ZrO₂

Tableau III.4 résumé Des valeurs d'énergie de liaison XPS (eV) obtenues pour les nanocomposites: (A) nanoparticules de ZrO₂, (B) poly (oASA) @ ZrO₂ (1%), (C) poly (oASA) @ ZrO₂ (3%) et (D) poly (oASA) @ ZrO₂ (5%) ;

Eléments	Échantillons et énergie contraignante (eV)				Observations
	(A)	(B)	(C)	(D)	
Zr4p	30.87	30.85	30.89	//	Zr-O
Zr3d	181.29	181.31	181.33	181.30	Zr-O
Zr3p ^{1/2}	329.42	329.44	329.43	329.42	Zr-O
Zr3p ^{3/2}	343.78	343.81	343.79	343.77	Zr-O
Zr3s	432.97	//	//	//	Zr-O
C1s	//	284,29	//	284,49	C-C, C=C, C-H
	//	285,64	285,21	285,63	C-N
	//	//	286,04	//	C=N
	//	287,32	287,21	287,1	C=O
N1s	//	399.33	399.92	399.46	Imine =N-
	//	400.67	401.52	401.38	Amine -NH-, -NC-
	//	402.16	403.30	//	-N ⁺ H ⁻ , =N ⁺ -
O1s	529.48	529.57	529.12	529.64	ZrO ₂
	532.19	531.42	532.08	532.17	Hydroxydes
		533.29	533.41	//	Carbonates

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.5.

Le spectre C1s de nanocomposite poly o-ASA/ZrO₂ 1% a été décomposé au moins en quatre contributions communes (tableau III.5):

- ✓ la contribution principale à environ 284,29 eV (36,03%) avec un FWHM (largeur à mi-hauteur) de 1.44 eV peuvent être attribués aux liaisons C – C, C = C et / ou C – H;
- ✓ le second, entre 285,64 eV (21.41%) avec un FWHM de 1.54 eV peut être dû à des espèces C – N neutres, celles correspondant aux carbones liés aux azotes amine et imine neutre (tableau III.4) ;
- ✓ Le troisième : la contribution aux environs de 287,32 eV (4.16%) avec un FWHM de 1.35 eV est attribuée au radical azote cationique ;
- ✓ Alors que le dernier est celle des espèces les plus élevées, les énergies de liaison (autour de 289,05 eV 3.64%) avec un FWHM de 1.92 eV pourraient être liées à la liaison C=O.

Des valeurs d'énergie de liaison de C1s similaire sont rapportées dans la littérature [12, 13]. De plus, la formation de poly (oASA) @ ZrO₂ (3%) confirmée par le spectre C1s présentant à 285,21 eV (18,19% et FWHM est de 1,40 eV), 286,04 eV (10,84% et FWHM est de 1,35 eV) et 287,05 (6,99%) et FWHM est de 1,44 eV) attribué à C – C, C = N et C = O, respectivement. Dans le même temps, l'analyse de l'enquête C1s de poly (oASA) @ ZrO₂ (5%) pose également quatre contributions comme suit: C – C, C = C et CH à 284,49 eV (49,28% avec FWHM 1,41 eV), C –N à 285,63 eV (24,98% et FWHM est de 1,38 eV) et C = O à 287,10 eV (5,74% avec FWHM 1,64 eV) qui correspond à la formation de chaîne PANI.

En outre, le rapport d'intensité C – C / C – N est utile pour étudier l'existence d'une réticulation dans les nanocomposites étudiés en tant que mesure de la réticulation poly (oASA) @ ZrO₂ (3%) a démontré le rapport le plus élevé de 1,79, qui est le degré lié à l'absence de réticulation. En outre, la valeur de réticulation de 1,77 pour poly (oASA) @ ZrO₂ (5%) montre un certain niveau de réticulation important, tandis que le degré de poly (oASA) @ ZrO₂ (1%) de 1,89 explique le rapport commun pour les nanomatériaux hautement réticulés, bien que ce ne sont que des mesures semi-quantitatives.

Les données d'ajustement pour les spectres N1 des échantillons préparés sont présentées sur la figure III.4. La déconvolution de poly (oASA) @ ZrO₂ (1%) et poly (oASA) @ ZrO₂ (3%) conduit à trois constituants principaux (tableau III.2).

Le pic d'énergie de liaison le plus bas qui concerne la structure semblable à l'imine (= N–) peut être utilisé pour évaluer le degré de défauts dans le poly (oASA), car la structure est considérée comme interrompue.

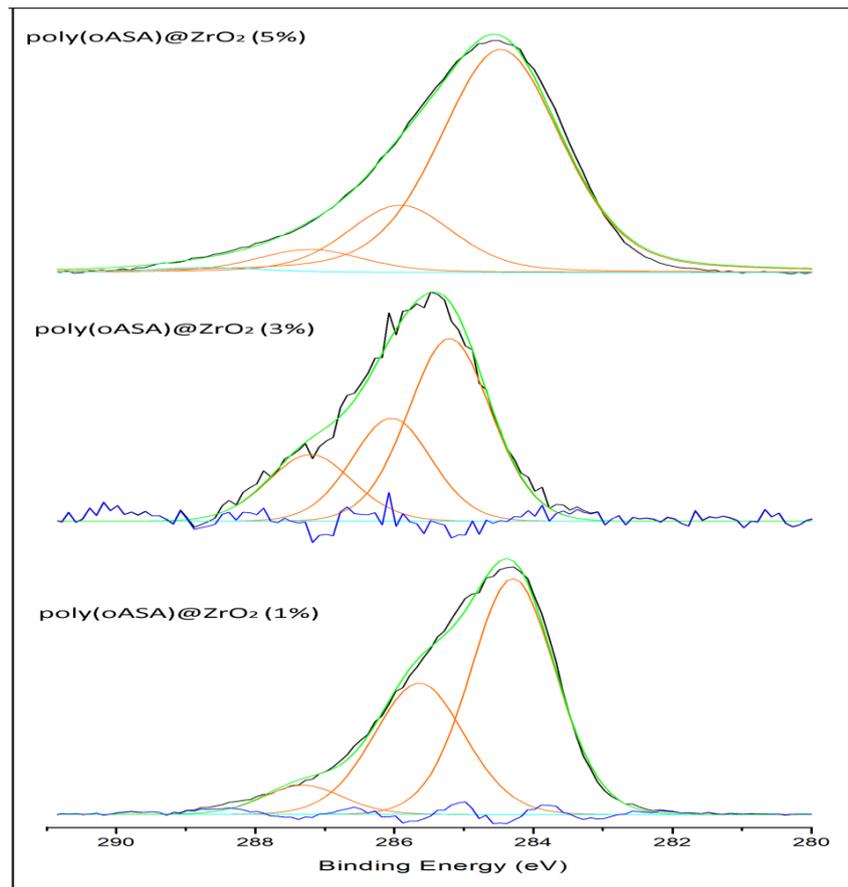


Figure III.3 : Spectre XPS C1s de trois nanocomposites poly (oASA) /ZrO₂ synthétisés

Les électrons sautent sur la chaîne des polymères, la deuxième état d'énergie la plus élevée est due à la structure neutre et semblable à une amine (-NH-) tandis que l'état d'énergie la plus élevée est due aux unités amines protonées (-NH⁺ -) [14].

Le deuxième état d'énergie au contraire, poly (o-ASA)/ZrO₂ (5%) ne mène que deux composants principaux (=N-) et (-NH-). Le niveau de dopage a été calculé à partir du rapport de l'aire du pic d'énergie de la liaison le plus élevé à l'aire totale du pic N1s, et de la densité de défaut à partir du rapport de l'aire du pic d'énergie de la liaison le plus bas à l'aire totale.

Le niveau de dopage de poly (o-ASA) dans le poly (o-ASA)/ZrO₂ 1%) est de 0.64 et le degré de défaut n'est que de 0.11, tandis que le niveau de dopage de poly (o-ASA)/ZrO₂ 3%) est de 0.65 et la densité des défauts peut atteindre 0.24.

Enfin, dans le cas du nanocomposite poly (o-ASA/ZrO₂ 5%), le niveau de dopage et le degré de défauts sont respectivement de 0.46 et 0.35.

Le poly (o-ASA/ZrO₂ 3%) a un degré de dopage plus élevé et une densité de défauts plus faible, ce qui résulte probablement en une capacité plus élevée et un taux de décharge de charge plus rapide. Ainsi, la valeur différente des spectres N1s suggère que ces trois échantillons ont une distribution différente des espèces N1, en d'autres termes, des états de dopage différents.

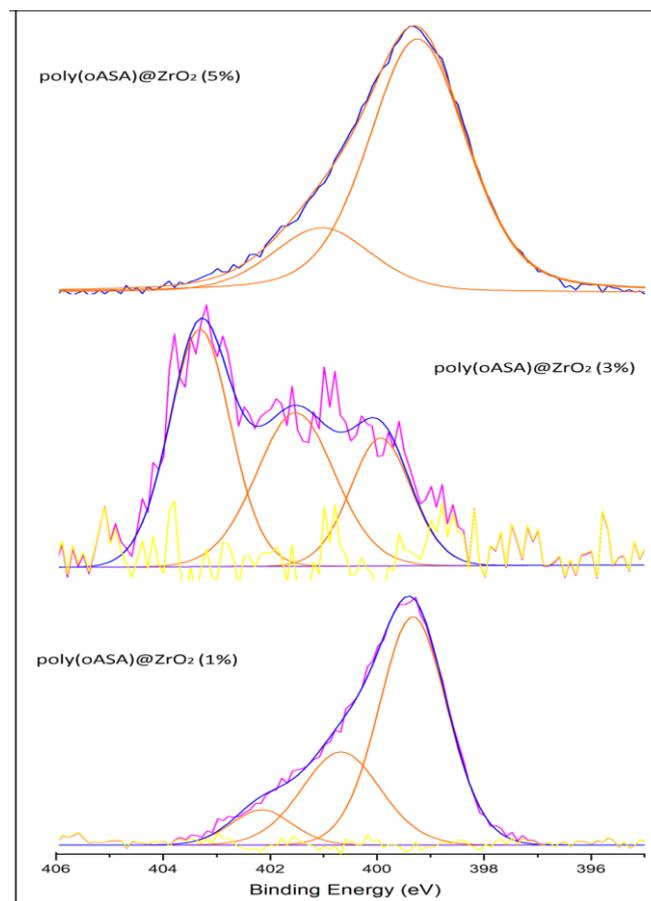


Figure III.4 : le spectre XPS N1s de trois nanocomposites poly (oASA/ZrO₂) synthétisé

III.1.4 caractérisation par spectroscopie UV-Vis

L'absorption UV – Vis des polymères fournit des informations intéressantes sur leur structure électronique et leurs propriétés électriques. Les spectres UV – Vis des composites Poly oASA/ZrO₂ synthétisés avec différentes concentration des nanoparticules ZrO₂ 1%, 3%,5% dispersés dans H₂O sont illustrés à la Figure.III.6.

Pour le poly oASA, le premier pic est à 312nm, lié à la transition π - π^* des anneaux benzénoides, et le second à 605nm est lié aux transitions π -polaron.

De même, poly (oASA)/ZrO₂ (3%) montre deux larges bandes d'absorption caractéristique des pics associés à la transition π - π^* et à la transition n- π^* d'anneau benzénoide et de benzénoide à quinoide, respectivement. (Tableau III.5) [15].

On peut voir aussi que dans le second la longueur d'onde a été décalée vers une valeur plus grande, cela indique que le système conjugué devient plus grand. En outre, il a été constaté que la forme des spectres UV des échantillons poly (oASA)/ZrO₂ (1%) et (5%) sont un peu différent que le poly (oASA) 3%. De là on conclue que les propriétés optique des échantillons dépendent fortement de la composition des nanocomposites [16].

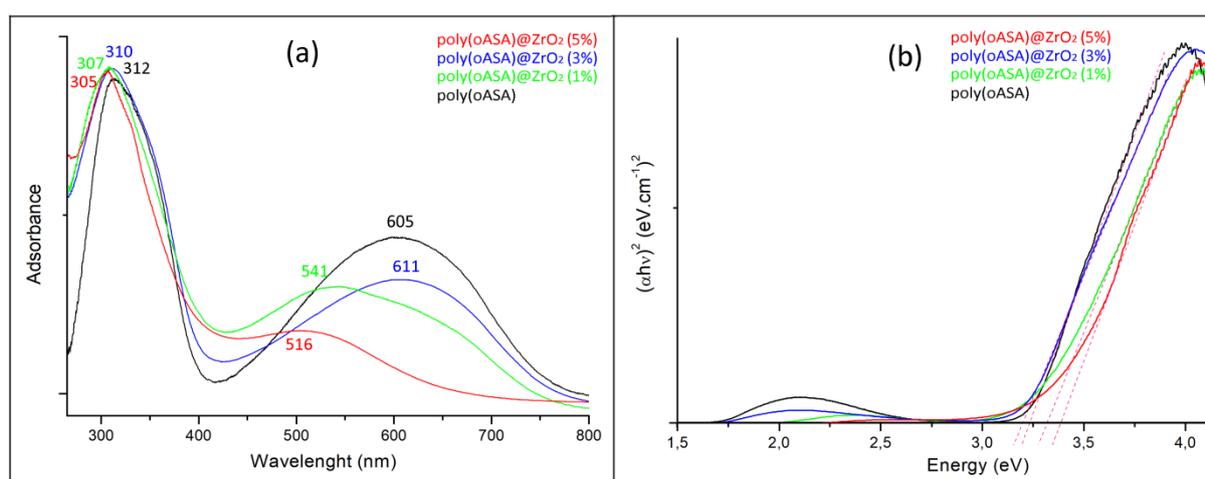


Figure III.5 : spectre UV-Vis de poly (oASA) et poly (oASA)/ZrO₂

La bande interdite optique des échantillons a été déterminée en traçant (A^2) en fonction de ($h\nu$) dans la formule de Tauc [17], les résultats sont résumés dans le tableau III.5

$$A = (h\nu - E_g)^{1/2}$$

Ou

$h\nu$: l'énergie des photons

h : la constante de Planck

E_g : l'énergie de la bande de gap

A : l'absorbance

$$n = 1/2$$

λ_{onset} : la valeur de départ du spectre d'absorption pour la deuxième bande dans la région des grandes longueurs d'onde (nm).

On trace un graphe entre $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de ($h\nu$) (fig III.6b), l'extrapolation de la droite $(\alpha h\nu)^2 = 0$, l'axe donne E_g (ou l'absorbance est réduite près du zéro)

Les énergies de bande interdite de poly (oASA), poly (oASA)/ZrO₂ (1%), poly (oASA)/ZrO₂ (3%) et poly(oASA) /ZrO₂ (5%) ont été calculé à 3.18, 3.29, 3.17 et 3.36 eV respectivement. Par conséquent, les propriétés optiques des échantillons sont définie par l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) et l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO).

Généralement, l'augmentation de la bande interdite est associée à la déstabilisation d'HOMO-LUMO par ZrO₂.

En plus de l'augmentation de l'énergie, les valeurs d'écart des échantillons peuvent être clarifiées en termes de la structure du polymère en raison de la création de certains types de liaisons entre les nanoparticules et le polymère matrice [18].

Table III.5 Propriétés du spectre d'absorption UV-vis (λ_1 , λ_2 et λ_{onset}), énergie de la bande interdite optique (E_g) des nanocomposites poly oASA /ZrO₂

Echantillons	λ_1 / nm	λ_2 / nm	λ_{onset} / nm	E_g / eV
poly(oASA)	312	605	772	3.18
poly(oASA)@ZrO ₂ (1%)	307	541	758	3.29
poly(oASA)@ZrO ₂ (3%)	310	611	768	3.17
poly(oASA)@ZrO ₂ (5%)	305	516	677	3.36

III.1.5 Diffraction des rayons X

La spectroscopie par diffraction des rayons X (XRD) a été utilisée pour identifier les phases cristallines, la présence de la cristallinité et des phases amorphes des échantillons.

La figure III.7 montre les modèles DRX des nanoparticules ZrO₂ et des polymères poly oASA et les nanocomposites poly oASA/ZrO₂ (1%, 3%, 5%).

Les résultats révèlent des pics α - cristallins à 24.02 °, 24.41°, 28.15°, 31.45°, 34.13°, 35.28°, 40.71°, 44.81°, 45.49°, 49.24 °, 50.08°, 50.53°, 54.09° et 55.39° sont en bon accord avec le profil standard de ZrO₂, correspondant au plan cristallins (011), (110), (-111), (111), (002), (200), (-211), (112), (211), (022), (112), (200), (202) et (112), 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 HClO₄.

Dans les trois nanocomposites, les pics caractéristiques du spectre de ZrO₂ sont resté presque les mêmes avec des angles légèrement décalées vers des angles inférieur

en raison de l'interaction entre la chaîne du polymère et le ZrO₂ [19-23], tandis qu'un nouveau pic supplémentaire proche de la valeur 17.50° 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.

Les valeurs calculées à partir de profil de diffraction simulée des nanoparticules ZrO₂ sont collectées dans le tableau

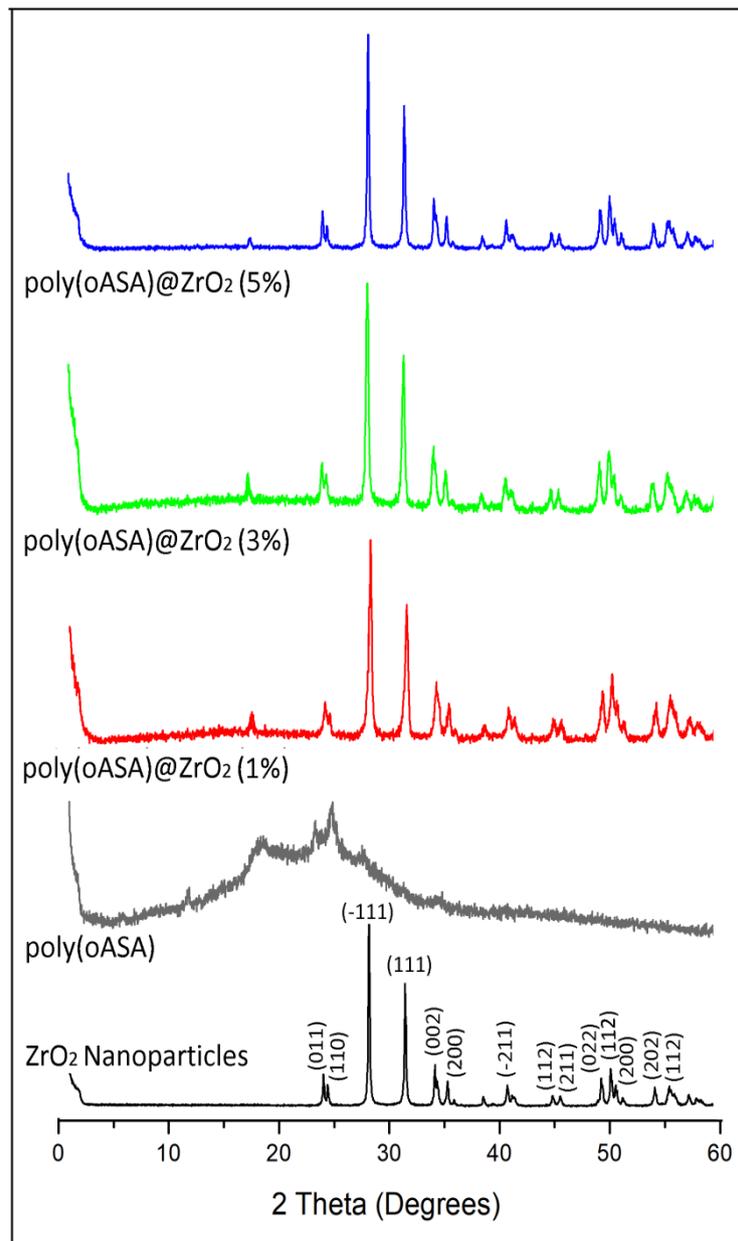


Figure III.6 : Diagrammes de diffraction DRX de nanoparticules de ZrO₂ et des nanocomposites (poly o ASA /ZrO₂)

Table III.6 Les dimensions des cristallites des pics plans (-111 et 111) des nanocomposites polymère-ZrO₂.

