

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



Université Ferhat Abbas Sétif 1

Université Ferhat Abbas –Sétif

Faculté Des Sciences

Department : Physique

Spécialité : Physique des matériaux



Centre De Recherche En Technologies Industriel

(CRTI)

Unité de Développement des Couches Minces et

Application

MEMOIRE DE MASTER

Thème :

**Synthèse et caractérisation de films
composites de M : (NiCu) -PAni /PVA**

Présenté par :

Hanane Khouni

Jury de soutenance :

Dalila Chouder	Professeur	Université F.A Sétif-1-	Président
Ouafia Belgherbi	Maitre de recherche B	Unité de recherche UDCMA Sétif	Encadreur
Leila Lamiri	Maitre de recherche A	Unité de recherche UDCMA Sétif	Examinateur
Delloula Lakhdari	Attachée de recherche	Unité de recherche UDCMA Sétif	Co-Encadreur

Promotion : septembre 2021

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de centre de recherche en technologie industrielles (CRTI). Unité de développement d'application de films minces (UDCMA)

Avant tout, je remercie Allah qui m'a donné la force, le courage, la volonté et la patience pour réaliser ce travail.

*Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à mon encadreur Dr. **Ouafia Belgherbi** et Co- encadreur Dr. **Delloula lakhdari** pour les conseils et le soutien qu'il m'a accordé durant ce travail, malgré toutes les difficultés durant la réalisation de ce mémoire. Je les remercie de m'avoir fait confiance et de m'avoir guidée, orientée tout au long de cette période.*

*Je voudrai adresser mes vifs remerciements aux membres de jury **Dalila Chouder** professeur à l'université Ferhat Abas Sétif et **Leila Lamiri** Maitre de recherche A à L'unité de développement des couches minces et applications, qui ont accepté de lire et de juger mon travail.*

*Je remercie également le doctorant **Mr Aouissi Tabar** pour ses précieux conseils.*

Enfin, je ne peux passer cette occasion sans rendre hommage à mes enseignants de la Faculté des sciences Université Ferhat Abbas setif-1, ainsi qu'à tous ceux qui ont contribué à la réussite de ma formation.

DEDICACES

*A mes très chers parents **Amar** et **Fatima** pour votre amour,*

Vos sacrifices, votre dévouement et votre patience

inconditionnels ,

Que dieu vkous garde, Je vous aime de tout mon cœur.

*A mes jolie sœurs **Sara**, **Meriem**, **Kenza** et **Hasnaa**,*

Vous ensoleillez ma vie, je vous adore

*A mes chères petites **Taha** et **Rekia***

*A ma chère amie **Aicha** pour son soutien et ses encouragements,*

A tous ceux que j'aime,

Je dédie ce mémoire.

Table de matière

Remerciements	I
DEDICACES	II
Listes des figures.....	III
Listes des Tableaux	VI
Abréviations	VII
Introduction générale	1
Références	3
CHAPITRE I:Etude bibliographique	
I. Les polymères conducteurs	5
a) Les polymères conducteurs ioniques	6
b) Les polymères conducteurs intrinsèque	6
c) Les polymères conducteurs extrinsèques	6
I.1.Dopage des polymères conducteurs	7
I.1.a. Mécanisme du dopage	7
I.3. La polyaniline	7
I.3.a. Propriétés du PANi	8
I.3.b. Les formes de la polyaniline	8
I.3.c. Dopage de la polyaniline	9
I.3.d. Différentes voies de synthèses de la polyaniline	11
I.3.e. Principales applications de polyaniline	13
I.4. L'élément de nickel	14
I.5. L'élément de cuivre	15
I.6.L'élément de polyvinyle alcool(PVA)	16
I.7. les matériaux composites	17
I.7.a. Composites Polymère/Métal	17

Référence	20
Chapitre II:Méthodes et techniques de caractérisation	
II-Méthode chimique	23
II.1. Matériels utilisée	23
II.2. Les produits utilisés	23
a)Monomère	23
b)Solvants	23
c)Oxydent	23
d)Dopent	23
e)Stabilisants	23
f)Solvant et électrolyte support	24
II-3 Préparation d'une électrode de travail	26
II.4. Techniques de caractérisation	26
II .4 .1 .La caractérisation Spectroscopie UV-visible	26
II.4.2.Analyse thermogravimétrique	28
II.4.3 .Spectroscopie infrarouge	30
II.4.4 .Microanalyse X couplée à un microscope électronique à balayage (MEB/EDX)	32
II.5. Méthodes d'électrochimiques	33
II.5.1 .Voltamètre cyclique (CV)	33
Références	36
Chapitre III :Résultats et discussion	
III.1.Caractérisation des films composites	39
III.2. Mécanisme réactionnel	40
III.3. Caractérisations spectroscopiques	42
III.3.1. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible	42
III.3.2 Caractérisation par spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	44

III.3.3. Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB – EDX)	47
III.3.4. Caractérisation par analyse thermogravimétrique (ATG)	48
III.4. Etude de la réactivité électrochimique de l'électrode Ni-PAni/PVA	50
III.4.1 Comportement de l'électrode Ni-PAni/PVA en présence de l'acide ascorbique	50
III .4. 2 Effet de la concentration d'acide ascorbique	51
III.4.3 Stabilité de l'électrode Cu ₂ O/ITO vis-à-vis de l'oxydation de l'éthanol	51
Références	53
CONCLUSION	55
Résumé	57

Listes des figures

● Chapitre 1

Figure (I .1). Formule général de la polyaniline.

Figure (I .2). Sel d'émeraude (ES).