Echantillons	Plane peaks	angle de Braggs 2θ	d -spacing \AA	FWHM 2θ	D (nm)
ZrO ₂ nanoparticles	(-111)	28.15	3.16	0.16	86.62
	(111)	31.45	2.84	0.17	81.53
Poly (oASA)@ZrO ₂ (1%)	(-111)	28.30	3.15	0.29	47.79
	(111)	31.59	2.83	0.31	44.71
Poly (oASA)@ZrO ₂ (3%)	(-111)	28.14	3.17	0.27	51.33
	(111)	31.43	2.84	0.29	47.79
Poly (oASA)@ZrO ₂ (5%)	(-111)	28.22	3.16	0.18	77.00
	(111)	31.50	2.83	0.21	66.00

III.1.6 Caractérisation par analyse thermogravimétrique

Les résultats TGA pour les nanoparticules ZrO₂, le polymère poly o-ASA et les nanocomposites poly o-ASA /ZrO₂ avec des différentes masses (1%, 3%, 5%) sont représentés dans la figure III.8

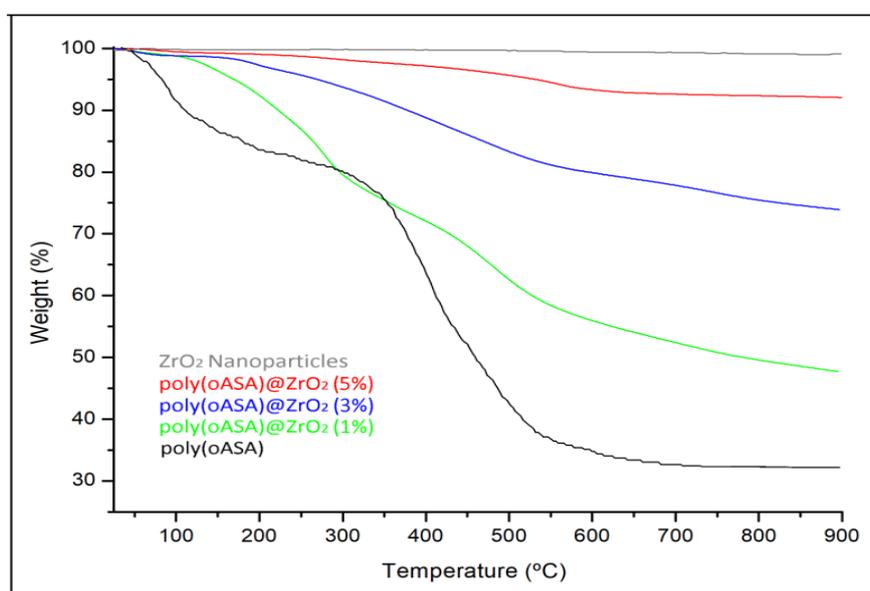


Figure III.7 Analyse thermogravimétrique de : nanoparticules de ZrO₂, polymères purs et ces nanocomposites obtenus sous atmosphère d'azote à une vitesse de chauffe de 10 ° C / min.

La courbe TGA du poly o-ASA présente une perte de poids supérieure à celle des nanocomposites poly o-ASA / ZrO₂, en raison de l'élimination partielle des composants organiques.

La perte de poids initiale ($\approx 15\%$) observée dans le TGA de poly o-ASA est à 160°C qui peut être attribuée à l'évaporation d'eau adsorbée qui se trouve à la surface des matériaux ou du monomère n'ayant pas réagi dans la synthèse des échantillons.

Une phase de perte commence à 270°C et continue jusqu'à 550°C pourrait être attribué à une dégradation thermique de poly o-ASA qui suivi d'un mécanisme de décomposition de chaîne.

Il y a également une perte de poids 65% entre 550 à 900°C ce qui indique la décomposition structurelle du polymère.

Les poly o-ASA/ZrO₂ (1% et 5%) sont plus stable que le poly o-ASA pur. La première étape de perte de masse 6.01% et 1.69% en raison de l'évaporation des molécules d'eau à 160°C .

Le deuxième étage entre 210 et 560°C , la perte de masse est de 13.30% et 4.37% lié à la dégradation de la chaîne du polymère. Le troisième et le dernier étage est la carbonisation des matériaux, qui se produit à une température comprise entre 560 et 900°C ($6,63\%$ et $1,73\%$ de perte de masse). Cette amélioration de la stabilité thermique observée dans les nanocomposites, pourrait être expliquée par le fait que les nanoparticules se sont bien dispersées dans la matrice (poly (oASA) et donc une forte interaction interfaciale entre le polymère et le ZrO₂ a été obtenu.

Une petite perte de masse de ($\sim 0,98\%$) a été observée lors du chauffage des nanoparticules ZrO₂ jusqu'à environ 900°C . cela met en évidence la haute stabilité thermique de ces nanoparticule Et donc ces résultats ont été en bon accord avec ceux obtenus par l'analyse de XP

III.1.7 Morphologie de surface

Vu des images micrographiques SEM des échantillons de poly (o-ASA)/ZrO₂ (1%,3%,5%) Figure III.9. La morphologie de la surface affiche que les nanocomposites possèdent une bonne morphologie compacte et uniforme. Un uniformément de couche bien défini formée à la surface de tous les échantillons, ce qui confirme la bonne dispersion homogène des nanoparticules ZrO₂ dans la matrice poly (o-ASA)

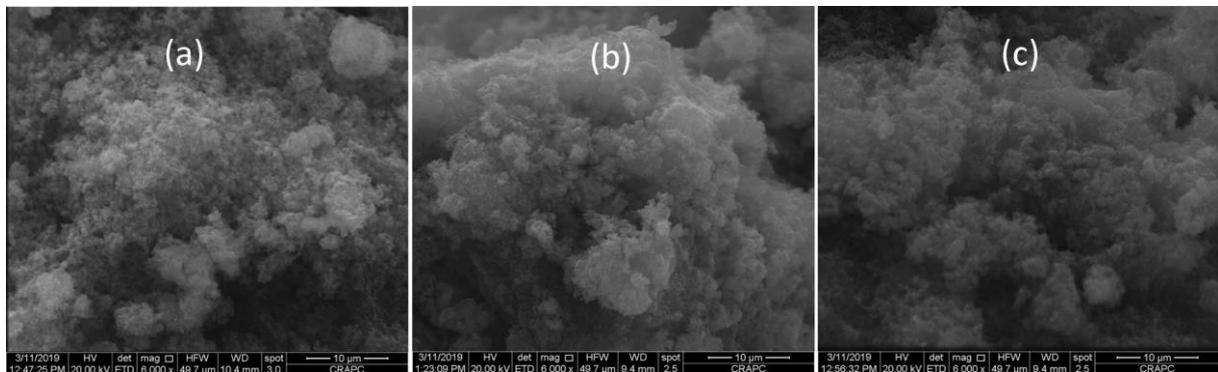


Figure III.8 : SEM des nanocomposites (a) poly(oASA)@ZrO₂ (1%); (b) poly(oASA)@ZrO₂ (3%); (c) poly(oASA)@ZrO₂ (5%)

III.1.8 propriétés électrochimiques

Parmi les techniques d'étude électrochimique, la voltamétrie cyclique (VC) est devenu un outil important et largement appliqué les méthodes électroanalytiques dans de nombreux domaines de la chimie. Il est largement utilisé pour effectuer des recherches de divers phénomènes redox.

La VC a été utilisé pour rechercher l'électroactivité du poly (o-ASA) pur et du nanocomposite poly (o-ASA)/ZrO₂ (1%, 3%, 5%) figure III.10

Le poly (o-ASA) montre des pics redox typiques, le premier pic redox à 542 /394 mV est l'oxydation de la leucoéméraldine en cation radicalaire leucoéméraldine avec une séparation de pic potentiel ((ΔE_p) = 148 mV), alors que le second pic est le cation

radical émeraude et le troisième pic redox apparaissant entre 720/616 mV est la transformation du cation pernigraniline en pernigraniline avec $\Delta E_p = 104$ mV (tableau III.8).

De plus, la VC de poly (oASA)/ZrO₂ (1%) et poly (oASA)/ZrO₂ (5%) des échantillons présentent également les mêmes caractéristiques redox de poly (oASA) pur avec un léger déplacement dans l'E_{pa} et l'E_{pc} des deux pics par rapport au polymère pur (tableau III.7).

Ce déplacement est peut être attribuée à l'interaction du polymère avec les nanoparticules, alors que la différence des courbes CV montre qu'il existe une variation dans la structure de la chaîne.

Le poly (oASA)/ZrO₂ (3%) a deux pics d'oxydation à 502mV et 849mV, et au contraire, en balayage de réduction apparaissent trois pics à 743 mV, 667 mV et 388mV. En général, tous les échantillons de poly (oASA) déposés à ZrO₂ fonctionnalisés par HClO₄ montrent un bon processus d'électroactivité et gardent les propriétés électrochimiques.

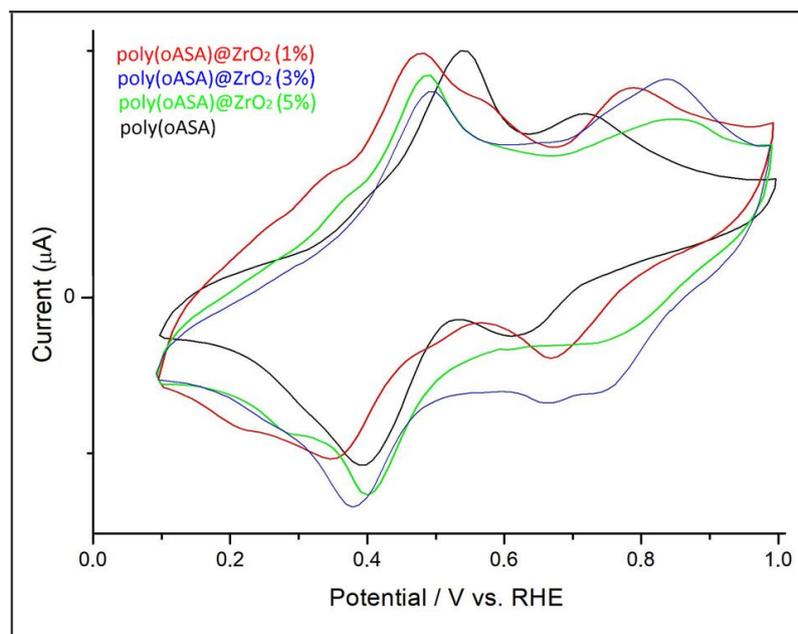


Figure III.9 variation électrochimique des polymères purs et des nanocomposites synthétisés.

Table III.7. les parametres électrochimiques de polymère poly(oASA) et des nanocomposites poly(oASA)@ZrO₂ (1%,3%,5%) dans une solution de HClO₄ (1M).

Electrodes	Paramètres électrochimiques (mV)					
	x_1/y_1	$E_{1/2}$	ΔE_p	x_2/y_2	$E_{1/2}$	ΔE_p
poly(oASA)	542/394	468	148	720/616	668	104
Poly (oASA)/ZrO ₂ (1%)	480/354	417	126	794/672	733	122
Poly (oASA)/ZrO ₂ (3%)	502/388	445	114	849/743	796	106
Poly (oASA)/ZrO ₂ (5%)	496/402	449	94	854/746	800	108

D'ou:

x : pic anodique ;

y : pic cathodique ;

$E_{1/2}$: potential demi-onde ;

ΔE_p : separation potential

III.1.9 Dispersibilité des échantillons

La solubilité des nanocomposites dans des solvants organiques donnés est une fonction importante des matériaux. La figure **suivante** montre l'aspect des différents échantillons dans le diméthylsulfoxyde (DMSO), le diméthylformamide (DMF) et le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP). Comme l'indique la couleur du solvant, le poly oASA pur était généralement bien dispersé dans les trois solvants, tandis que les échantillons poly oASA / ZrO₂ ne présentaient qu'une mauvaise dispersibilité dans les solvants testés.

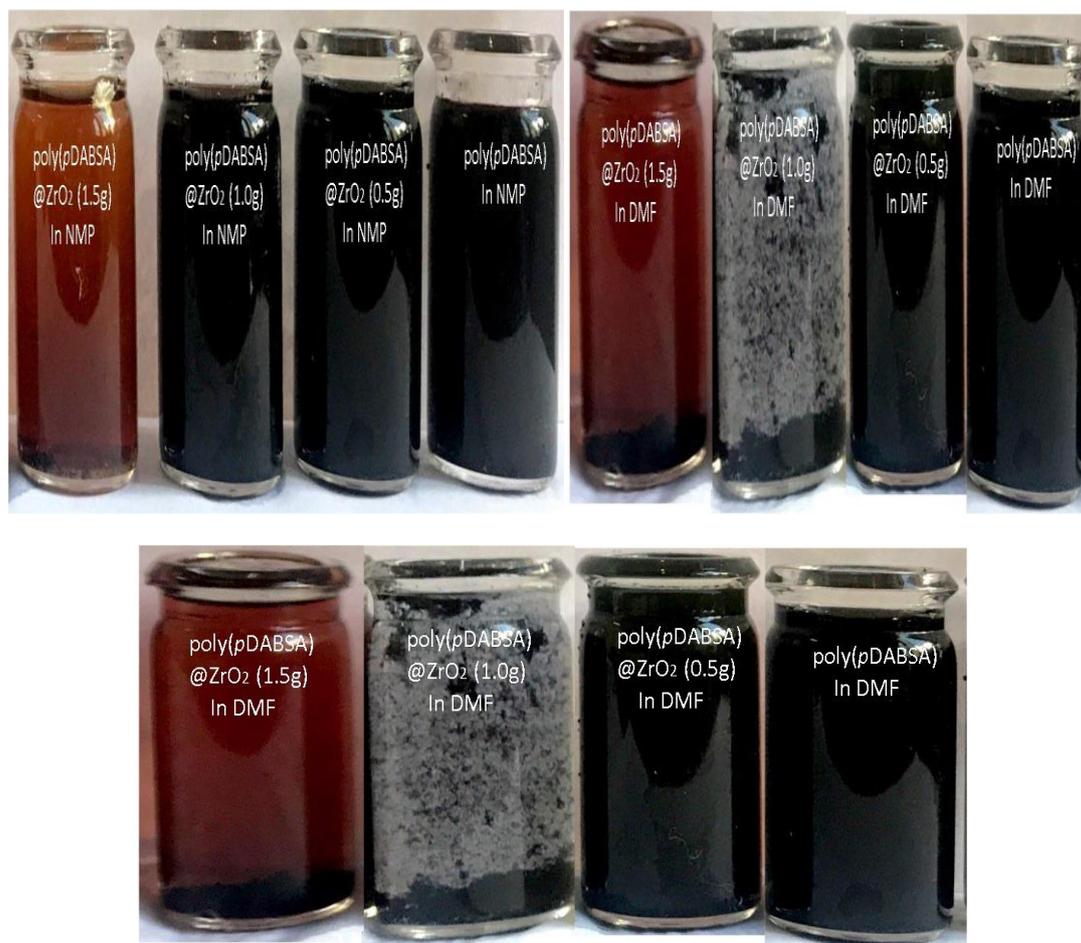


Figure III.7 : Les images photographiques obtenues après la solubilité des différents échantillons dans le DMSO, DMF et le NMP.

Conclusion

Ce chapitre rapporte la synthèse et les propriétés de nanocomposites à base de poly(oASA) / ZrO₂ par polymérisation oxydative chimique de poly(oASA) en présence de nanoparticules de ZrO₂ fonctionnalisées par HClO₄ et de persulfate d'ammonium.

Les différentes techniques de caractérisation ont démontré que le Poly(oASA) 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 poly(o-ASA) dans les chaînes du polymère augmente par un simple mélange physique, les analyses XPS, FTIR, TG ainsi que les mesures 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 HClO₄ 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–.

Les résultats obtenus montrent que la stabilité thermique et la conductivité électrique des polymères augmentent par hybridation avec ZrO₂. De plus, les nanocomposites de poly (oASA) / ZrO₂ présentent une réponse électroactive. Ces caractéristiques rendent les nanocomposites avec le fragment poly(oASA) / 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.

Référence 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] A.M. Neris, J.M. Ferreira, M.G. Fonseca, I.M.G. dos Santos, Undoped tetragonal ZrO₂ obtained by the Pechini method: thermal evaluation of tetragonal–monoclinic phase transition and application as catalyst for biodiesel synthesis. *J. Therm. Anal. Calorim.* (2020). <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09286-7>
- [8] H. Deligöz, S. Vatansever, F. Öksüzömer, S.N. Koç, S. Özgümüş, M.A. Gürkaynak, Synthesis and characterization of sulfonated homo- and co-polyimides based on 2,4 and 2,5-diaminobenzenesulfonic acid for proton exchange membranes. *Polym. Adv. Technol.* **19**, 1792–1802 (2008)
- [9] S. Daikh, F.Z. Zeggai, A. Bellil, A. Benyoucef, Chemical polymerization, characterization and electrochemical studies of PANI/ ZnO doped with hydrochloric

- acid and/or zinc chloride: differences between the synthesized nanocomposites. *J. Phys. Chem. Solids* **121**, 78–84 (2018)
- [10] D. Ouis, F.Z. Zeggai, A. Belmokhtar, A. Benyoucef, B. Meddah, K. Bachari, Role of p-benzoquinone on chemically synthesized nanocomposites by polyaniline with V₂O₅ nanoparticle. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* (2020). <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01508-7>
- [11] J.F. Moulder, J. Chastain, *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data* (Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Norwalk, CT, 1992)
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] M. Lia, S. Zhou, α -Fe₂O₃/polyaniline nanocomposites as an effective catalyst for improving the electrochemical performance of microbial fuel cell. *Chem. Eng. J.* **339**, 539–546 (2018)
- [15] J. Fang, X. Guo, S. Harada, T. Watari, K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, Novel sulfonated polyimides as polyelectrolytes for fuel cell application. 1. Synthesis, proton conductivity, and water stability of polyimides from 4,4-diaminodiphenyl ether-2,2-disulfonic acid. *Macromolecules* **35**, 9022–9028 (2002)
- [16] L. Irimpan, V.P.N. Nampoori, P. Radhakrishnan, Spectral and nonlinear optical characteristics of nanocomposites of ZnO-CdS. *J. Appl. Phys.* **103**, 094914–094918 (2008)
- [17] M.J. Almasi, T.F. Sheikholeslami, M.R. Naghdi, Band gap study of polyaniline and polyaniline/MWNT nanocomposites with in situ polymerization method. *Compos. B Eng.* **96**, 63–68 (2016)
- [18] S. Ebrahim, A.H. Kashyout, M. Soliman, Ac and Dc conductivities of polyaniline/poly vinyl formal blend films. *Curr. Appl. Phys.* **9**, 448–454 (2009)

- [19]. A. Bekhoukh, A. Zehhaf, A. Benyoucef, S. Bousalem, M. Belbachir, Nanoparticles mass effect of ZnO on the properties of poly(4-chloroaniline)/zinc oxide nanocomposites. *J. Inorg. Organomet. Polym Mater.* **27**, 13–20 (2017)
- [20]. F. Chouli, I. Radja, E. Morallon, A. Benyoucef, A novel conducting nanocomposite obtained by p-anisidine and aniline with titanium(IV) oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and electrochemical properties. *Polym. Compos.* **38**, 254–260 (2017)
- [21] S. Benyakhou, A. Belmokhtar, A. Zehhaf, A. Benyoucef, Development of novel hybrid materials based on poly(2-aminophenyl disulfide)/silica gel: preparation, characterization and electrochemical studies. *J. Mol. Struct.* **1150**, 580–585 (2017)
- [22]. F.Z. Kouidri, R. Berenguer, A. Benyoucef, E. Morallon, Tailoring the properties of polyanilines/SiC nanocomposites by engineering monomer and chain substituents. *J. Mol. Struct.* **1188**, 121–128 (2019)
- [23]. S. Bousalem, F.Z. Zeggai, H. Baltach, A. Benyoucef, Physical and electrochemical investigations on hybrid materials synthesized by polyaniline with various amounts of ZnO nanoparticle. *Chem. Phys. Lett.* **741**, 137095 (2020)
- [24] A.M. Neris, J.M. Ferreira, M.G. Fonseca, I.M.G. dos Santos, Undoped tetragonal ZrO₂ obtained by the Pechini method: thermal evaluation of tetragonal–monoclinic phase transition and application as catalyst for biodiesel synthesis. *J. Therm. Anal. Calorim.* (2020). <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09286-7>
- [25] H. Deligöz, S. Vatansever, F. Öksüzömer, S.N. Koç, S. Özgümüş, M.A. Gürkaynak, Synthesis and characterization of sulfonated homo- and co-polyimides based on 2,4 and 2,5-diaminobenzenesulfonic acid for proton exchange membranes. *Polym. Adv. Technol.* **19**, 1792–1802 (2008)

CHAPITRE IV

SYNTHESE & CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES POLY o- AMINOSULFANILIQUE/SiO₂

Introduction

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. Pour cela, SiO₂ est un choix préférentiel pour séparer toutes les nanoparticules polymères du contact direct. Bien que la polymérisation de l'aniline et leur dérivé sur la surface de SiO₂ a été facilement réalisé pour obtenir le polymère/SiO₂, on a rapporté l'encapsulation rare du SiO₂ sur le polymère en raison de leur interface non compatible pour le dépôt de SiO₂. En outre, le revêtement total de SiO₂ sur le polymère a limité l'application des noyaux car le matériau cible de chargement n'a pas d'espace effectif pour interagir avec le polymère [1].

Dans ce chapitre, on a étudié la synthèse des nanocomposites en utilisant le dioxyde de silicium comme renfort, le polymère o-ASA/ SiO₂ avec différentes quantités de SiO₂ (1% ,3%,5% en poids molaires de monomère), préparés par la polymérisation oxydative par le persulfate d'ammonium dopé par l'acide chlorhydrique.

Des analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la spectroscopie UV-Visible, test de solubilité, et la voltamétrie cyclique (V.C) des nanocomposites sont étudiés pour montrer le type d'interaction entre les nanoparticules de SiO₂ et le polymère.

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

Table IV.1 – Conditions des réactions pour les synthèses des composites polymères avec différentes quantités du SiO₂

<i>Condition produits</i>	<i>Temperature (°C)</i>	<i>Rapport molaire Oxydant : monomère</i>	<i>Temps de réaction (H)</i>	<i>dopant</i>	<i>quantité du renfort</i>
<i>Poly oASA</i>	<i>ambiante</i>	<i>1 :1</i>	<i>24</i>	<i>HClO₄</i>	<i>1%</i>
					<i>3%</i>
					<i>5%</i>

IV.1 Caractérisation des nanocomposites (o-ASA/SiO₂)

IV.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 poly (o-ASA) avec différentes quantités de SiO₂

Produits	Poly o-ASA/SiO ₂ (1%)	Poly o-ASA/SiO ₂ (3%)	Poly o-ASA/SiO ₂ (5%)
rendements	56.25%	60.13%	69.75%

Les nanocomposites synthétisés présentent des valeurs de rendement comprises entre 56.25 et 69.75%, le rendement le plus faible est celle de o-ASA/ SiO₂ (1%), où le rendement le plus élevé correspond aux produits pour lesquelles on utilise 5% de SiO₂.

Ces résultats montrent que le rendement des nanocomposites augmente avec la quantité du renfort, ce qui est expliqué par l'introduction totale de la masse du SiO₂ dans le polymère.

IV.1.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR)

La caractérisation par la spectroscopie IR 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 HClO₄. Après on a caractérisé le poly oASA pure et les différents nanocomposites poly oASA/SiO₂ [2].

Les spectres FTIR des trois échantillons de poly o-ASA / SiO₂ (avec différentes quantités de SiO₂ : 1%, 3% et 5%) et leur nanoparticule de SiO₂ sont présentés dans 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 résultantes d'une vibration asymétrique de Si-O (1056 cm⁻¹), vibration asymétrique de Si-OH (955cm⁻¹) et vibration symétrique de Si-O (790cm⁻¹) [2, 3, 4,5].

Le spectre FTIR de poly oASA/SiO₂ présente au mode d'étirage des bandes à 1580 et 1493 cm⁻¹, ils ont été attribué à l'anneau quinoïde et benzénoïde C = N et C=C respectivement [3]. En outre, la comparaison entre les spectres des nanocomposites poly oASA/SiO₂ et le spectre poly o ASA pur, montre que les bandes vibratoires de l'anneau aromatique poly oASA se déplacent vers un nombre inférieur avec la diminution du quantité du renfort SiO₂, ce qui suggère la présence de 1% de nanoparticule SiO₂ suffisante pour favoriser une plus grande interaction entre le polymère poly oASA et le nanopoudre SiO₂.

Le pic à 1195cm⁻¹ représente les vibrations d'étirement C-N et se transforme en nombre d'ondes plus élevés.

De plus, le pic à 1027cm⁻¹ dans le poly oASA /SiO₂ est affecté aux vibrations de déformations dans le plan de NH²⁺ formée sur les chaînes de poly oASA par protonation sur les chaînes de poly oASA, qui se chevauchent les vibrations d'étirement asymétrique Si-O-Si de SiO₂ [4].

Les nanocomposites Poly oASA / SiO₂ (avec différentes quantités de SiO₂ : 1%,

3% et 5%) présentent des pics à 991 cm^{-1} , 991 cm^{-1} , 998 cm^{-1} respectivement qui sont attribués à la liaison C-H hors du plan [5], tandis que les bandes à environ 1300 cm^{-1} , 1285 cm^{-1} , 1278 cm^{-1} sont associées au mode de vibration de liaison C-N.

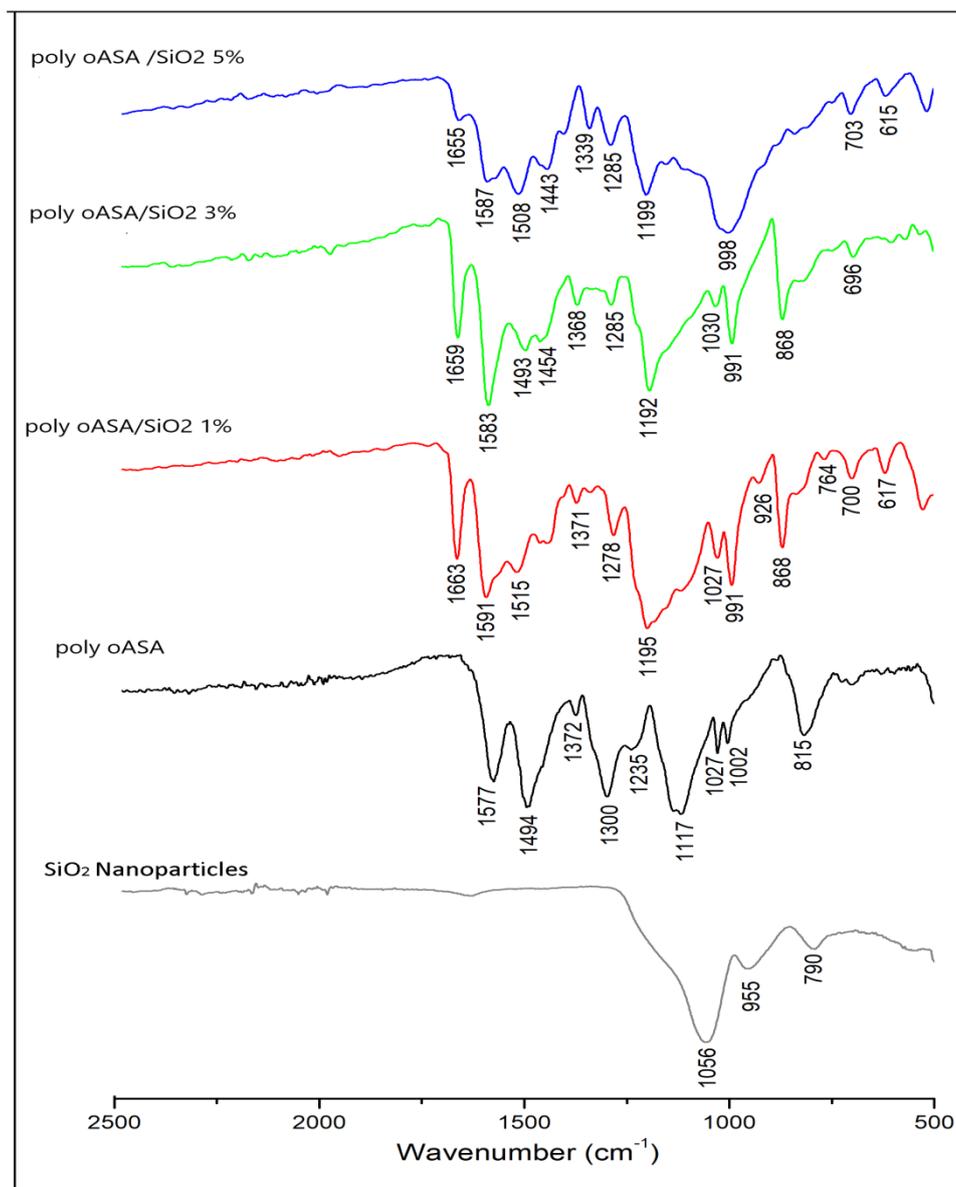


Figure IV.1 – Spectres d'absorption FTIR de poly o-ASA/ SiO₂ (avec différentes quantités de SiO₂ : 1%, 3% et 5%).

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

Le tableau IV. 3 Pics IR de : SiO₂ fonctionnalisé par HClO₄, (A) poly o-ASA, (B) poly o-ASA/SiO₂ 1% (C) poly o-ASA/SiO₂ 3% , (D) poly o-ASA/SiO₂ 5%

Attribution	SiO ₂	Poly oASA pur	Poly oASA /SiO ₂ 1%	Poly oASA /SiO ₂ 3%	Poly oASA /SiO ₂ 5%
vibration asymétrique Si-O	1056	//	//	//	//
Si-OH	955	//	//	//	//
vibration symétrique Si-O	790	//	//	//	//
Etirement C-H	//	1027	1027	1030	1160
-C-N	//	1300	1278	1285	1285
Anneau de Pyrrole	//	1372	1371	1368	1339
Vibration d'élongation dans les cycles benzoides	//	1494	1515	1493	1508
Vibration d'élongation dans les cycles quinoide	//	1577	1591	1583	1587

Des pics de bandes entre 615 cm⁻¹ et 900cm⁻¹ pour le poly oASA / SiO₂ à 1%, 3% et 5% sont affectés pour les vibrations de la liaison C-H hors du plan.

Comme on le voit dans le tableau IV.3, par comparaison avec les spectres de poly oASA pur et de SiO₂, les bandes caractéristiques de Si-O-Si, C-N et C=C dans PolyoASA / SiO₂ ont légèrement changé.

IV.1.3 Caractérisation par spectroscopie UV-visible

La figure IV.2 montre les spectres d'absorption UV-vis de poly o-ASA et les nanocomposites poly o-ASA/SiO₂ avec différentes masses du renfort SiO₂ (1%, 3%, 5%).

En présence de nanoparticules SiO₂ avec le polymère, il y a une modification de l'absorbance de l'hôte dans la région UV.

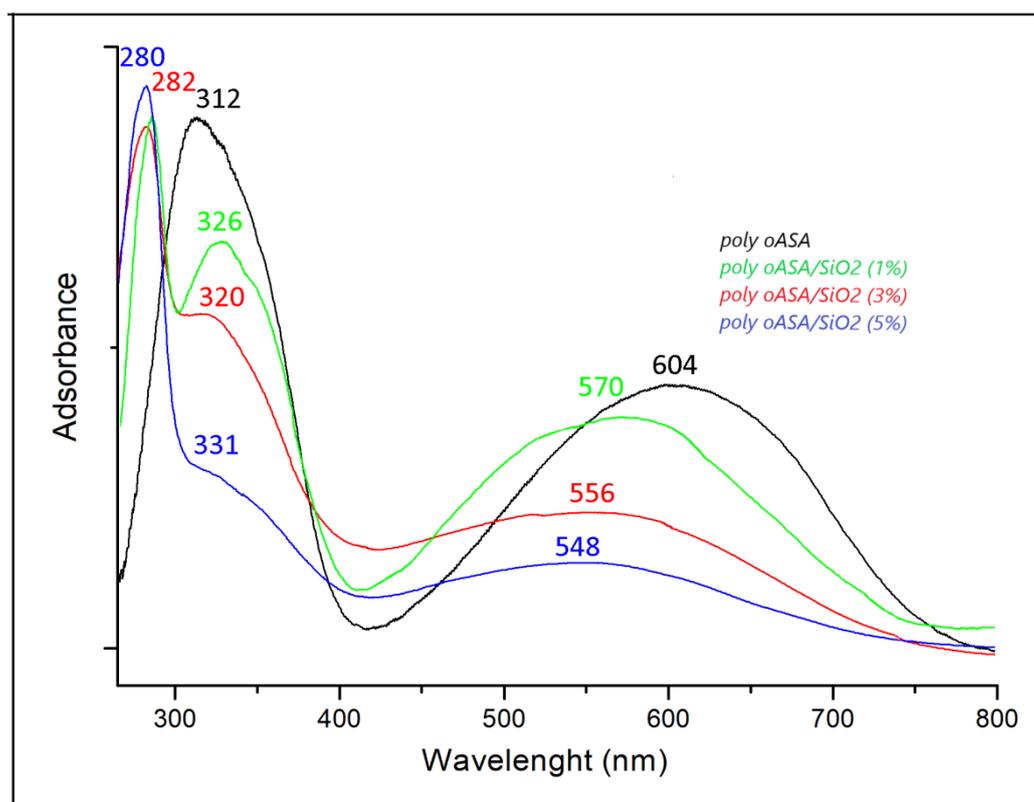


Figure IV.2 : spectre UV-Vis de polymère pur poly o-ASA et les nanocomposites poly o-ASA /SiO₂ (1%, 3%, 5%)

Pour le poly o-ASA, le pic d'absorption est à 312nm, est lié à la transition des anneaux benzénoides $\pi-\pi^*$. Et le second pic à 604nm est lié à la transition π -polaron.

Le spectre d'absorption du poly o-ASA/SiO₂ montre deux bandes caractéristiques avec des maximums à 280 et 604nm, respectivement. Sur la base des études antérieures sur la poly o-ASA, la première bande est affectée à la transition $\pi - \pi^*$ du cycle benzénoïde est liée à l'ampleur de la conjugaison entre les cycles phényle

adjacents dans la chaîne du polymère [6]. La deuxième bande d'absorption est attribuée à la transition du cycle quinoïde (transfert de charge de HOMO du cycle benzénoïde au LUMO du cycle quinoïde) Cette bande dépend de l'état d'oxydation global du polymère [7].

Dans la comparaison entre les spectres d'absorption des nanocomposites poly (o-ASA) purs et poly (o-ASA) / SiO₂, nous avons observé que la position du premier pic d'absorption se déplace vers des longueurs d'onde plus grandes et le cas contraire pour le deuxième pic d'absorption qui a été déplacé vers des valeurs plus petites avec la présence de nanoparticules de SiO₂ dans les échantillons. De plus, pour les nanocomposites poly oASA purs et poly o-ASA / SiO₂, les deux pics d'absorption sont déplacés vers des valeurs positives plus faibles (tableau IV.4). Ces changements entre poly o-ASA / SiO₂ et les nanocomposites poly (o-ASA) / SiO₂ peuvent s'expliquer par la concentration des polarons.