Figure (I.3). Structures chimiques des différentes formes de la polyaniline.

Figure (I.4). Dopage de type acide de la PAni-EB.

Figure (I .5). Mécanisme de synthèse électrochimique de la polyaniline.

Figure (I.6). Les principales voies de synthèse de nanoparticules métalliques dans des matrices polymère.

● Chapitre 2

Figure (II.1). Processus de préparation de PVA.

Figure (II.2). Préparation de solution PAni/PVA (a) avant, (b) après l'ajout de l'oxydant APS.

Figure (II.3). Processus de préparation de M-PAni/PVA (M : Ni, Cu).

Figure (II.4). Schéma d'une électrode à film composite.

Figure (II.5). Galvanostat de type Voltalab PGZ 301 piloté par un ordinateur.

Figure (II.6). Domaine spectral de la lumière Visible.

Figure (II.7). Image de l'appareil UV-vis.

Figure (II.8). Schéma d'un appareil d'analyse thermogravimétrique (ATG).

Figure (II.9). Schéma de principe de l'Analyse thermogravimétrique (ATG).

Figure (II.10). (a) Principe du spectromètre FTIR. (b) Spectromètre FTIR (Sétif-1).

Figure (II.11). Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.

Figure (II.12). Représente image de MEB-EDX de lab unv Farhat Abbas Sétif.

Figure (II.13). Profil courant-potentiel typique pour un voltammogramme cyclique.

Figure (II.14). Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.

● Chapitre 3

Figure (III .1). photographie des films composite : (a) PVA, (b) PAni /PVA, (c) Ni-PAni/PVA, (d) Cu-PAni/PVA et (e) NiCu-PAni/PVA .

Figure (III.2). Mécanismes de formation de (a)PVA, (b) PAni/PVA, (c) Métal –PAni /PVA respectivement.

Figure (III.3). Spectre UV-VIS des films : (a) PVA, (b) PAni/PVA, (c) Ni -PAni/PVA, (d) Cu -PAni/PVA et (e) Ni Cu -.PAni/PVA.

Figure (III.4).Tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction $h\nu$ pour déterminer l'énergie directe de la bande interdite des films : (a) PAni/PVA, (b) Ni-PAni/PVA, (c) Cu-PAni/PVA et (e) NiCu-PAni/PVA.

Figure (III.5). Spectres infrarouge de : PVA, PAni/PVA, Ni-PAni/PVA, Cu-PAni/PVA, NiCu-PAni/PVA.

Figure(III.6) .images MEB-edx de **a)** PVA, **b)** PAni/PVA , **c)**Cu-PAni/PVA, **d)**Ni-PAni/PVA ,**e)**NiCuPAni/PVA.

Figure (III.7). Courbes d'Analyse thermogravimétrique PVA, PAni/PVA, NI-PAni/PVA, Cu-PAni/PVA et Ni Cu -PAni/PVA.

Figure (III.8). Voltammogramme cycliques enregistrés sur l'électrode Ni-PAni/PVA en absence (a) et en présence (b) de l'acide ascorbique en milieu acide.

Figure (III .9). (a) Variation de la réponse de l'électrode Ni-PAni/PVA suite à l'injection progressive de différentes concentrations d'acide ascorbique dans une solution H_2SO_4 0,5 M. (b) Courbe de calibration de la réponse de l'électrode.

Figure (III .10). Chronoampérogramme de l'électrode Ni-PAni/PVA dans une solution de 0.5 M H_2SO_4 + 5 mM AA, $t= 60$ min et $E=450$ mV/ECS.

Liste des Tableaux

- **Chapitre 1**

Tableau (I.1). Familles de polymères conjugués.

Tableau (I.2). Quelques polymères communs.

Tableau (I.3). Représente les propriétés de l'élément de nickel.

Tableau(I.4). Représente les propriétés de l'élément Cuivre.

Abréviations

PAni : Polyaniline

PVA : le polyvinyle alcool

DMSO : diméthylsulfoxyde

DMF : diméthylformamide

APS : peroxydisulfate d'ammonium

NiCl₂ : Chlorure de Nickel

CuCl₂ : Chlorure de cuivre

Ni : Nickel

Cu : Cuivre

LEB : Leucoéméraldine base

ES : Éméraldine sel

EB : Éméraldine base

PB : Pernigraniline base

AA : Acide ascorbique

(NH₄)₂ S₂O₈ : le peroxydisulfate d'ammonium

E_g : Energie de gap

σ : La conductivité

ATG : Analyse thermogravimétrique

UV-vis : Ultraviolet Visible

MEB/EDX : Microanalyse X couplée à un microscope électronique à balayage

UV-vis : spectroscopie UV-Visible

FTIR : Spectroscopie infrarouge

VC : Voltamétrie cyclique

CA : Chronoampérométrie

V_b : Vitesse de balayage

LED : les diodes électroluminescentes

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Au cours de ces dernières années, des travaux de recherche intensifs ont été consacrés aux polymères conducteurs en raison de leur application potentielle dans de nombreux domaines tels que les capteurs chimique [1,2], des membranes commutables [3], des revêtements anticorrosifs [4], biocapteurs [5,6], les dispositifs électrochromiques [7], les supercondensateurs [8] et les batteries rechargeables [9]. Pour améliorer les propriétés de ces composés, plusieurs nouvelles approches ont été développées qui consistent à combiner des polymères conducteurs et des nanoparticules.

Les matériaux hybrides (organique-inorganique) représentent une nouvelle classe de matériaux, car ils peuvent combiner les avantages des deux composants et offrir des possibilités d'application. Combinent les avantages des deux composants et offrent des propriétés spéciales grâce à la modification de chacun d'entre eux l'autre.