A partir d'une analyse des spectres d'absorption et, il est possible d'évaluer l'énergie de bande interdite optique des échantillons synthétisés en utilisant la relation suivante :

$$E_g = \frac{h c}{\lambda_{ONSET}}$$

Où: E_g l'énergie de bande interdite;

h la constante de Planck;

c la vitesse de la lumière

λ_{onset} la valeur de départ du spectre d'adsorption pour la 2ème bande dans la région des grandes longueurs d'onde.

Echantillons	λ_1 / nm	λ_2 / nm	λ_3 / nm	E_g / eV	Conductivity / S.cm ⁻¹
poly(o ASA)	//	312	604	3.18	6.45 x 10 ⁻⁶
poly(o ASA)@SiO ₂ (1%)	284	326	570	3.28	4.43x 10 ⁻⁶
poly(o ASA)@SiO ₂ (3%)	282	320	556	3.20	3.84 x 10 ⁻⁶
poly(o ASA)@SiO ₂ (5%)	280	331	548	3.21	3.22 x 10 ⁻⁶

Tableau IV.4 : caractéristiques de spectre UV-Vis des nanocomposites

IV.1.4 Caractérisation par analyse thermogravimétrique

La stabilité thermique des polymères et de ses matériaux hybrides jusqu'à 800 ° C a été évaluée par l'analyse TG. Le TGA des nanoparticules SiO₂, poly o-ASA et polymère / SiO₂ avec différentes quantités de SiO₂ (1%, 3%, 5%) sont représentés sur la figure IV.3

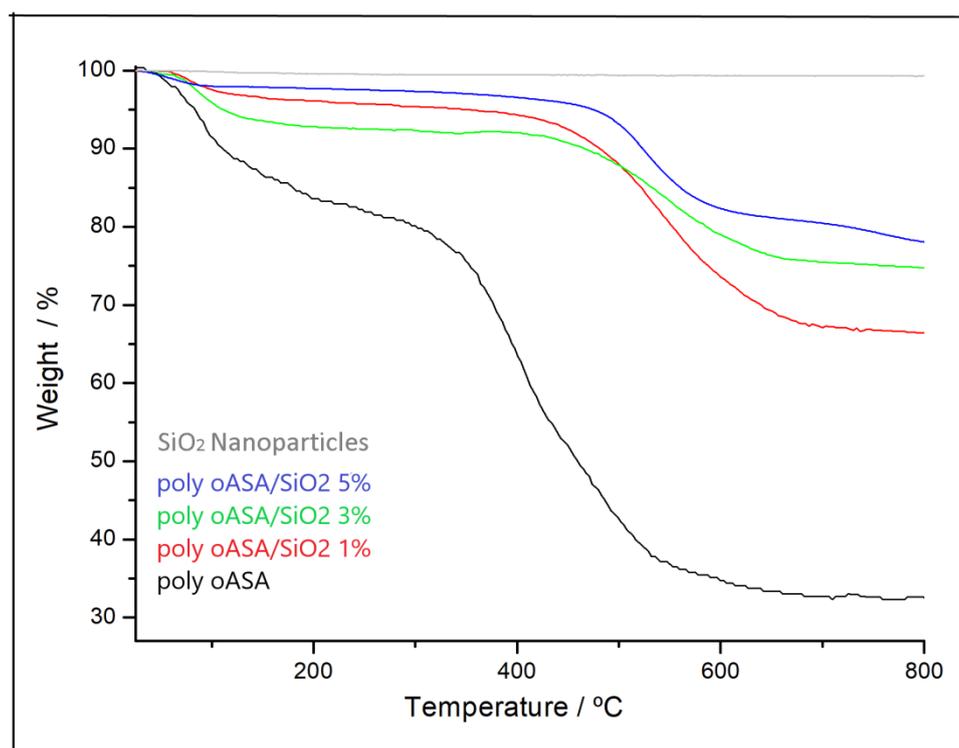


Figure IV.3 Analyse thermogravimétrique de : nanoparticules de SiO₂, polymères purs et ces nanocomposites

Tous les matériaux ont montré trois étapes de perte de poids. La courbe TGA du poly o-ASA présente une perte de poids supérieure à celle des nanocomposites poly o-ASA / SiO₂, en raison de l'élimination partielle des composants organiques.

La perte de poids initiale ($\approx 10\%$) observée dans le TGA de poly o-ASA est de 80 à 100 ° C qui peut être attribuée à la perte d'eau présente à la surface des matériaux ou du monomère n'ayant pas réagi dans la synthèse des échantillons.

La deuxième perte de poids ($\approx 25\%$) entre 250°C et 450°C, indiquant la décomposition du polymère. On distingue que la dégradation supplémentaire de la structure des matériaux hybrides nécessite une température plus élevée pour être décomposé par rapport aux polymères purs.

En revanche, le poly (o-ASA) / SiO₂ a montré des pertes de poids marquées, qui ont été généralement observées dans trois régions de température. Tout d'abord, la perte de poids de 4 à 8% entre 25 et 500°C, est attribuée à la désorption de l'eau adsorbée, la plus grande perte de poids dans la plage de 500 °C est munie à la décomposition des chaînes poly (o-ASA) (perte de poids de 10 à 30%); et enfin, la perte de poids à 800°C est comprise entre 2-4% qui correspond à la pyrolyse des échantillons [8].

Pour cette raison, la stabilité thermique du poly (o-ASA) est inférieure à celle du poly (o-ASA) / SiO₂. Ce résultat indique également qu'il existe une interaction entre le poly (o-ASA) et le SiO₂, ce qui augmente la température de décomposition. Cette élévation progressive de la température par rapport au poly (o-ASA) peut être attribuée à la cohérence des chaînes polymères provoquée par les particules d'oxyde dispersées.

Le fait que les nanoparticules se sont bien dispersées dans le poly (oASA) matrice et donc une forte interaction inter faciale entre le polymère et le SiO₂ a été obtenu.

IV.1.5 Diffraction des rayons X (DRX)

Les spectres DRX des nanoparticules SiO₂, poly (o-ASA) et les nanocomposites poly (o-ASA) / SiO₂ avec différentes quantités de SiO₂ : (1%, 3% et 5%) sont comparés à la figure IV.4.

Pour les nanoparticules de gel de silice qui ont été activés par HClO₄, un large pic est observé à environ $2\theta = 24.4^\circ$ correspondant à la nature semi-cristalline de particules de SiO₂ [9]. Dans le cas où un poly (o-ASA) a été ajouté de SiO₂, on observe presque le même spectre avec un petit décalage, qui caractérise la structure de polymère, ce décalage est lié à des interactions polymère/oxyde de silicium [10]. Ce qui donne la preuve que le SiO₂ ajouté pourrait inclure dans la matrice de polymère résultant du changement de structure [11]. Une couverture uniforme de poly o-ASA amorphe à la surface de SiO₂ est attendue. [12]

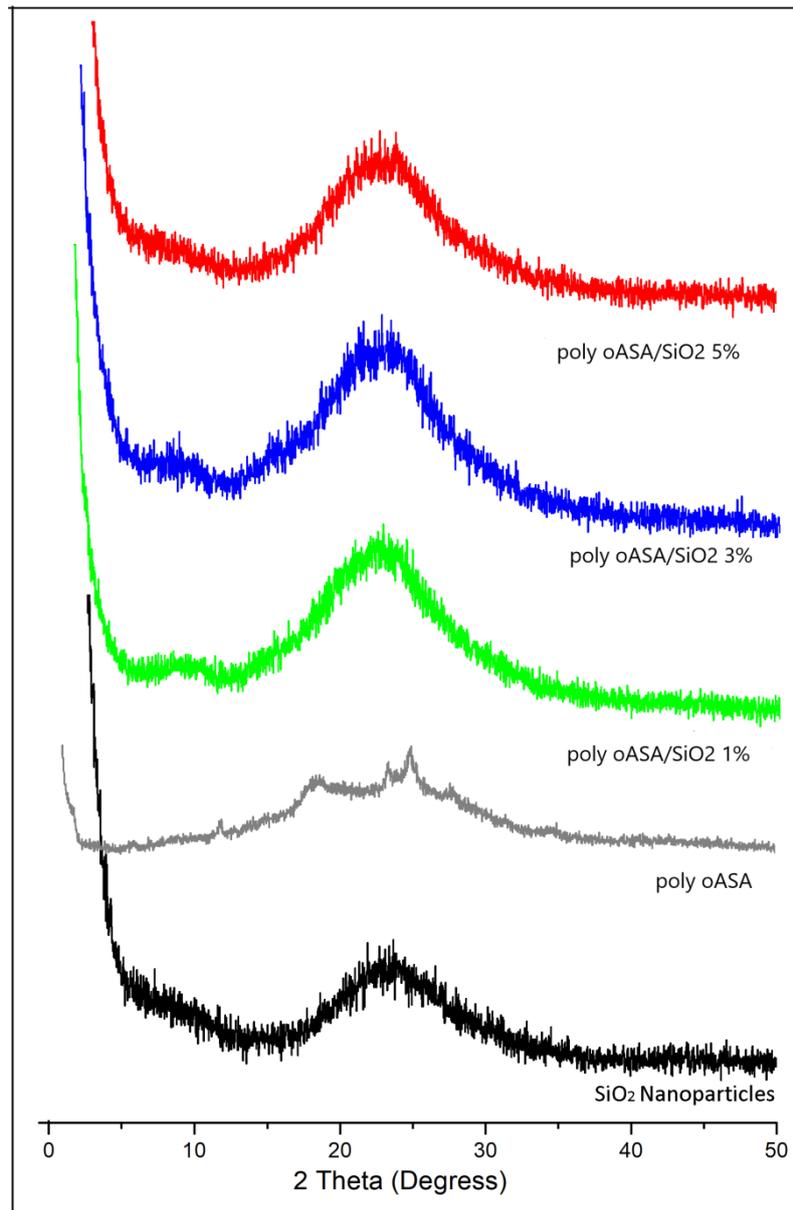


Figure IV.4 Diagrammes de diffraction DRX de nanoparticules SiO₂, Poly oASA, et matériaux polymère / SiO₂ avec différentes charges de nanomatériaux.

Les résultats de l'analyse DRX ont montré que les nanocomposites (quantités de SiO₂: 1%, 3% et 5%) étaient des complexes de poly (oASA) et de SiO₂. Les positions des deux ensembles de pics étaient généralement les mêmes. Ces pics démontrant la structure semi-cristalline du SiO₂ enrobée par le polymère [13] ;

Tableau IV.5 : différentes valeurs de XRD calculé de SiO₂ et nanocomposites poly (oASA)/SiO₂

Compounds	Plane peaks	Angle de Braggs 2θ	d -spacing Å	FWHM 2θ	Size nm
SiO ₂ nanoparticles	(101)	23.33	3.80	6.93	2.34
poly(oASA)	(101)	23.43	3.79	0.42	38.64
poly(oASA)@SiO ₂ (1%)	(101)	22.53	3.94	8.88	1.82
poly(oASA)@SiO ₂ (3%)	(101)	22.55	3.93	9.01	1.81
poly(oASA)@SiO ₂ (5%)	(101)	22.97	3.86	7.71	2.11

IV.1.6 Morphologie de surface

Pour confirmer les résultats DRX, des images MEB ont été préparées pour déterminer la dispersion des nanoparticules SiO₂ dans la matrice des polymères. La figure **III.5** montre les MEB de polymère poly oASA à la surface de nanoparticule avec différentes teneurs de SiO₂. De toute évidence, les nanoparticules SiO₂ ont été décorées avec succès à la surface des polymères et les nanocomposites ont été obtenus avec succès.

Pour poly oASA, des recherches sur les nanocomposites préparés (figure **III.5 a-b**) ont montré que les nanoparticules de SiO₂ sont stabilisées en surface par le poly oASA / SiO₂. Les agrégats constitués de nanoparticules ovales sont observables. En d'autres termes, similaires à l'analyse DRX, les études MEB indiquent également une structure amorphe dans la matrice poly oASA. De plus, on observe des régions semi-sombres qui correspondent aux nanoparticules SiO₂ et des zones claires pour le poly oASA.

La structure en couches des nanocomposites poly oASA / SiO₂ (figure **III.5 c**) est clairement visible, la surface est lisse et inégale car les matériaux hybrides sont relativement simples à préparer; la cristallinité des matériaux hybrides augmente avec l'ajout de nanoparticules de SiO₂, ce qui a confirmé que les nanoparticules étaient incorporées dans la matrice polymère. [14]

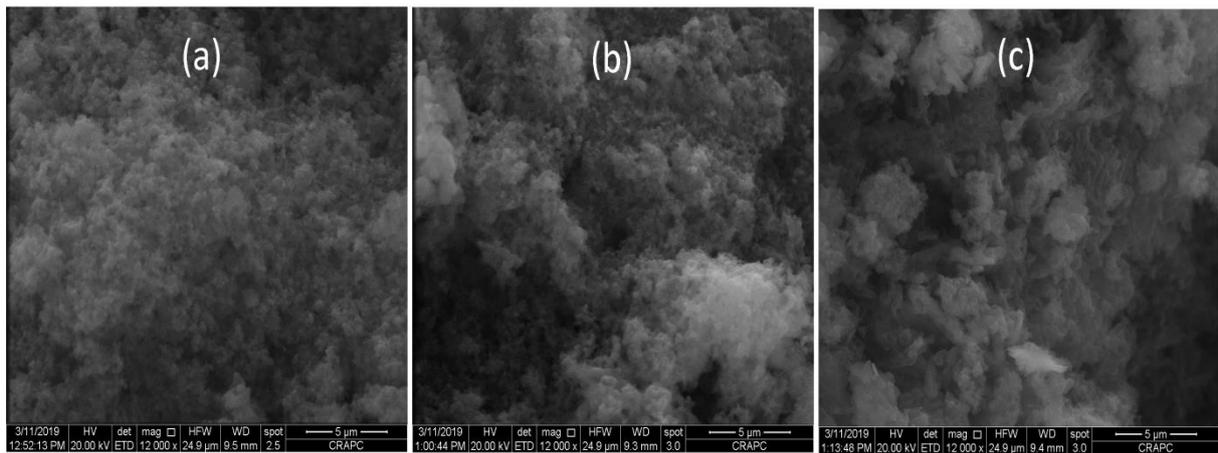


Figure IV.5 SEM des nanocomposites (a) poly(oASA)@SiO₂ (1%); (b) poly(oASA)@SiO₂ (3%); (c) poly(oASA)@SiO₂ (5%)

IV.1.7 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(oASA) / SiO₂ (avec différentes quantités de SiO₂ : 1%, 3% et 5%), obtenus en solution 1M HClO₄ à une vitesse de balayage de 50 mV.S⁻¹.

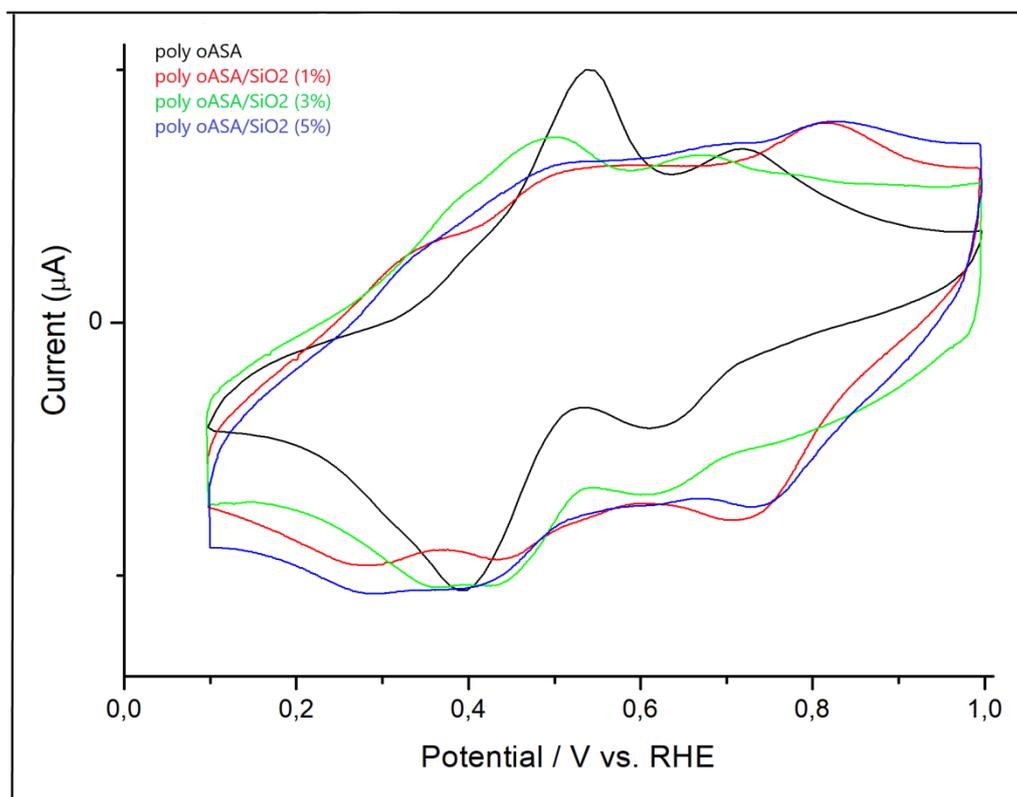


Figure IV.6 Voltammogrammes cycliques enregistrés pour une électrode de carbone en graphite recouverte des : trois poly (oASA) / SiO₂ (avec une différente quantité de SiO₂ : 1%, 3% et 5%) dans une solution HClO₄ 1M. Taux de balayage 50 mV.S⁻¹

On peut voir le profil voltammétrique du poly (oASA) pur, deux processus d'oxydo-réduction séparés sont observés. Le premier apparaît à 542/ 394 mV, qui résulte une séparation de pic potentiel (ΔE_p) près de 148 mV, est l'oxydation de la leucoéméraldine en cation radicalaire leucoéméraldine; Le second processus est la transformation du cation pernigraniline en pernigraniline observé à 720 / 616 mV et donne une valeur de (ΔE_p) de 104 mV.

Dans le cas des nanocomposites de poly (oASA)/SiO₂ avec une masse de 1%, 3%, 5% présentent également les mêmes caractéristiques redox que le poly (oASA) pur, avec un léger déplacement dans l'E_{pa} des deux pics 489/427 mV, 486/408 mV, 488/386 mV respectivement. Et l'E_{pc} des deux pics 814/706 mV, 663/603 mV, 818/732mV respectivement.

Ce déplacement est peut être attribuée à l'interaction du polymère avec les nanoparticules, alors que la différence des courbes VC montre qu'il existe une variation dans la structure de la chaîne.

En général, tous les échantillons de poly (oASA) déposé à SiO₂ fonctionnalisées par HClO₄ montrent un bon processus d'électroactivité et gardent les propriétés électrochimiques. [15]

Table V.6 les paramètres électrochimiques de polymère poly(oASA) et des nanocomposites poly(oASA)/SiO₂ (1%,3%,5%) dans une solution de HClO₄ (1M).

electrodes	Paramètre électrochimique					
	x_1/y_1	$E_{1/2}$	ΔE_p	x_2/y_2	$E_{1/2}$	ΔE_p
poly(oASA)	542/394	468	148	720/616	668	104
poly(oASA)/SiO ₂ (1%)	489/427	458	62	814/706	760	108
poly(oASA)/SiO ₂ (3%)	486/408	447	78	663/603	633	60
poly(oASA)/SiO ₂ (5%)	488/386	437	102	818/732	826	86

D'ou :

x : pic anodique ;

y : pic cathodique ;

$E_{1/2}$: potential demi-onde ;

ΔE_p : difference de potential

IV.1.8 test de solubilité

La solubilité des nanocomposites poly(oASA)/SiO₂ avec différentes quantités est présentée dans la figure suivante.



Figure IV.7 – La solubilité des nanocomposites poly(oASA)/ SiO₂ avec différentes quantités de SiO₂ : (0.5g ,1g et 1.5g) dans DMF , DMSO et NMP

Les nanocomposites poly(oASA)/SiO₂ sont pas soluble dans les différents solvants .D'une façon générale, ils possèdent une mauvaise solubilité.

Conclusion

Cette étude rapporte la synthèse des nanocomposites constitué d'un polymère conducteur (poly oASA) 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 en gardant toujours les mêmes conditions opérationnels et en changeant les masses des nanoparticules de SiO₂ (SiO₂: 1% ,3% et 5%).

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 poly oASA 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.

Le comportement redox des nanocomposites Poly(oASA)/ SiO₂ (avec différentes quantités de SiO₂: 1%,3% et 5%) formés a été compris à partir d'études voltammétriques cycliques et les caractéristiques des groupes fonctionnels ont été confirmées par le spectre FTIR.

Références bibliographiques

- [1] Sudha J.D., Pich A., Reena V.L., Sivakala S., Adler H.J.P. Water-dispersible multifunctional polyaniline-laponite-keggin iron nanocomposites through a template approach. (2011). *J. Mater Chem.* 21, 16642-16650.
- [2] Ozkazanc E., Ozkazanc H. Multifunctional polyaniline/chloroplatinic acid composite material: Characterization and potential applications. (2019). *Polymer engineering and sciences* 59(1), 66-73.
- [3] Prabhu P., Iqbal S.M., Balaji A., Karthikeyan B. Experimental investigation of mechanical and machining parameters of hybrid nanoclay glass fiber-reinforced polyester composites. (2019). *Advanced Composites and Hybrid Materials* 2, 93.
- [4] Liras M., Barawi M., O'Shea V.A.P. Hybrid materials based on conjugated polymers and inorganic semiconductors as photocatalysts: from environmental to energy applications. (2019). *Chem. Soc. Rev.* 48, 5454-5487.
- [5] Hasan M., Ansari M.O., Cho M.H., Lee M. Ammonia sensing and DC electrical conductivity studies of p-toluene sulfonic acid doped cetyltrimethylammonium bromide assisted V₂O₅@polyaniline composite nanofibers. (2015). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 22, 147-152.
- [6] Luo Z., Wu Z., Xu X., Du M., Wang T., Jiang Y. Impact of substrate temperature on the microstructure, electrical and optical properties of sputtered nanoparticle V₂O₅ thin films *Vacuum*. (2010). 85, 145-150. Beke S. A review of the growth of V₂O₅ films from 1885 to 2010. (2011). *Thin Solid Films* 519, 1761-1771.
- [7] Kim B.H., Kim A., Oh S.Y., Bae S.S., Yun Y.J., Yu H.Y. Energy gap modulation in V₂O₅ nanowires by gas adsorption. (2008). *Applied Physics Letters* 93, 233101-233103.
- [8] Arbab E.A., Mola G.T. V₂O₅ thin film deposition for application in organic solar cells (2016). *Applied Physics A.* 122, 405-412.
- [9] Mane A., Suryawanshi M., Kim J., Moholka A. Fast response of sprayed vanadium pentoxide (V₂O₅) nanorods towards nitrogen dioxide (NO₂) gas detection. (2017). *Applied Surface Science* 403, 540-550.

- [10] Fisher B., Genossar J., Patlagan L., Chashka K., Reisner G. Electric-field-induced semiconductor–semiconductor transition in V₂O₅. (2015). *Applied Physics A*, 120, 435-442.
- [11] Abd-Alghafour N., Ahmed N.M., Hassan Z., Almessiere M.A., Bououdina M., Al-Hardan N.H. High sensitivity extended gate effect transistor based on V₂O₅ nanorods. (2017). *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 28, 1364-1369.
- [12] Talled A., Granqvist C.G. Electrochromic vanadium-pentoxide-based films: Structural, electrochemical, and optical properties. (1995). *Journal of Applied Physics* 77, 4655-4666.
- [13] Zhai T., Liu H., Li H., Fang X., Liao M., Li L., Zhou H., Koide Y., Bando Y., Golberg D. Centimeter-Long V₂O₅ Nanowires: From Synthesis to Field-Emission, Electrochemical, Electrical Transport, and Photoconductive Properties. (2010). *Advanced Materials* 22, 2547-2552.
- [14] Bekhoukh A., Zehhaf A., Benyoucef A., Bousalem S., Belbachir M. Nanoparticles Mass Effect of ZnO on the Properties of Poly(4-Chloroaniline)/Zinc Oxide Nanocomposites. (2017). *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 27, 13-20.
- [15] Daikh S., Zeggai F.Z., Bellil A., Benyoucef A. Chemical polymerization, characterization and electrochemical studies of PANI/ZnO doped with hydrochloric acid and/or zinc chloride: Differences between the synthesized nanocomposites. (2018). *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 121, 78-84.

CHAPITRE V

SYNTHESE & CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES POLYMERES/SnO₂

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].

Le dioxyde d'étain (SnO₂), 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].

Récemment, une attention particulière a été consacrée à la morphologie, car le SnO₂ peut former différentes nanostructures [5,6]. 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 [7], les dispositifs à ondes acoustiques de surface [8], les ultraviolets laser [9]. 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 .

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. [10]

Dans ce chapitre, on a étudié la synthèse des nanocomposites en utilisant Le dioxyde d'étain comme renfort, le polymère poly o-ASA/ SnO₂ et le PANI/SnO₂ avec

différentes masses de SnO₂ (1%, 3%), préparés par la polymérisation oxydative par le persulfate d'ammonium dopé par l'acide chlorhydrique.

Des analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la spectroscopie UV-Visible et la voltamétrie cyclique (V.C) des nanocomposites sont étudiés pour montrer le type d'interaction entre les nanoparticules de SnO₂ et le polymère.

V.1 Caractérisation des nanocomposites (PANI/SnO₂)

V.1.1 Rendement massique

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

Tableau V.1 – Rendement des réactions pour la synthèse des composites à base de PANI avec différentes quantités de SnO₂

Produits	PANI/SnO ₂ (1%)	PANI/SnO ₂ (3%)
rendements	45.64%	54.15%

Ces résultats montrent que le rendement des nanocomposites augmente avec la quantité du renfort, ce qui est expliqué par l'introduction totale de la masse du SnO₂ dans le polymère.

V.1.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR)

Les spectres FTIR des différents échantillons SnO₂, PANI pur, PANI/SnO₂ 1%, PANI/SnO₂ 3% sont présentés sur la figure V.1.

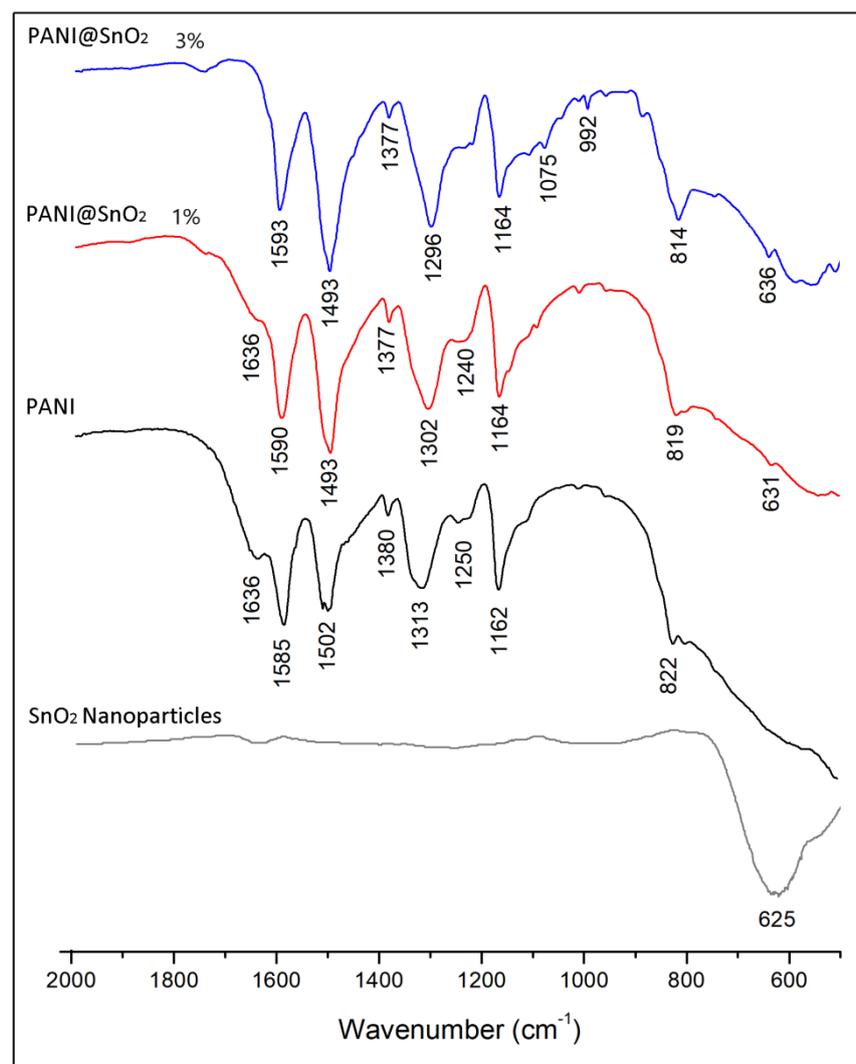


Figure V.1 : Spectres d'absorption FTIR de PANI/ SnO₂ (avec différentes quantités de SnO₂ : 1%, 3%).

Les spectres des nanoparticules SnO₂ et des nanocomposites PANI/SnO₂ (1%, 3%) présentent des pics à 625cm⁻¹, 631cm⁻¹, 636cm⁻¹ respectivement, sont essentiellement dus aux vibrations asymétriques de la liaison Sn-O.

Le spectre de polymère PANI et des nanocomposites PANI/ SnO₂ (avec différentes quantités de SnO₂ : 1%, 3%) présentent des pics à 822 cm⁻¹, 819 cm⁻¹, 814 cm⁻¹ respectivement qui sont attribués à la liaison C-H hors du plan [11 ,12], tandis que les bandes à environ 1162 cm⁻¹, 1164 cm⁻¹, 1164cm⁻¹ sont associées à la vibration de flexion C-H du cycle benzénoïde.

Les pics à environ 1250cm⁻¹, 1240cm⁻¹, 1235cm⁻¹ sont peut être due au mode d'étirement C-N du cycle benzénoïde, aussi à 1313cm⁻¹, 1302cm⁻¹, 1296cm⁻¹ sont des bandes caractéristiques à la vibration de la liaison C-N.

Les pics à 1380 cm⁻¹, 1377cm⁻¹, 1377 cm⁻¹ sont associées à l'étirement C=C du cycle benzénoïde.

Les modes d'étirement C = N et C = C des anneaux quinoides et benzénoïdes sont apparus à environ 1585 et 1493 cm⁻¹, respectivement [13].

Dans le spectre du PANI/SnO₂, la plupart des pics sont décalés vers le côté du nombre d'onde inférieur, ceci est dû à une forte force d'attraction de van der waals, en outre plus SnO₂ augmente, l'intensité des pics affaiblit.

Ces conséquences nous ont autorisés de déduire que le décalage est dû à l'incorporation de nanoparticule SnO₂ dans la matrice.

Le tableau V.2 Pics IR de : SnO₂ fonctionnalisé par HClO₄, (A) PANI, (B) PANI/SnO₂ 1% (C) PANI/SnO₂ 3%.

Attribution des liaisons	SnO ₂	A	B	C
Vibration asymétriques Sn-O	625	//	631	636
C-H en dehors du plan	//	822	819	814
Vibration d'étirement dans le plan C-H	//	1162	1164	1164
L'étirement C-N du cycle benzénoïde	//	1250	1240	1235
La liaison C-N	//	1313	1302	1296
Vibration d'élongation des cycles benzénoïde	//	1502	1493	1493
Vibration d'élongation des cycles quinoides	//	1585	1590	1593
Vibration d'étirage -NH₂	//	1636	1636	

V.1.3 Caractérisation par spectroscopie UV-visible

La figure IV.2 montre les spectres d'absorption UV-vis de PANI et les nanocomposites PANI/SnO₂ avec différentes quantités du renfort SnO₂.

En présence de nanoparticules SnO₂ avec le polymère, il y a une modification de l'absorbance de l'hôte dans la région UV.

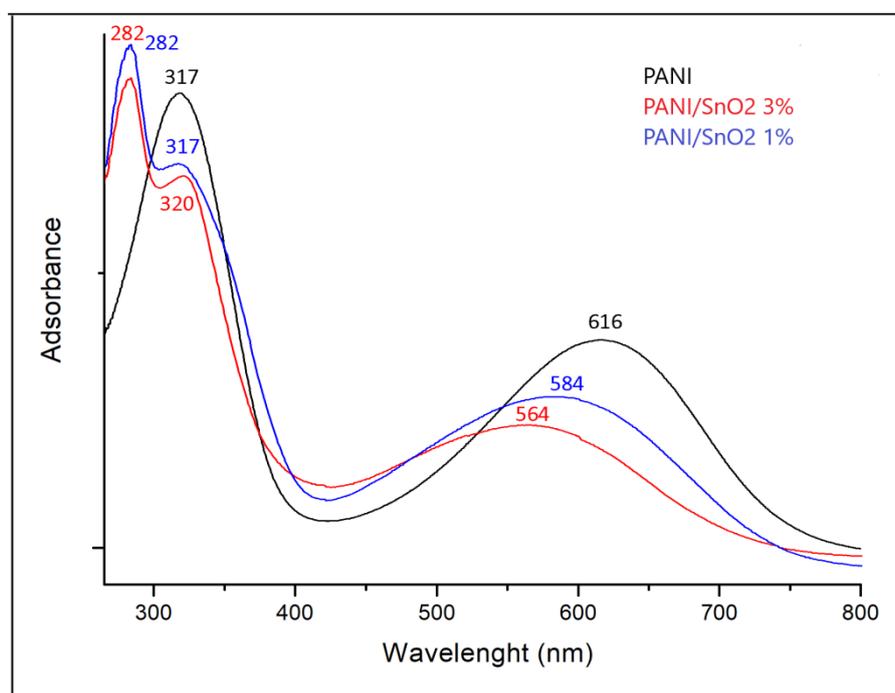


Figure V.2 (a) : spectre UV-Vis de polymère pur PANI et les nanocomposites PANI/SiO₂ (1%, 3%)

Pour le PANI, le pic d'absorption est à 317nm, est lié à la transition des anneaux benzénoides $\pi-\pi^*$. Et le second pic à 616nm est lié à la transition π -polaron.

Le spectre d'absorption du PANI/SnO₂ montre deux bandes caractéristiques avec des maximums à 282 et 564nm, respectivement. Sur la base des études antérieures sur la PANI, la première bande est affectée à la transition $\pi - \pi^*$ du cycle benzénoïde est liée à l'ampleur de la conjugaison entre les cycles phényle adjacents dans la chaîne du polymère [14]. La deuxième bande d'absorption est attribuée à la transition du cycle

quinoïde (transfert de charge de HOMO du cycle benzénoïde au LUMO du cycle quinoïde) Cette bande dépend de l'état d'oxydation global du polymère [15].

Dans la comparaison entre les spectres d'absorption des nanocomposites PANI purs et PANI / SnO₂, nous avons observé que la position du premier pic d'absorption se déplace vers des longueurs d'onde plus courtes et le cas contraire pour le deuxième pic d'absorption qui a été déplacé vers des valeurs plus positives avec la présence de nanoparticules de SnO₂ dans les échantillons. De plus, pour les nanocomposites PANI et PANI / SnO₂ purs, les deux pics d'absorption sont déplacés vers des valeurs positives plus faibles. Ces changements entre le PANI et les nanocomposites PANI / SnO₂ peuvent s'expliquer par la concentration des polarons où l'étendue de la délocalisation des polarons dans les chaînes polymères qui est diminuée.