Le développement de capteurs électrochimique a attiré beaucoup d'attention en raison de leurs importantes applications dans divers domaines aussi bien clinique qu'industriel comme l'agro-alimentaire (colorants, conservateurs...), les industries chimiques (réactifs, solvants, mélanges...) et pharmaceutiques (médicaments de synthèse). Les métaux nobles tels que le platine [10], l'or et leurs alliages ont été utilisés pour la détection du glucose et de l'acide ascorbique [11]. Toutes ces électrodes présentent un problème majeur qui est le coût élevé, ce qui limite leurs applications.

Pour résoudre ces problèmes, beaucoup d'efforts ont été consacré pour réaliser des électrodes stables, facile à utiliser et à faible coût.

Parmi ces électrodes, les polymères conducteurs connaissent un essor considérable et sont de plus en plus utilisés dans des applications allant du domaine du vivant (médecine, biologie) aux domaines plus larges tels que la chimie ou la physique.

La polyaniline (PAni) fait partie de ces nouvelles générations de matériaux polymères. Il est l'un des plus importants et des plus utilisés notamment du fait de ses propriétés telles que la facilité de préparation, sa biocompatibilité ou encore sa stabilité environnementale et sa conductivité électronique élevée permettant son utilisation dans de nombreuses applications telles que les (bio) capteurs, ou les super condensateurs.

Cependant, des limitations telles que l'insolubilité et une mauvaise résistance mécanique sont des barrières pour leur application. L'amélioration de ces propriétés peut être obtenues en formant un matériau composite « organique- inorganique) afin d'améliorer les

Introduction Générale

propriétés optiques et mécaniques. L'alcool polyvinylique a été utilisé comme polymère isolant et combiné au PANi en utilisant la polymérisation chimique pour améliorer les propriétés de ce dernier. Les additifs inorganiques tels que les sels de métaux de transition ont un effet considérable sur les propriétés optiques et électriques du polymère [12].

Le présent travail consiste à la préparation et à la caractérisation par différentes méthodes physicochimique et électrochimique des films hybrides par une méthode chimique dite casting.

Il consiste aussi à l'étude de l'activité électrocatalytique des films ainsi élaborée, notée Ni-PANi/PVA, Cu-PANi/PVA, vis-à-vis de l'oxydation de l'acide ascorbique présent en faible concentration dans une solution acide.

Le manuscrit est divisé en trois chapitres : le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique dans lequel sont présentées les principales informations sur les polymères organique, leurs composites plus particulièrement la polyaniline et ses différentes propriétés et applications.

Le second chapitre est consacré à la méthode d'élaboration des films qui font l'objet de ce mémoire, aux rappels théoriques des méthodes de caractérisations, qu'elles soient physico-chimique ou électrochimiques.

Le dernier chapitre est consacré aux résultats obtenus et nous nous termineront par une conclusion générale qui finalise le travail.

Références

- [1] S. Kavirajaa Pandian, M. Sharifah, P. Sook-Wai, "Chemical Sensor for Hydrazine Detection using Polyaniline Thin Film", *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 21 (4), 762 – 769 ,2017.
- [2] T. Sen, S.A Mishra and N.G. Shimpi, "Synthesis and sensing applications of polyaniline nanocomposites: a review", *RSC Advances*, 6, 42196-42222 ,2016.
- [3] C. Wei Lin, S. Xue, C. Ji, S.C Huang, V. Tung, and R. B. Kaner, "Conducting Polyaniline for Antifouling Ultrafiltration Membranes: Solutions and Challenges", *Nano Letter*, 21(9), 3699–3707, 2021.
- [4] Y. Zhang, Y. Shao, X. Liu, C. Shi, Y. Wang, , X. Zeng, and Y. Yang, "A study on corrosion protection of different polyaniline coatings for mild steel", *Progress in Organic Coatings*, 111, 240-247, 2017.
- [5] O. Belgherbi, D. Chouder, D. Lakhdari, C. Dehchar, S. Laidoudi, L. Lamiri, A. Hamam and L. Seid, "Enzyme-Free Glucose Sensor Based on Star-Like Copper Particles-Polyaniline Composite Film", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30(7), 1-10 , 2020.
- [6] D. Lakhdari, A. Guittoum, N. Benbrahim, O. Belgherbi, M. Berkani, Y. Vasseghian, N. Lakhdari, " A novel non-enzymatic glucose sensor based on NiFe(NPs)–polyaniline hybrid materials", *Food and Chemical Toxicology*, 151, 112099, 2021.
- [7] A. Bessière, C. Duhamel et al., Study and optimization of a flexible electrochromic device based on polyaniline
- [8] S. Kumar, A.S. Dhaliwal, "Cyclic Voltammetry Synthesis of Polyaniline as Supercapacitors Electrode", *Materials Today: Proceedings*, 21(4), 1833-1839 ,2020.
- [9] Z. Li and L. Gong, "Research Progress on Applications of Polyaniline (PANI) for Electrochemical Energy Storage and Conversion", *Materials*, 13(3), 548, 2020.
- [10] M. Amayreh, W. Hourani, M. K. Hourani, "Voltammetric Determination of Ascorbic Acid in Pharmaceutical Formulations Using Modified Iodine-Coated Platinum Electrode", *Journal of Analytical Chemistry*, 28 (02), 346228 , 2021.
- [11] M. Asunción Alonso, O. Domínguez, A. Saldaña, M. Julia Arcos, « Determination of ascorbic acid in serum samples by screen-printed carbon electrodes modified with gold nanoparticles", *Talanta*, 174, 733-737 , 2017 .
- [12] B. De, S. Banerjee, T. Pal, K.D. Verma, A. Tyagi, P. K. Manna, K. Kar, "Transition Metal Oxide/Electronically Conducting Polymer Composites as Electrode Materials for Supercapacitors". In: Kar K. (eds) *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials II*.