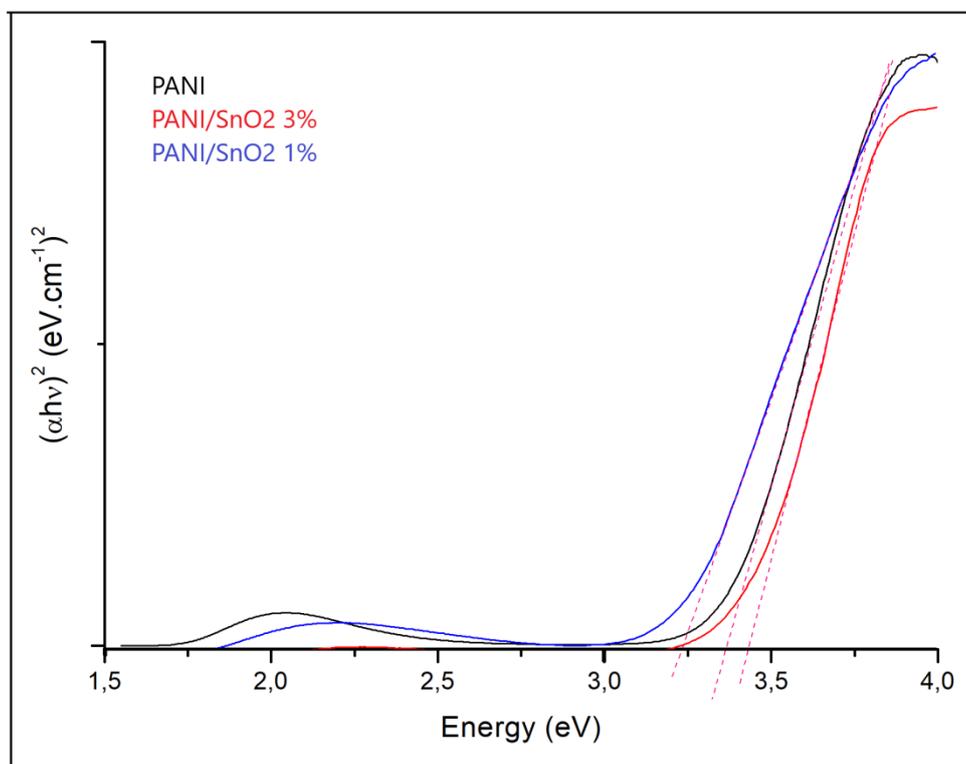


Figure V.2 (b) : spectre UV-Vis de polymère pur PANI et les nanocomposites PANI/SiO₂ (1%, 3%)

Les différents paramètres du spectre UV Vis sont notés dans le tableau V.3

<i>Echantillons</i>	λ_1 / nm	λ_2 / nm	λ_3 / nm	E_g / eV
PANI	//	317	616	3.36
PANI@SnO₂ (1%)	282	317	584	3.24
PANI@SnO₂ (3%)	282	320	564	3.43

Table V.3 – Propriétés du spectre d'absorption UV-vis (λ_1 , λ_2 et λ_3), énergie de la bande interdite optique (E_g) des nanocomposites PANI-SnO₂ (1%), PANI-SnO₂ (3%)

On remarque que la valeur du gap d'énergie optique est presque identique pour les nanocomposites, donc ils ont la même conductivité électrique, on peut conclure que l'ajout d'une quantité du renfort n'influe pas sur la conductivité des nanocomposites.

V.1.4 Caractérisation par analyse thermogravimétrique

La stabilité thermique des polymères et de ses matériaux hybrides jusqu'à 800 ° C a été évaluée par l'analyse TG. Le TGA des nanoparticules SnO₂, PANI et polymère / SnO₂ avec différentes quantités de nanomatériaux SnO₂ sont représentés sur la figure V.4

Tous les matériaux ont montré trois étapes de perte de poids. La courbe TGA du PANI présente une perte de poids supérieure à celle des nanocomposites PANI / SnO₂, en raison de l'élimination partielle des composants organiques.

La perte de poids initiale ($\approx 10\%$) observée dans le TGA de PANI est de 80 à 200 ° C qui peut être attribuée à la perte d'eau présente à la surface des matériaux ou du monomère n'ayant pas réagi dans la synthèse des échantillons.

La deuxième perte de poids ($\approx 55\%$) entre 200°C et 400°C, indiquant la décomposition du polymère. On distingue que la dégradation supplémentaire de la

structure des matériaux hybrides nécessite une température plus élevée pour être décomposer par rapport aux polymères purs.

En revanche, le PANI/ SnO₂ a montré des pertes de poids marquées, qui ont été généralement observées dans trois régions de température. Tout d'abord, la perte de poids est environ 5% entre 25 et 200°C, est attribuée à la désorption de l'eau adsorbée, la plus grande perte de poids dans la plage entre 200 et 700 °C est munie à la décomposition des chaînes PANI (perte de poids environ 30%); et enfin, la perte de poids à 800°C est comprise entre 2-4% qui correspond à la pyrolyse des échantillons [16].

Pour cette raison, la stabilité thermique du PANI est inférieure à celle du PANI / SnO₂. Ce résultat indique également qu'il existe une interaction entre le PANI et le SnO₂, ce qui augmente la température de décomposition. Cette élévation progressive de la température par rapport au PANI peut être attribuée à la cohérence des chaînes polymères provoquée par les particules d'oxyde dispersées.

Le fait que les nanoparticules se sont bien dispersées dans la matrice PANI et donc une forte interaction interfaciale entre le polymère et le SnO₂ a été obtenu.

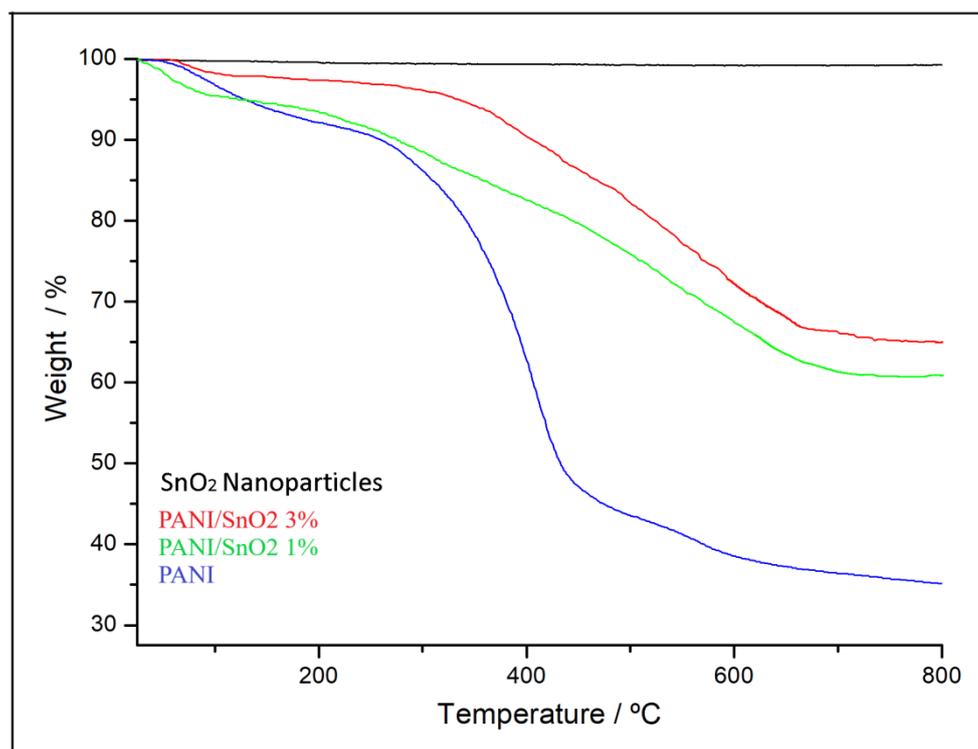


Figure V.3 Analyse thermogravimétrique de : nanoparticules de SnO₂, polymères purs et ces nanocomposites PANI/SnO₂

V.1.5 Diffraction des rayons X (DRX)

Les spectres DRX des nanoparticules SnO₂, PANI et les nanocomposites PANI / SnO₂ avec différentes quantités de SnO₂ : (1%, 3%) sont comparés à la figure V.5.

Pour les nanoparticules de gel de silice qui ont été activés par HClO₄, Les résultats révèlent des pics semi-cristalline à 26.5 °, 33.6°, 38°, 52°, 54.8°, 58°, 61.95°, 66.02° sont en bon accord avec le profil standard de SnO₂, correspondant au plan cristallins (110), (101), (200), (211), (220), (002), (310), (301), respectivement, (carte JCPDS 37-1484). Cela indique que la structure des nanoparticules de SnO₂ n'a pas été affectée par le traitement de fonctionnalisation par HClO₄.

Un large pic est observé à environ $2\theta = 23^\circ$ dans le diagramme de nanocomposite PANI/SnO₂ (1%) et absence des autres pics de cristallinité de SnO₂ cela veut dire que pour cette petite quantité de SnO₂, il y a pas une interaction entre le polymère et le nanoparticule. Tandis que dans le spectre de nanocomposite PANI/SnO₂ (3%), on

observe qu'on a presque le même diagramme que les nanoparticules SnO₂ avec un petit décalage, ce décalage est lié à des interactions polymère/SnO₂ [17]. Ce qui nous donne la preuve que le SnO₂ ajouté pourrait inclure dans la matrice de polymère résultant du changement de structure [18]. Une couverture uniforme de PANI amorphe à la surface de SnO₂ est attendue [19].

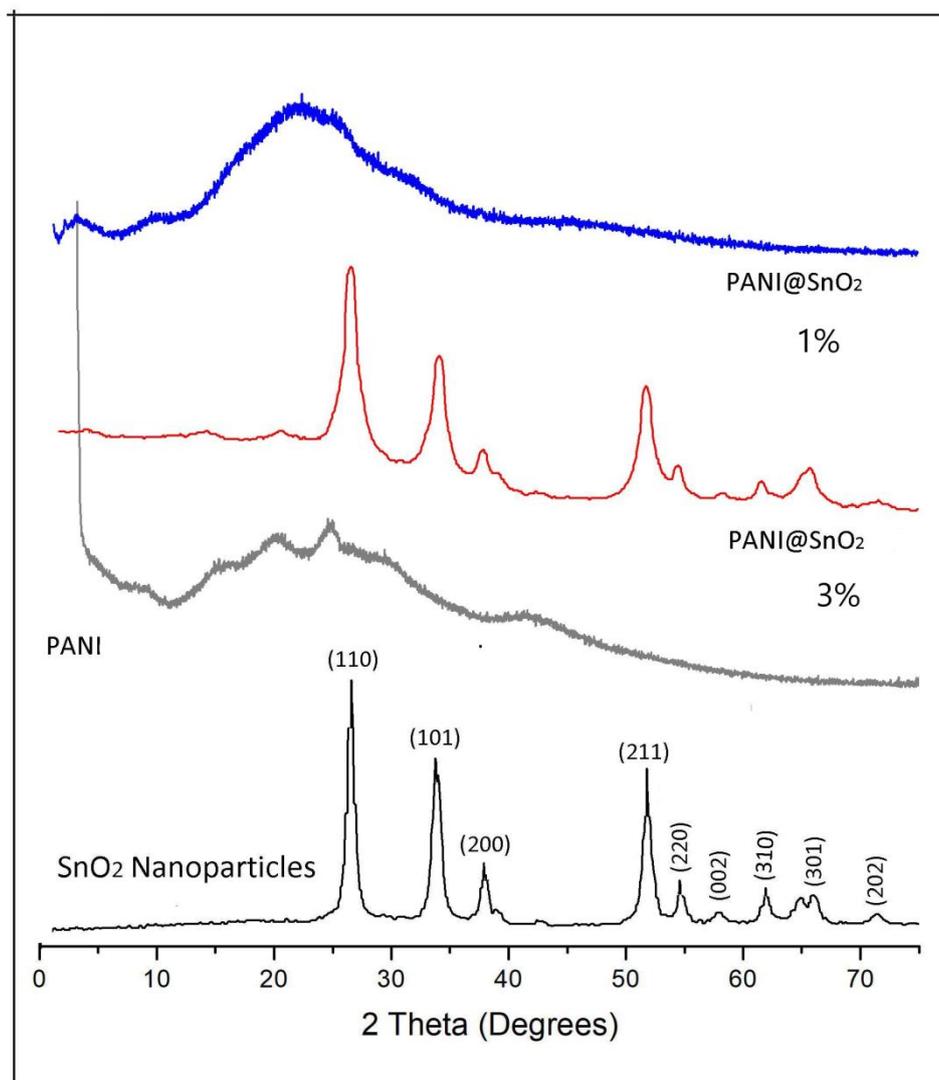


Figure V.4 Diagrammes de diffraction DRX de nanoparticules SnO₂, PANI, et matériaux polymère / SnO₂ avec différentes quantités de nanomatériaux.

Les positions des deux ensembles de pics étaient généralement les mêmes, à environ $2\theta = 21^\circ$. Ces pics démontrant la structure semi-cristalline du SnO₂ enrobée par le polymère [20] ; cependant, l'analyse DRX pour PANI / SnO₂ (3%) 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 d'une quantité de nanoparticule

V.1.6 Morphologie de surface

Pour confirmer les résultats DRX, des images MEB ont été préparées pour déterminer la dispersion des nanoparticules SnO₂ dans la matrice des polymères. La figure suivante montre les MEB de polymères PANI à la surface de nanoparticule avec différentes teneurs de SnO₂. De toute évidence, les nanoparticules SnO₂ ont été décorées avec succès à la surface des polymères et les nanocomposites ont été obtenus avec succès.

Pour PANI / SnO₂ des recherches sur les deux nanocomposites préparés ont montré que les nanoparticules de SnO₂ sont stabilisées en surface par le PANI / SnO₂. Les agrégats constitués de nanoparticules ovales sont observables. En d'autres termes, similaires à l'analyse DRX, les études MEB indiquent également une structure amorphe dans la matrice PANI. De plus, on observe des régions semi-sombres qui correspondent aux nanoparticules SnO₂ et des zones claires pour le PANI.

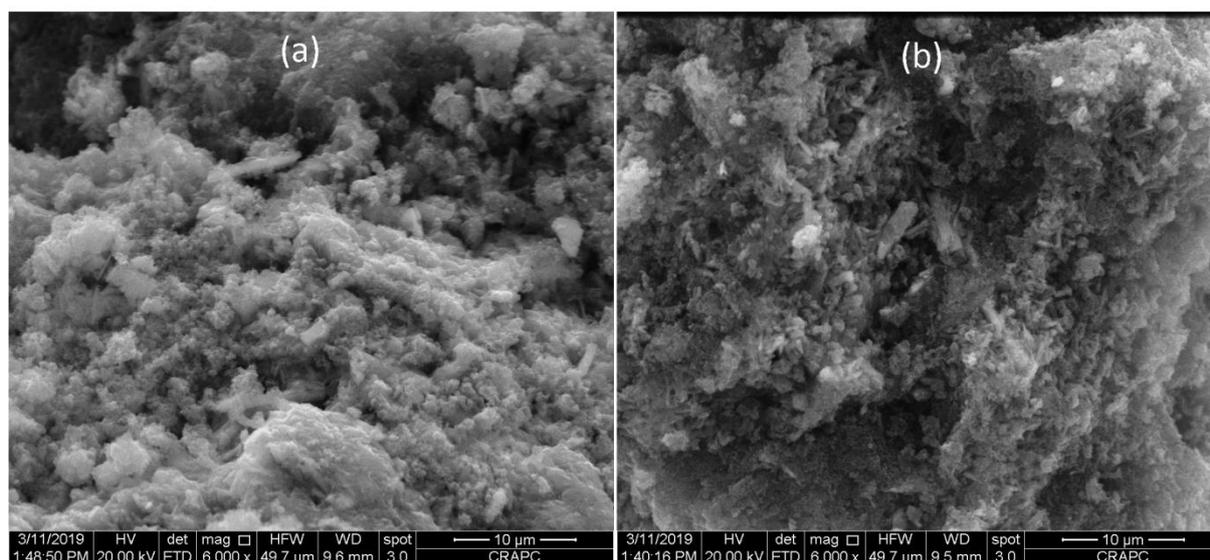


Figure V.5 : SEM des nanocomposites (a) PANI@SnO₂ (1%); (b) PANI /SnO₂ (3%);

V.1.7 propriétés électrochimiques

Afin de mettre en évidence l'influence des nanoparticules SnO₂ sur le transfert de charge dans les films de polymères, une étude par voltammétrie cyclique est effectuée sur des films de polymère (PANI) pur et des nanocomposites à base de (PANI/SnO₂) avec différentes quantités de SnO₂ (1%, 3%), les spectres obtenus sont illustrés dans la figure ci-dessous.

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

De plus, la VC de PANI/SnO₂ (1%) et PANI/SnO₂ (3%) des échantillons présentent également les mêmes caractéristiques redox de PANI pur avec un léger déplacement dans l'E_{pa} et l'E_{pc} des deux pics par rapport au polymère pur.

Ce déplacement est peut être attribuée à l'interaction du polymère avec les nanoparticules, alors que la différence des courbes VC montre qu'il existe une variation dans la structure de la chaîne, En général, tous les échantillons de PANI déposé à SnO₂ fonctionnalisées par HClO₄ montrent un bon processus d'électroactivité et gardent les propriétés électrochimiques.

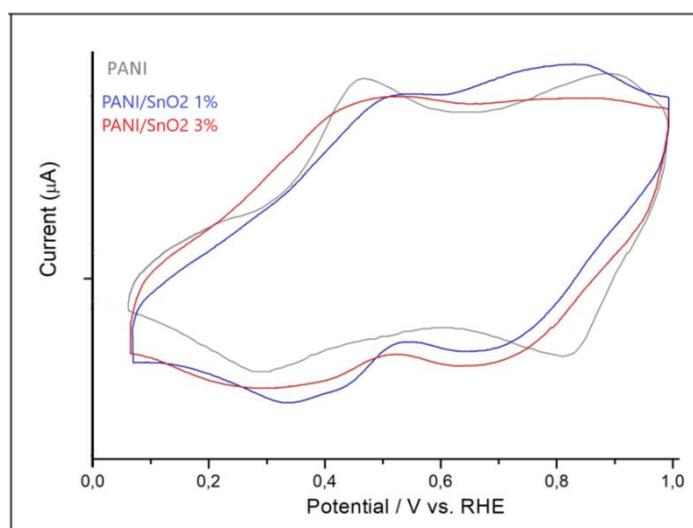


Figure V.6 Voltammogrammes cycliques enregistrés pour une électrode en carbone graphite recouverte de : polymères purs, nanocomposites PANI/SnO₂ (1%, 3%) dans une solution de HClO₄ 1M. Vitesse de balayage 50 mV.S⁻¹

Table V.4. Les paramètres électrochimiques de polymère PANI et des nanocomposites PANI/SnO₂ (1%, 3%) dans une solution de HClO₄ (1M).

électrodes	Paramètre électrochimiques (mV)					
	x_1/y_1	$E_{1/2}$	ΔE_p	x_2/y_2	$E_{1/2}$	ΔE_p
PANI	462/284	373	178	892/814	853	78
PANI/SnO ₂ 1%	518/342	430	176	842/676	759	166
PANI/SnO ₂ 3%	480/302	391	178	849/675	762	174

V.2 Caractérisation des nanocomposites (poly oASA/SnO₂)

V.2.1 Rendement massique

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

Tableau V.5 – Rendement des réactions pour la synthèse des composites à base de poly oASA avec différentes quantités de SnO₂

Produits	Poly oASA/SnO ₂ (1%)	Poly oASA/SnO ₂ (3%)
rendements	47.33%	56.17%

Ces résultats montrent que le rendement des nanocomposites augmente avec la quantité du renfort, ce qui est expliqué par l'introduction totale de la masse du SnO₂ dans le polymère.

V.2.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR)

Les spectres FTIR des différents échantillons SnO₂, poly oASA pur, poly oASA/SnO₂ 1%, poly oASA/SnO₂ 3% sont présentés sur la figure V.7.

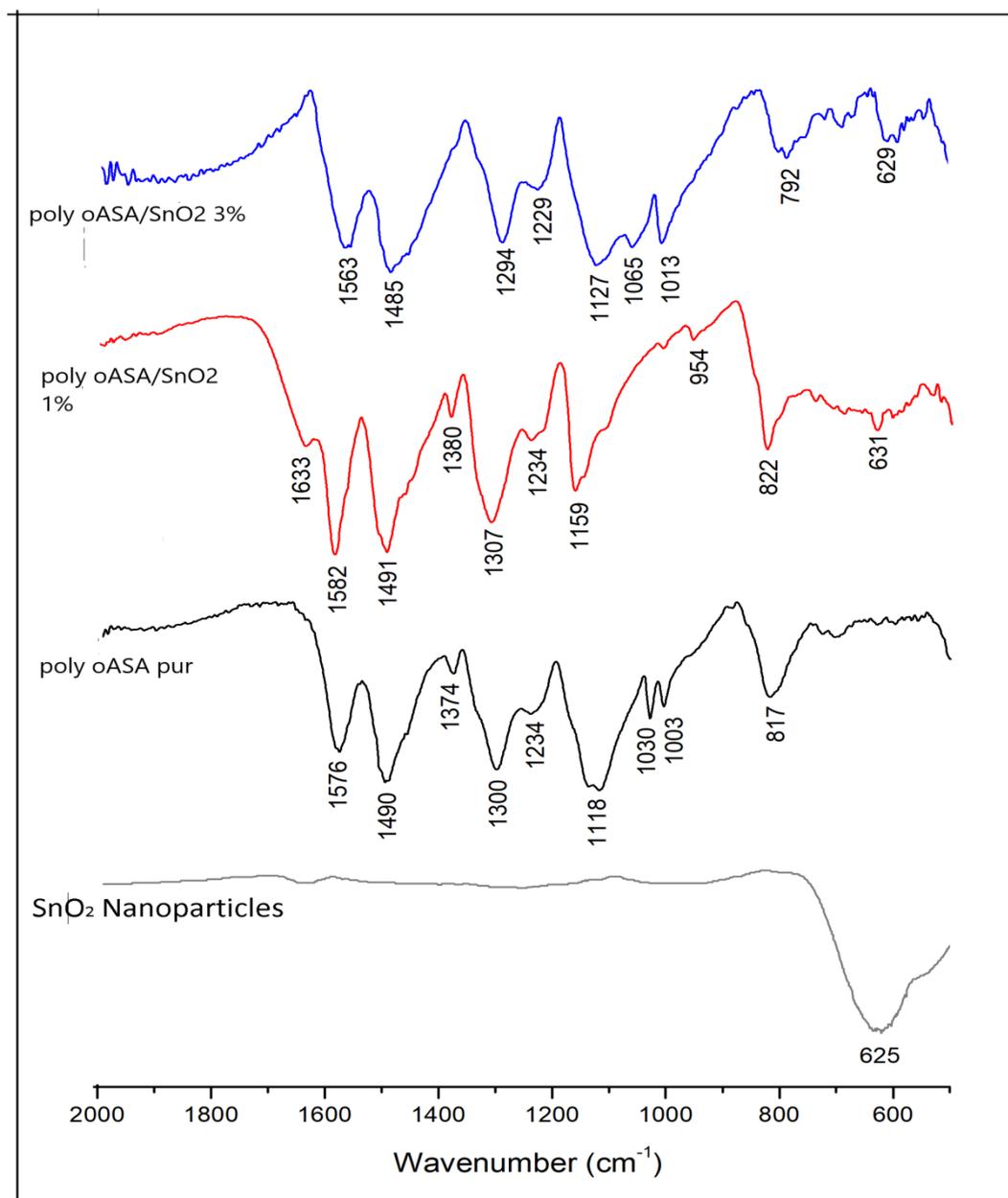


Figure V.7 : Spectres d'absorption FTIR de poly oASA/ SnO₂ (avec différentes quantités de SnO₂ : 1%, 3%).

Les spectres FTIR de SnO₂, poly oASA/SnO₂ (1%), poly oASA/SnO₂ (3%) présentent des pics de déformation à 625cm⁻¹, 631cm⁻¹, 629cm⁻¹ respectivement, sont essentiellement dus aux vibrations asymétriques de la liaison Sn-O.

Certaines bandes positionnées aux nombres d'ondes caractéristiques du poly (oASA) et poly (oASA) / SnO₂ (1%, 3%) respectivement sont illustrées comme suit :

- La bande à 1633 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations d'étirement du C=C ;
- La bande placée autour du 1576, 1582, 1563 cm⁻¹ est relative au cycle quinoïde ;
- Les pics positionnés autour du 1490, 1491, 1485cm⁻¹ sont rapportés respectivement au cycle benzénoïde et à un étirement C=C du cycle aromatique ;
- Des pics observés aux 1374-1380 cm⁻¹ et 1300-1307-1294 cm⁻¹ sont attribués successivement aux C-N du cycle aromatique diversement substitué et au mode d'étirement C-N;
- La bande placée autour du 1234, 1234, 1229 cm⁻¹ est affecté à la vibration d'étirement C-N⁺ ou C=N dans la structure du polaron pour le groupe amine aromatique des cycles benzoïques ;
- Le pic positionné autour du 1118, 1159, 1127 cm⁻¹ est dû à la vibration de flexion C-H du cycle benzénoïde ;
- Les pics apparus à 817, 822, 792 cm⁻¹ correspondent respectivement aux vibrations de flexion hors plan C-H sur un cycle.

Le tableau V.6 Pics IR de : SnO₂ fonctionnalisé par HClO₄, (A) poly oASA, (B) poly oASA/SnO₂ 1% (C) poly oASA/SnO₂ 3%

Attribution	SnO ₂	A	B	C
Liaison Sn-O	625	//	631	629
Liaison C-H hors du plan	//	817	822	792
La flexion dans le plan du C-H	//	1030	1030	1065
Etirement C-N	//	1118	1159	1127
Liaison C-N	//	1300	1307	1294

Vibration d'élongation Benzénoïde	//	1490	1491	1485
Vibration d'élongation Quinoïde	//	1576	1582	1563

V.2.3 Caractérisation par spectroscopie UV-visible

La figure V.8 représente les spectres d'absorption UV-Vis des matériaux poly oASA et la nanocomposite poly oASA/SnO₂ avec différentes quantités de nanomatériaux SnO₂.

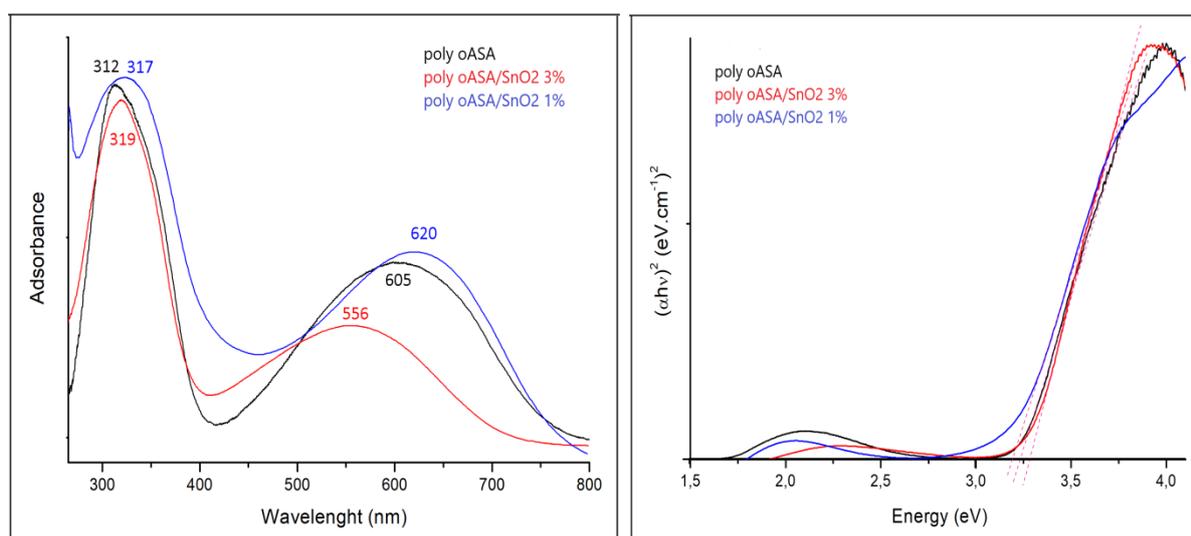


Figure V.8 : spectre UV-Vis de polymère pur poly oASA et les nanocomposites poly oASA /SnO₂ (1%, 3%)

Toutes les courbes apparaissant clairement et montrent qu'il y a deux pics d'absorption à 317 et 620 nm respectivement. Sur la base des études antérieures sur la poly oASA, la première bande est affectée à la transition $\pi - \pi^*$ du cycle benzénoïde. La deuxième bande d'absorption est attribuée à la transition du cycle quinoïde (transfert de charge de HOMO du cycle benzénoïde au LUMO du cycle quinoïde). Cette bande dépend de l'état d'oxydation global du polymère.

Dans la comparaison entre les spectres d'absorption des nanocomposites poly Oasa purs et poly oASA / SnO₂, nous avons observé que la position du premier pic d'absorption se déplace vers des longueurs d'onde plus grandes et le cas contraire pour le deuxième pic d'absorption qui a été déplacé vers des valeurs plus faibles avec la présence de nanoparticules de SnO₂ dans les échantillons. De plus, pour les nanocomposites poly oASA et poly oASA / SnO₂ purs, les deux pics d'absorption sont déplacés vers des valeurs positives plus faibles (tableau V.6).

Les différents paramètres du spectre UV Vis sont notés dans le tableau V.7

<i>Echantillons</i>	λ_1 / nm	λ_2 / nm	E_g / eV	Conductivité/S.cm ⁻¹
poly(o ASA)	312	605	3.18	6.45 x 10 ⁻⁶
Poly (o ASA)/SnO ₂ (1%)	317	620	3.28	4.25 x10 ⁻⁵
Poly (o ASA)/SnO ₂ (3%)	319	556	3.19	3.82 x10 ⁻⁵

Tableau V.7 *les différents paramètres du spectre UV-vis*

Les résultats obtenus indiquent que la conductivité de ces polymères augmente par hybridation avec des nanoparticules de SnO₂ jusqu'à 4.25 x10⁻⁵ et 3.82 x10⁻⁵ S cm⁻¹ pour les nanocomposites poly oASA/SnO₂ (1%, 3%) respectivement.

On sait que le SnO₂ présente une conductivité ($< 1 \times 10^{-4}$ S cm⁻¹) [21], étant principalement un semi-conducteur. 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 [22].

V.2.4 Caractérisation par analyse thermogravimétrique

La stabilité thermique des polymères et de ses matériaux hybrides jusqu'à 800 ° C a été évaluée par l'analyse TG. Le TGA des nanoparticules SnO₂, poly oASA et polymère /SnO₂ avec différentes quantités de nanomatériaux SnO₂ sont représentés sur la figure V.9

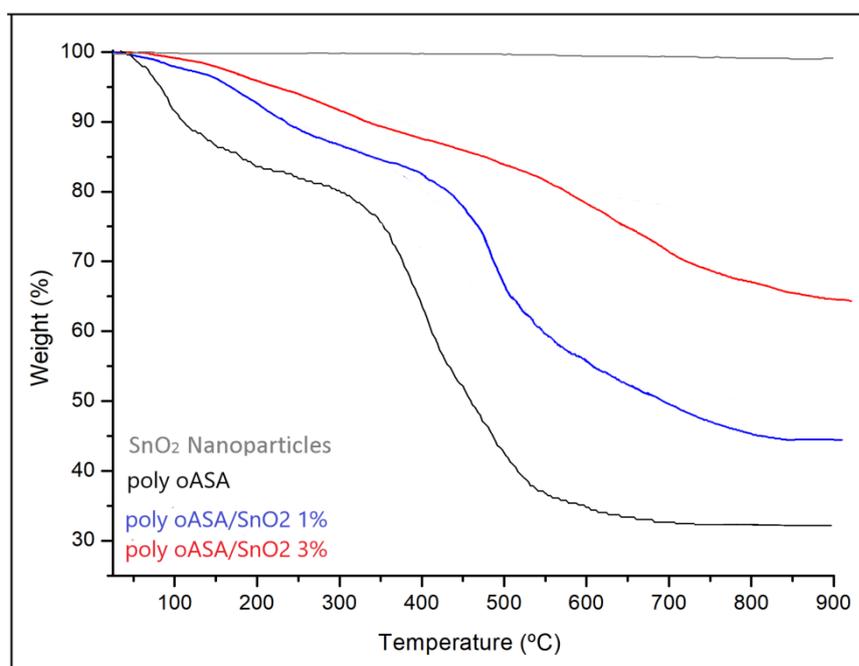


Figure V.9 Analyse thermogravimétrique de : nanoparticules de SnO₂, polymères purs et ces nanocomposites

Une perte de masse légère (~ 0,16%) a été observée lors du chauffage des particules de SnO₂ fonctionnalisées par HClO₄ jusqu'à les environs de 900°C. Cela met en évidence la grande stabilité thermique de ce matériau céramique.

Tous les autres matériaux ont montré trois étapes de perte de poids. La courbe TGA du poly oASA présente une perte de poids supérieure à celle des nanocomposites poly oASA / SnO₂, en raison de l'élimination partielle des composants organiques.

La perte de poids initiale (≈15%) observée dans le TGA de poly oASA est de 50 à 150 ° C qui peut être attribuée à la perte d'eau présente à la surface des matériaux ou du monomère n'ayant pas réagi dans la synthèse des échantillons.

La deuxième perte de poids ($\approx 60\%$) entre 200°C et 500°C, indiquant la décomposition du polymère. On distingue que la dégradation supplémentaire de la structure des matériaux hybrides nécessite une température plus élevée pour être décomposé par rapport aux polymères purs.

En revanche, le poly oASA/ SnO₂ a montré des pertes de poids marquées, qui ont été généralement observées dans trois régions de température. Tout d'abord, la perte de poids est environ 5% entre 25 et 150°C, est attribuée à la désorption de l'eau adsorbée, la plus grande perte de poids dans la plage entre 150 et 700 °C est munie à la décomposition des chaînes poly oASA (perte de poids environ 40%); et enfin, la perte de poids à 900°C est comprise entre 10% qui correspond à la pyrolyse des échantillons

Pour cette raison, la stabilité thermique du poly o ASA est inférieure à celle du poly oASA / SnO₂. Ce résultat indique également qu'il existe une interaction entre le poly oASA et le SnO₂, ce qui augmente la température de décomposition. Cette élévation progressive de la température par rapport au poly oASA peut être attribuée à la cohérence des chaînes polymères provoquée par les particules d'oxyde dispersées.

Le fait que les nanoparticules se sont bien dispersées dans le poly oASA matrice et donc une forte interaction interfaciale entre le polymère et le SnO₂ a été obtenu.

V.2.5 Diffraction des rayons X (DRX)

La figure V.10 montre les modèles DRX de nanoparticules SnO₂, et les nanocomposites poly oASA/SnO₂ avec différentes charges de nanomatériaux SnO₂ (1%, 3%).

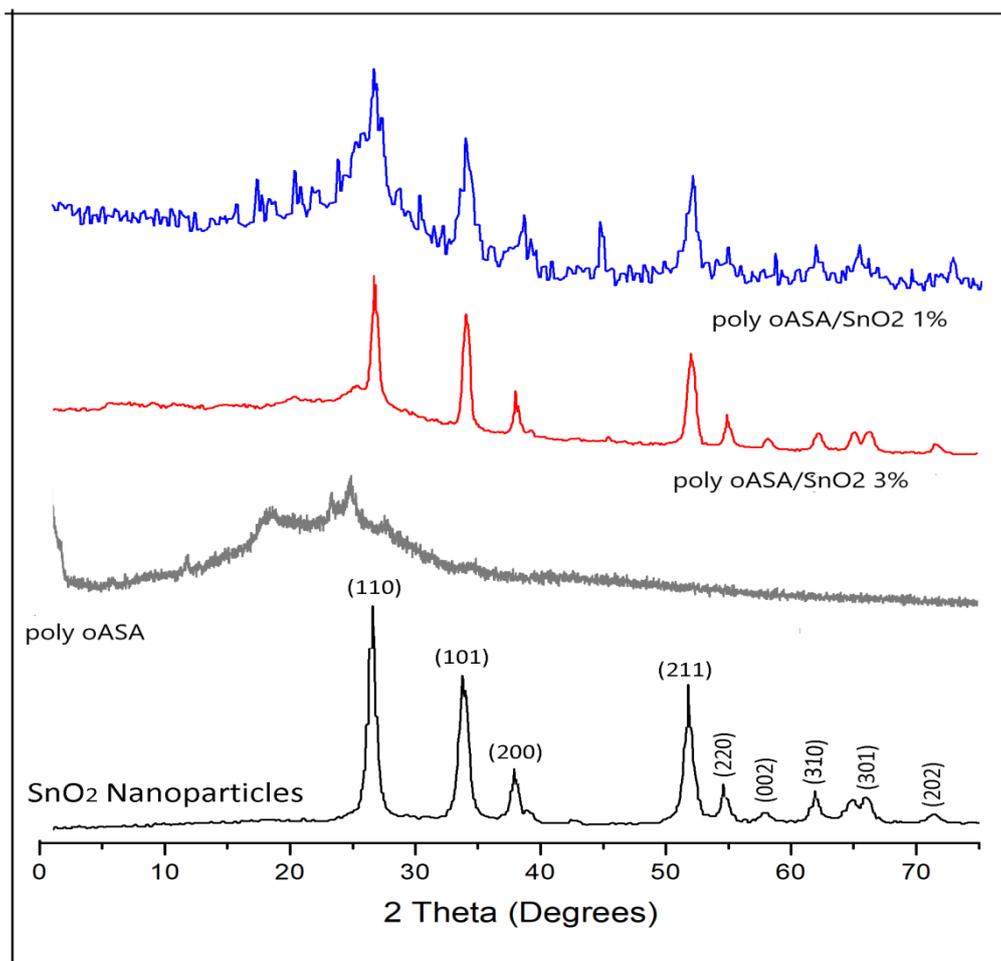


Figure V.10 : Diagrammes de diffraction DRX de nanoparticules SnO₂, poly (oASA) et matériaux polymère /SnO₂(1%,3%)

Le modèle DRX des nanoparticules SnO₂ montre des pics de diffraction correspondant aux plans cristallins (110), (101), (200), (211), (220), (002), (310), (301), (202) indiquant la structure hexagonale de SnO₂ dans le cadre JCPDS n° 36-1451. L'élargissement des pics DRX dévoile l'incorporation de nanoparticule dans l'échantillon. Les pics obtenus pour le SnO₂ ont été très pointu et bien définie, ce qui désigne la structure cristalline bien développée. Les résultats révèlent des pics semi-cristalline à 26.5 °, 33.6°, 37.6°, 51.65°, 54.8°, 58°, 61.95°, 66.02° et 71.2° respectivement, sont en bon accord avec le profil standard de SnO₂. Cela indique que la structure des nanoparticules de SnO₂ n'a pas été affectée par le traitement de fonctionnalisation par HClO₄.