Springer Series in Materials Science, vol 302. Springer, Cham, 2020.

CHAPITRE I:

Etude bibliographique

Ce chapitre c'est une étude bibliographique nous présenterons dans cette étude les principales informations sur les polymères organiques, les métaux de transitions (Nikel, Cuivre), leurs composites plus particulièrement la polyaniline et ses différentes propriétés et applications.

I. Les polymères conducteurs

Un polymère est en effet une macromolécule obtenue par la répétition d'une unité constitutive, encore appelée unité de répétition(monomère) , comportant un groupe d'atomes liés par des liaisons covalentes[1] , tandis que les liaisons inter chaînes sont plus faibles. La présence de liaisons faibles et fortes apporte aux matériaux polymères des propriétés physicochimiques particulières[2].

A côté des polymères « usuels », il existe une catégorie de polymères moins connue : les polymères conjugués. Ils se différencient des autres polymères par la présence d'un squelette riche en doubles liaisons et en noyaux aromatiques (la polyaniline) ce qui permet une délocalisation des électrons. Ils ont l'avantage de combiner les propriétés mécaniques des polymères et les propriétés électriques des métaux [3] .

cette catégorie a été découverte la fin des années 1970, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa, lauréats du prix Nobel de Chimie de l'année 2000, 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 enlever des électrons (par oxydation) ou à ajouter (par réduction) [4], plusieurs polymères conjugués ont été développés et investigués. Dans certaines conditions, ces derniers présentent une conductivité électrique équivalente à certains métaux[5].

Dans le Tableau I.1, différents polymères conjugués sont répertoriés par familles de structures chimiques (cf. Figure I.1)

Tableau (I.1). familles de polymères conjugués[6].

Famille de polymère	Exemple
• Polyénique	Poly(acétylène) (PA)
• Aromatique	Poly(para-phénylène) (PPP)
• Aromatique hétérocyclique	Poly(thiophène) (PT) Poly(3-alkylthiophène) (P3AT)
• Aromatique hétéroatome	Poly(pyrrole) (PPy) Poly(para-sulfure de phénylène) (PPS) Poly(aniline) (PANI)
• Mixte	Poly(para-phénylènevinylène) (PPV) Poly(para-thiénylènevinylène) (PTV)

il existe trois principaux types de matériaux conducteurs à base de polymères conjugués : [7]

a) Les polymères conducteurs ioniques

Sont généralement des complexes polymère/sel. Pour avoir un bon conducteur ionique, il faut une bonne solvation du sel, assurée par la présence d'hétéroatomes (O, S, P ou N) et une bonne mobilité des chaînes. Ces polymères sont principalement utilisés comme électrolytes dans des batteries rechargeables de forte densité d'énergie [8].

b) Les polymères conducteurs intrinsèques

Presque toujours organique alliant les propriétés électriques, électroniques, magnétiques et optiques d'un métal aux propriétés mécaniques et de mise en œuvre des polymères conventionnels [9]. Ces polymères ont une structure chimique particulière (doubles liaisons conjuguées) qui permet par dopage d'obtenir des matériaux ayant une conductivité électrique variable et des propriétés uniques. Les PCI naissent à partir d'une procédure de "dopage" (génération de porteurs de charges) des chaînes polymères d'un type particulier que sont les polymères conjugués. Leur propriété conductrice est intrinsèque à la forme dopée du polymère [10].

c) Les polymères conducteurs extrinsèques

Sont constitués d'une matrice de polymère isolant mélangée à des charges conductrices telles que les poudres métalliques ou de carbone. On obtient alors un polymère dit « charger », la conduction étant assurée par la percolation des particules introduites. Les valeurs de conductivité, limitées par la préservation des propriétés mécaniques du polymère, sont de l'ordre de 10 S/cm [2].

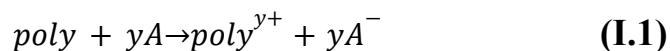
Tableau (I.2). Quelques polymères communs [11].

Thermoplastique de commodité Polyéthylène	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]$
Polystyrène	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]$
Polypropylène	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]$
Chlorure de polyvinyle	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]$
Sulfure de polyphénylène	$\left[\text{C}_6\text{H}_4 - \text{S} - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$
Polyaniline	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} \right]_n$

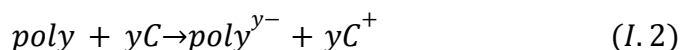
I.1. Dopage des polymères conducteurs

I.1.a. Mécanisme du dopage

la classe des matériaux qui attirent des scientifiques c'est les polymères intrinsèquement conducteurs (PIC), la clé de la conductivité de ces polymères réside dans la présence de liaisons doubles conjuguées de long de squelette du polymère leur conductivité électrique est appelée intrinsèque [12], le principe de dopage des semi-conducteurs classique consiste à introduire des impuretés donneuses (dopage de type n), ou accepteuses (dopage de type p) dans les matériaux par substitution des atomes d'origine, le dopage de type p correspond à une oxydation du système π , c'est-à-dire que le retrait d'électrons est accompagné par une transformation des chaînes en poly-cations :



Le dopage de type n consiste à la réduction du polymère neutre, en le transformant en polyanion, avec l'insertion de cation provenant du dopant



Où : C et A (cation, anion) représentent le réactif chimique qui dope le polymère [13].

I.3. La polyaniline

La polyaniline (PAni) était connue depuis le début du 19^{ème} siècle sous le nom de

"noir d'aniline" polyaniline (PAni) C'est un important polymère conducteur a été largement étudié pour diverses applications telles que la protection contre la corrosion du fer et de l'acier, [14] La gamme de conductivité électrique du PANI varie entre celle des polymères plastiques ou isolants ($<10^{-9}$ S / cm) et celle des métaux ($> 10^{+4}$ S/cm). Cette conductivité est contrôlable grâce au type de polymérisation utilisé pour former le PAni et à la quantité et la nature du dopant. Peut être facilement synthétisé par des moyens chimiques et électrochimiques [15].

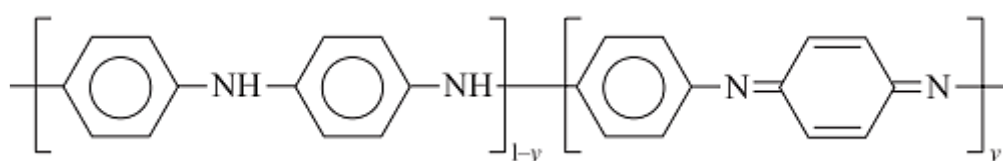


Figure (I-1). Formule général de la polyaniline.

$y = 0$: Leucoemeraldine base (LEB)

$y = 0,5$: Émeraldine base (EB)

$y = 1$: Pernigraniline base (PNB)

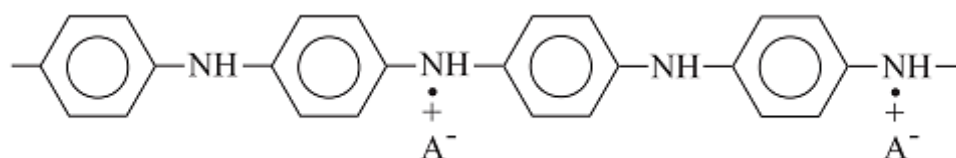


Figure (I.2) .Sel d'émeraude (ES) [16].

I.3.a. Propriétés du PAni

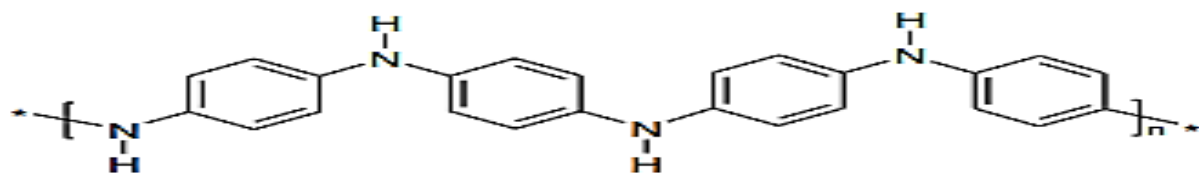
La polyaniline est raisonnablement stable dans les conditions ambiantes et, avec le bon choix de dopants, elle conserve sa conductivité sur de longues périodes (c'est-à-dire cinq ans ou plus). La polyaniline passe facilement de la forme conductrice (sel émeraude) à la forme isolante (base émeraude) en fonction du pH. Dans des conditions acides, le polymère se dope à l'acide et devient conducteur. Lorsqu'il est exposé à des niveaux de pH plus élevés, le polymère passe à la forme isolante. Ce changement facile peut être répété de nombreuses, la polyaniline peut exister dans plusieurs états d'oxydation énumérés par Green et Woodhead.

Ces états vont de la leucoemeraldine, constituée uniquement d'unités benzénoïdes entièrement réduites, en passant par la protoemeraldine, l'émeraldine, la nigraniline, jusqu'à la pernigraniline, qui est la forme entièrement oxydée de la polyaniline, ne comportant que des unités quinoïdes [16].

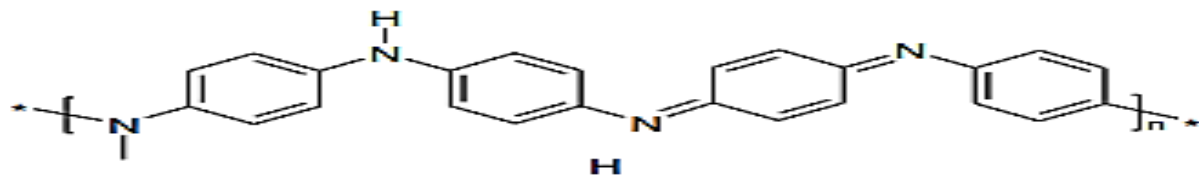
I.3.b. Les formes de la polyaniline

La polyaniline existe sous différentes formes qui dépendent de son état d'oxydation, les 3 formes principales sont :

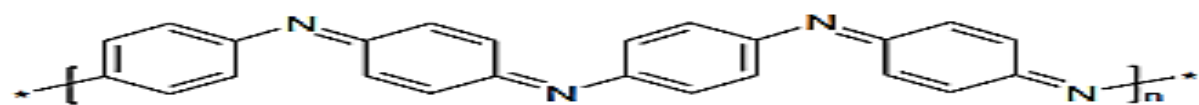
- ✓ la leuco-éméraldine base : forme totalement réduite (solide blanc qui s'oxyde à l'air) .
- ✓ l'éméraldine base : forme semi-oxydée (solide bleu qui est stable dans les conditions ambiantes) .
- ✓ pernigraniline base : forme totalement oxydée (solide rouge) .