Dans les spectres des nanocomposites (quantités de SnO₂: 1%, 3%), Les positions des ensembles de pics étaient généralement les mêmes, Ces pics démontrant la structure semi-cristalline du SnO₂ enrobée par le polymère [23]; cependant, l'analyse DRX pour poly oASA / SnO₂ (3%) 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 du nanoparticules. Cela donne la preuve que le SnO₂ ajouté pourrait inclure dans la matrice de polymère résultant du changement de structure [24].

Echantillons	Plan peaks	Braggs angle 2θ	d -spacing Å	FWHM 2θ	Size nm
Nanoparticules SnO ₂	(110)	26.54	3.35	0.88	29.14
	(101)	33.85	2.64	0.99	26.35
Poly oASA/SnO ₂ 1%	(110)	26.78	3.33	1.94	13.22
	(101)	33.93	2.64	1.05	24.85
Poly oASA/SnO ₂ 3%	(110)	26.69	3.33	0.68	37.72
	(101)	33.99	2.63	0.64	45.37

TABLEAU V.8 les différents paramètres calculés du DRX du SnO₂ et du nanocomposites poly oASA/SnO₂

V.2.6 Morphologie de surface

Pour confirmer les résultats DRX, des images MEB ont été préparées pour déterminer la dispersion des nanoparticules SnO₂ dans la matrice des polymères. La figure V.11 montre les MEB de polymères poly oASA à la surface de nanoparticule avec différentes teneurs de SnO₂. De toute évidence, les nanoparticules SnO₂ ont été décorées avec succès à la surface des polymères et les nanocomposites ont été obtenus avec succès.

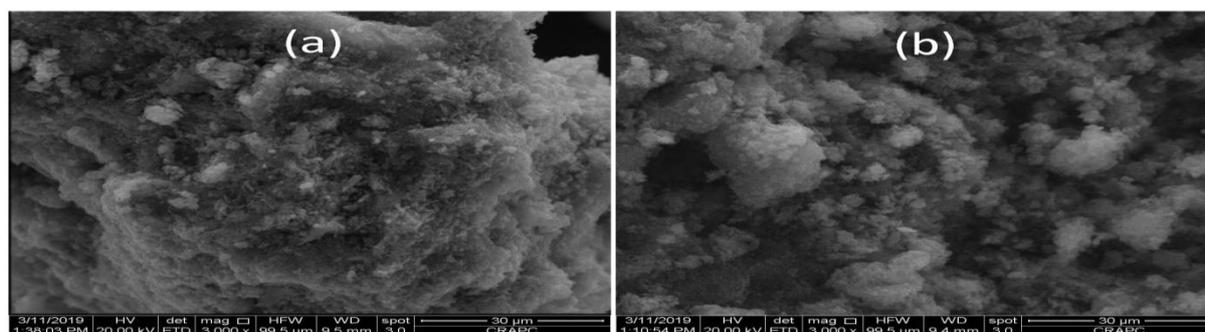


Figure V.11 : SEM des nanocomposites (a) Poly oASA@SnO₂ (1%); (b) Poly oASA /SnO₂ (3%);

Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre une méthode de synthèse des nanocomposites constitué d'un polymère conducteur polyaniline et le poly oASA avec la charge (dioxyde d'étain). Ensuite on a étudié l'influence de la quantité du renfort sur les propriétés des nanocomposites en gardant toujours les mêmes conditions opérationnels et en changeant les masses des nanoparticules de SnO₂ ;

La caractérisation de la structure moléculaire de composite polymère/SnO₂ montre que Les nanoparticules de SnO₂ 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 SnO₂.

D'après les diffractogrammes RX nous avons obtenu des nanocomposites où les nanoparticules sont entièrement encapsulées dans le polymère.

Le comportement électrochimique des échantillons a été analysé par voltamétrie cyclique. Les procédés d'oxydo-réduction observées indiquent que la polymérisation sur les nanoparticules produit des polymères électroactifs et une bonne réponse électrochimique a été observée pour les nanocomposites qui contient une masse de nanoparticule

On conclue que la structure du nanocomposite est intimement liée à la quantité d'oxyde métallique (SnO₂) utilisée et à la nature de la matrice.

Références 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. IJIMA, *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 WO₃ 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. BENYOUSSEF, 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)].

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.

Lors de ce travail, nous avons réalisé une étude sur la synthèse de matériaux composites polyaniline et poly o-aminosulfanilique avec trois nanoparticules ZrO_2 , SiO_2 , SnO_2 .

La synthèse de ces composites a été effectuée par voie chimique. Les polymères ont été obtenus par oxydation des monomères avec $(NH_4)_2 S_2O_8$ (persulfate d'ammonium), on faisant intervenir des oxydes métalliques dioxyde de zirconium, dioxyde de silicium et le dioxyde d'étain 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 $HClO_4$ 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 l'o-aminosulfanilique 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.

CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES (aniline / SiO₂)

1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR)

La caractérisation par la spectroscopie infrarouge est d'une importance major, elle permet de prédire les différents phénomènes qui ce produisent. Les spectres FTIR des trois échantillons de PANI/ SiO₂ (avec différentes quantités de SiO₂ : 0,5 g, 1g et 1,5g) sont présentés sur la figure 4.1. Sur des études antérieures, dans les nanoparticules de SiO₂, des bandes d'absorption résultant d'une vibration assymétrique Si-O (1061 cm^{-1}), vibration assymétrique de Si-OH (951 cm^{-1}) et vibration symétrique de Si-O (786 cm^{-1}). Ces bandes sont également observées dans les spectres des différents nanocomposites avec un petit décalage.

Les bandes de vibrationas symetrique Si-O (1091, 1147, 1138 cm^{-1}) des nanocomposites PANI/ SiO₂ pour les quantités (0,5g, 1g et 1.5g) respectivement, ce mode a été déplacé vers un nombre d'onde superieur par rapport à celle de nanoparticule SiO₂ (1061 cm^{-1}), cela peut être dû à l'interaction entre le PANI et les nanoparticules de SiO₂.

Les nanocomposites PANI/ SiO₂ (avec différentes quantités de SiO₂ : 0,5g, 1 g et 1,5g) présentent des pics à 903 cm^{-1} , 817 cm^{-1} , 817 cm^{-1} respectivement qui sont attribués à la liaison C-H hors du plan, tandis que les bandes à environ 1217 cm^{-1} , 1280 cm^{-1} , 1287 cm^{-1} sont associées au mode de vibration de liaison C-N.

La bande qui apparaissait entre 3219 cm^{-1} et 3231 cm^{-1} et attribé à l'étirement N-H, la présence de ces bandes caratéristiques montre la formation du sel éméraldine

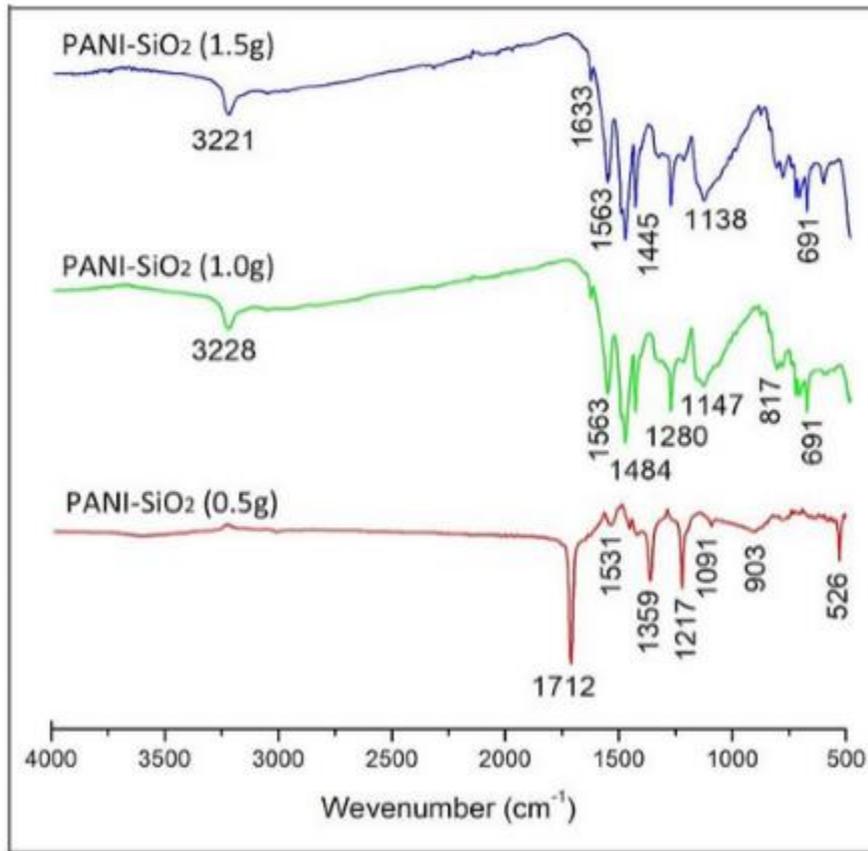


Figure 4.1 – Spectes d'absorption FTIR de PANI/ SiO₂ (avec différentes quantités de SiO₂ : 0,5g, 1g et 1,5g).

En outre, la comparaison entre les spectres des nanocomposites PANI/ SiO₂ et le spectre PANI pur, montre que les bandes vibratoires de l'anneau aromatique PANI (1573,1487 cm^{-1}), se déplacent vers un nombre inférieur avec la diminution du quantité du renfort SiO₂, ce qui suggère la présence de 0,5g de nanoparticule SiO₂ suffisante pour favoriser une plus grande interaction entre le polymère PANI et la nanopoudre SiO₂, comme cela a été rapporté dans le nanocomposite poly (dissulfure de 2-aminophényle) (2APhS)/ SiO₂. Le pic autour de 691 cm^{-1} sont attribués à bande de déformation de la liaison C-C en dehors du plan des cycles aromatiques monosubstitués.

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

Table Les pics caractéristiques IR des nanoparticules de SiO₂, et des nanocomposites PANI/ SiO₂ avec différentes quantités de SiO₂ (0.5g, 1g et 1.5g).

ANNEXE

Attribution	SiO ₂	PANI/SiO ₂ (0.5g)	PANI/SiO ₂ (1g)	PANI/SiO ₂ (1.5g)
C-C en dehors du plan des cycles aromatiques monosubstitués	//	526	691	691
C-H en dehors du plan		903	817	817
Vibration d'élongation des cycles quinoïdes		1531	1563	1556
Vibration d'élongation des cycles benzoïdes		1359	1484	1486
-C-N		1217	1280	1287
Vibration d'étirage -NH		3219	3228	3231
Vibration d'étirage -NH ₂		1712	1650	1638
Vibration asymétrique Si-O	1060	1091	1147	1138
Vibration symétrique Si-O	793	771	748	736

Un pic intense (1712 cm^{-1}) pour PANI/ SiO₂ (0.5g) qui correspond à la conversion des cycles quinoïdes en benzoïdes, l'intensité de ce pic sera diminuée avec l'augmentation de la quantité de SiO₂, il est évident que la position des pics qui est associée au polymère PANI/ SiO₂ a été influencée par l'ajout des nanoparticules de SiO₂.

2. Analyse par spectroscopie UV-visible

Les spectres d'absorption UV-vis représentatifs de PANI/ SiO₂ avec différentes quantités de SiO₂ : (0,5g, 1g et 1.5g) sont représentés sur la figure 4.2.

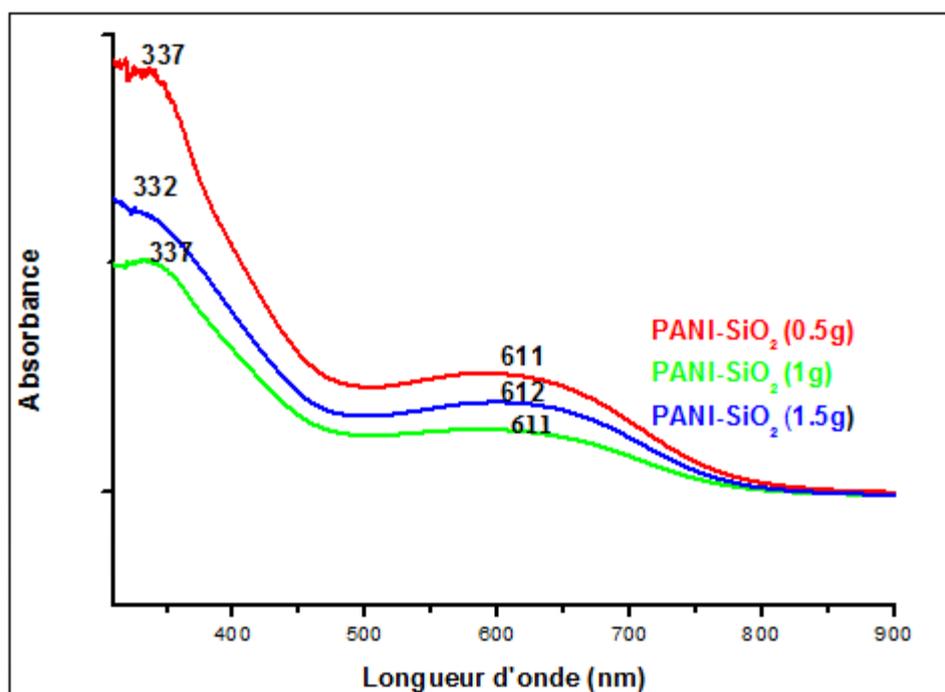


Figure – Spectres UV-vis de PANI/ SiO₂ avec différentes quantités de SiO₂ : (0.5g, 1g et 1.5g).

Le spectre de ces trois échantillons a montré deux bandes avec un maximum à 337 nm et 612nm respectivement. La première bande est attribuée à la transition du cycle benzoïde, la deuxième bande est attribuée à la transition du benzène à la quinoïde. Une comparaison similaire peut être faite entre ces trois échantillons.

Table Propriétés du spectre d'absorption UV-vis , énergie de la bande interdite optique (E_g) des nanocomposites PANI-SiO₂(0.5g), PANI-SiO₂ (1g) et PANI SiO₂(1.5g)

Échantillons	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_{onset} (nm)	E_g (eV)
PANI-SiO ₂ (0.5g)	337	611	500	2.48
PANI-SiO ₂ (1g)	332	612	502	2.47
PANI-SiO ₂ (1.5g)	337	611	500	2.48

On remarque que la valeur du gap d'énergie optique est presque identique pour les trois nanocomposites, donc ils ont la même conductivité électrique, on peut conclure que l'ajout de la masse du renfort n'influe pas sur la conductivité des nanocomposites.

3. Propriétés électrochimiques

Le comportement électrochimique des trois PANI/ SiO_2 (avec différente quantité de SiO_2 : 0,5g, 1g et 1,5g) a été étudié (figure 4.4). Les analyses de la voltamétrie cyclique ont été effectuées pour tester l'électroactivité des polymères.

Dans le cas du nanocomposite PANI/ SiO_2 (0.5g) deux processus d'oxydation séparés sont observés. Le premier apparaît à (0.49/0.31V), qui résulte d'une différence $\Delta EP_1=180mV$. Le second processus est observé à (0.71/0.66V) et donne une valeur $\Delta EP_2=150mV$. Le premier procédé redox est dû à l'oxydation de la forme leuco-éméraldine à l'éméraldine et le second est dû à l'oxydation de l'éméraldine à la forme pernigraniline. PANI/ SiO_2 (1g) présente trois processus d'oxydation, le premier à (0.35/0.27V) avec un $\Delta EP_1=80mV$, le deuxième à (0.68/0.43V) avec un $\Delta EP_2=250mV$ et le troisième à (0.90/0.66V) avec un $\Delta EP_3=340mV$.

Le nanocomposite PANI/ SiO_2 (1.5g) où on a enregistré quatre pics anodiques sont observés à (0.20, 0.32, 0.48 et 0.68V) et trois pics cathodiques observés à (0.19, 0.30 et 0.66V), qui correspondent aux états d'oxydations de ce produit.

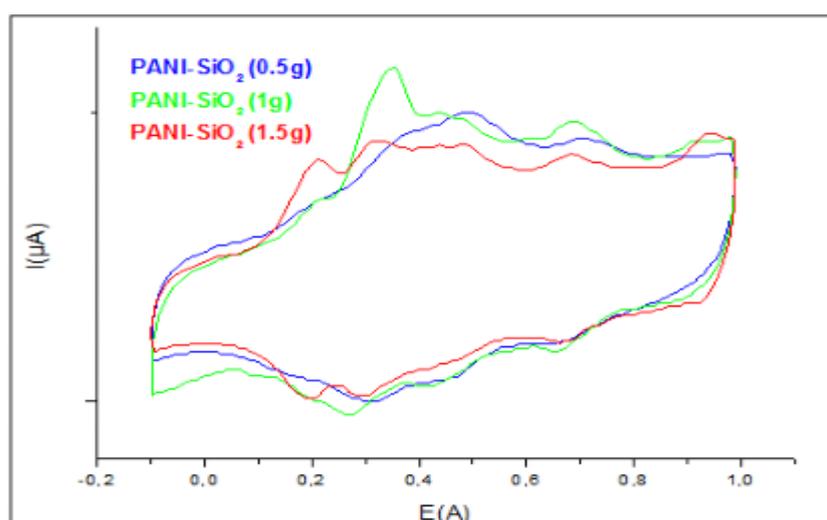


Figure : Réponse électrochimique de PANI/ SiO_2 avec différentes quantités de SiO_2 : (0.5g, 1g et 1.5g).

Référence bibliographique

F/Z KOUIDRI « Fonctionnalisation et activation de surface des oxydes métalliques pour la synthèse d'un nanocomposite hybride organique/inorganique. » Thèse de doctorat ; université MASCARA (2019)