Leuco éméraldine Base : forme totalement réduite
PANI - LEB



Eméraldine Base : forme partiellement oxydée
PANI - EB



Pernigraniline Base : forme totalement oxydée
PANI - PNGB

Figure (I.3). Structures chimiques des différentes formes de la polyaniline[17].

I.3.c. Dopage de la polyaniline

La polyaniline peut être dopée par oxydation chimique ou électrochimique de la leucoéméraldine ou bien par protonation de l'éméraldine base (PAni-EB) avec les réactions acide-base.

- **Dopage par oxydation**

Comme pour les autres polymères conducteurs, le dopage de la PAni peut s'effectuer selon des réactions d'oxydo-réduction qui s'accompagnent d'une modification du nombre d'électrons du système π . Il s'agit ici d'une diminution, puisque la PAni subit un dopage de type p. De cette façon on peut atteindre des conductivités d'environ 10 S/cm [18].

- **Dopage par protonation**

La famille de la polyaniline est unique parmi les polymères conjugués, notamment en raison de ses intéressantes propriétés électriques et électrochimiques intéressantes. Dans cette famille, le sel d'émeraude a attiré beaucoup plus d'attention en tant que seule forme conductrice de la polyaniline. La conversion vers cette forme conductrice peut être obtenue par dopage protonique en exposant la base d'éméraldine à un courant électrique. Alors de dopage primaire. Le sel émeraude peut également être obtenu peroxydation chimique ou électrochimique de la base Leucoemeraldine par des agents oxydants tels que Cl_2 ou FeCl_3 . A cas particulier de dopage protonique consiste à doper le sel d'émeraude par des acides protoniques fonctionnalisés (acide camphorsulfonique), afin de rendre le sel d'émeraude soluble dans les solvants classiques (chloroforme, m-crésol) Malgré les nombreuses publications concernant le sel d'émeraude, le mécanisme réel de la conductivité et la nature de l'interaction entre le sel d'émeraude et le solvant sont encore mal connus de la conductivité et de la nature des défauts chargés. La majeure partie des auteurs s'accorde sur le fait que la protonation s'effectue exclusivement sur les sites amines [19]. Le taux de dopage de la polyaniline peut donc être contrôlé par le pH de la solution dopante pour atteindre un maximum de 50% molaire correspondant à la totale des sites imines.

La squelette macromoléculaire protoné a effectué un réarrangement redox interne qui transforme la polyaniline en un polymère qui possède des cycles énergétiquement équivalents de type benzénique. La procédure de dopage crée un défaut électronique de type polaronique, délocalisé sur plusieurs unités monomères, et s'accompagne aussi de l'incorporation d'un contre ions pour préserver l'électroneutralité, Le même polymère dopé peut être obtenu par oxydation chimique de la Leucoemeraldine base. Sa réaction avec une solution de chlore permet de donner l'éméraldinehydrochlorée.

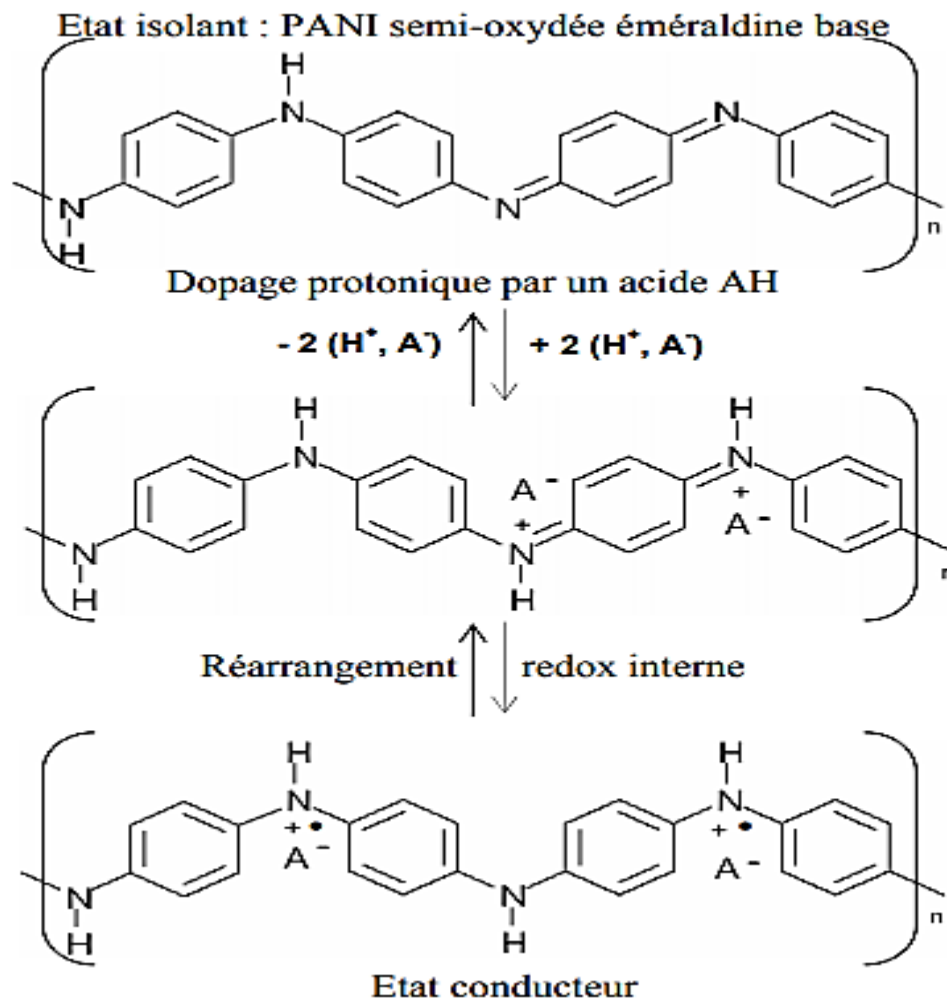


Figure (I.4). Dopage de type acide de la PANi-EB [9].

I.3.d. Différentes voies de synthèses de la polyaniline

Il y a plusieurs rapports de PANi trouvés dans la littérature au cours des décennies sur la structure et l'aspect constitutionnel de la polymérisation de l'aniline. La synthèse la plus universelle de PANi implique la polymérisation oxydative, dans laquelle la polymérisation et le dopage se produisent en même temps, et peut être accomplie électrochimiquement ou chimiquement. Les méthodes électrochimiques ont tendance à avoir des rendements plus faibles que les méthodes chimiques[8].

- **Synthèse chimique**

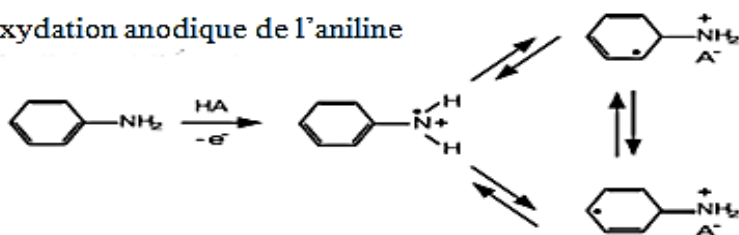
La synthèse de PANi par oxydation chimique implique l'utilisation de chlorhydrate ou d'acide sulfurique en présence de persulfate d'ammonium comme agent oxydant en solution aqueuse moyenne.

L'aniline peut être oxydée par un oxydant inorganique, tel que le peroxydisulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_8$. Le milieu réactionnel le plus souvent utilisé est aqueux et acide, notamment l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique avec un pH compris entre 0 et 2. La concentration en monomères varie de 10^{-2} à 1 mol/L. La température de la réaction est régulée à 0 °C afin de limiter les réactions parasites. Après mélange de l'oxydant et du monomère, une coloration bleue apparaît après un certain temps d'induction. Un précipité de polyaniline se dépose, tandis que les oligomères à chaîne courte restent en solution. Le polymère est extrait du milieu réactionnel par filtration, lavé puis séché.

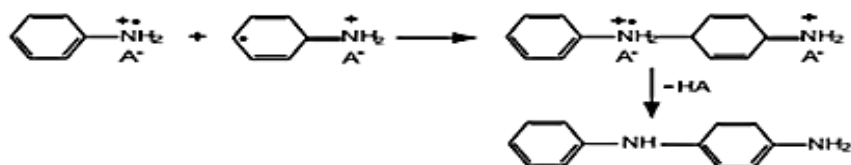
- **Synthèse électrochimique**

L'électrochimie a largement contribué aux développements des polymères conducteurs. Dans la plupart des applications, il est essentiel de synthétiser les polymères en une structure de film mince, de préférence avec une grande surface spécifique alors La méthode électrochimique est facile à mettre en œuvre pour réaliser des films homogènes. La polymérisation électrochimique de l'aniline peut être réalisée en milieu acide (HCl ou H_2SO_4). Des films de polyaniline ont été déposés sur des électrodes métalliques. Ces films peuvent être facilement récupérés en raison de leur faible adhérence sur l'électrode. Comme pour le polypyrrole, l'état de dopage de la polyaniline synthétisée par voie électrochimique peut être contrôlé par le potentiel de l'électrode. La polyaniline peut être facilement transformée d'un état d'oxydation à un autre en faisant varier le potentiel de l'électrode. La conductivité du film varie entre 10^{-8} - 10^2S/cm selon la méthode et l'état d'oxydation.[20]

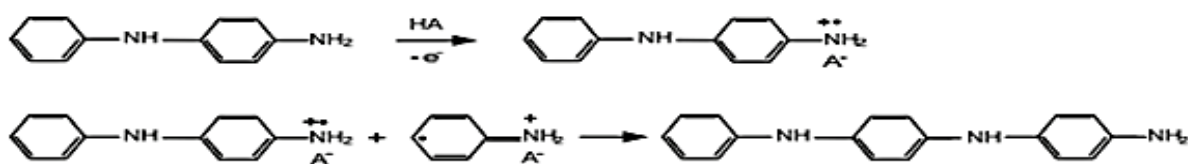
Oxydation anodique de l'aniline



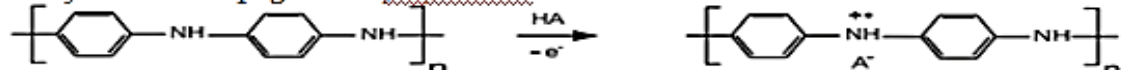
Le couplage des radicaux



Propagation de la polyaniline



Oxydation et dopage de la polyaniline



Figure(I.5). Mécanisme de synthèse électrochimique de la polyaniline [21].

I.3.e. Principales applications de polyaniline

La polyaniline est largement utilisée dans de nouvelles applications électroniques organiques telles que :

- ✓ les diodes électroluminescentes (LED),
- ✓ les détecteurs d'électroluminescence,
- ✓ les détecteurs d'incendie, les détecteurs de fumée, etc.

Applications électroniques telles que :

- ✓ résistance à la corrosion métallique,
- ✓ batteries organiques rechargeables,
- ✓ capteurs biologiques et environnementaux,
- ✓ structures composites, structures textiles pour des applications spécialisées.
- ✓ ou la dissipation de l'électricité statique, les membranes, etc.
- ✓ spécialisées ou la dissipation statique,

- ✓ la séparation membranaire en phase gazeuse,
- ✓ les actionneurs,
- ✓ le blindage EMI dispositifs semi-conducteurs organiques pour des applications de circuits,
- ✓ mélanges avec des polymères hôtes isolants pour conférer à ces derniers une résistance à la corrosion. mélanges avec des polymères hôtes isolants pour conférer une légère conductivité électrique, dispositifs médicaux bioélectroniques et divers autres dispositifs , et une variété d'autres applications où une conductivité accordable dans un polymère organique est souhaitable[16].

I.4. L'élément de nickel

Sur la production mondiale de nickel, seuls environ 3 % est sous forme de composés si ferronickel, l'oxyde de nickel, et les oxydes de nickel partiellement réduits utilisés dans l'industrie métallurgique.

Les principales utilisations des composés de nickel se répartissent en quatre domaines :

1. La galvanoplastie. : Cela comprend l'électroformage et le nickelage chimique ainsi que le nickelage conventionnel.
2. Catalyse : Le nickel, ses alliages et ses composés servent de catalyseurs pour de nombreuses réactions chimiques. Les principales utilisations des catalyseurs de nickel, préparés à partir de composés de nickel, sont utilisées dans reformage à la vapeur, l'hydrocraquage et les réactions d'hydrogénation, y compris la méthanisation.
3. Batteries : Il existe plusieurs voies pour obtenir l'hydroxyde de nickel utilisé comme masse active dans les batteries nickel - cadmium.
4. Pigments. : Il s'agit notamment de colorants dans les émaux, la verrerie, les céramiques et les plastiques.

Comme tous les métaux de transition, le nickel forme de nombreux complexes. Ceux-ci ont une importance plus académique que d'importance industrielle. La plupart des composés du nickel sont verts ; certains sont bleus. De nombreuses informations sont disponibles dans les ouvrages de référence standard et dans une revue [22].

Tableau (I.3). Représente les propriétés de l'élément de nickel.

Numéro atomique	28
Masse atomique	58.71g.mol⁻¹
Electronégativité de Pauling	1.8
Masse volumique	8.9 g.cm⁻³ à 20°C
Température de Fusion	1453°C
Température d'ébullition	2732°C
Rayon atomique (Van der waais)	0.124 nm
Rayon ionique	0.069 nm (+2) ; 0.06nm (+3)
Isotopes	5
Configuration électronique	[Ar] 3d⁸ 4s²
Energie de première ionisation	735 Kj.mol⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1753 Kj.mol⁻¹
Energie de troisième ionisation	3387 Kj.mol⁻¹
Potentiel standard	-0.25 V

I.5. L'élément de cuivre

Le cuivre est un élément du groupe 11, de la période 4, un élément du bloc d métal de transition chalcophile.

Le cuivre est une substance très commune qui est naturellement présente dans l'environnement et se diffuse dans l'environnement par des phénomènes naturels. Les hommes utilisent énormément le cuivre, il est utilisé par exemple dans l'industrie et dans l'agriculture (utilisation de la bouillie bordelaise par exemple). La production de cuivre a augmenté lors des dernières décennies et, de ce fait, les quantités de cuivre dans l'environnement ont augmenté.

Tableau(I.4). Représente les propriétés de l'élément Cuivre [23].

Numéro atomique	29
Masse atomique	63.546g.mol⁻¹
Electronégativité de Pauling	1.9
Masse volumique	8.9 g.cm⁻³ à 20°C
Température de Fusion	1063°C
Température d'ébullition	2595°C
Rayon atomique (Van der waais)	0.128 nm
Rayon ionique	0.069 nm (+1) ; 0.06nm (+3)
Isotopes	2
Configuration électronique	[Ar] 3d¹⁰ 4s¹
Energie de première ionisation	743 Kj.mol⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1946 Kj.mol⁻¹
Potentiel standard	+0.522 V (Cu⁺/Cu) ; +0.345 V (Cu⁺²/Cu)
Découverte	Connu dès la préhistoire

I.6. L'élément de polyvinyle alcool(PVA)

Le polyvinyle alcool (PVA) C'est un polymère semi cristallin, synthétique biodégradable d'origine pétrolière. Il est soluble dans certains solvants tels que l'eau, le N, N diméthylformamide (DMF), le diméthylsulfoxyde (DMSO) et dans le système de solvants DMSO/DMF. Sa linéarité permet aux molécules polyvinylique alcool de s'aligner par des liaisons hydrogènes ce qui lui confère des propriétés filmogènes et adhésives excellentes. Cependant, les propriétés physiques du PVA dépendent généralement de la méthode de préparation comme les autres polymères[24].

Alors les applications de PVA est Encollage du papier et des textiles, films résistants à l'oxygène, adhésifs, émulsifiants, stabilisateurs colloïdaux, bases/couches pour films photographiques, emballages alimentaires, membranes de désalinisation, dispositifs électroluminescents et revêtements de ciment[16].

I.7. les matériaux composites

Il existe différentes familles de matériaux : les métaux, les plastiques, les composites, etc. Les matériaux composites ne sont pas une nouveauté, ils ont tous temps été utilisé par l'homme, citons par exemple le bois, le béton et le béton armé.

Un matériau composite est constitué de l'assemblage de deux matériaux ou plus de natures différentes. Se complétant et permettant d'aboutir à un matériau hétérogène dont l'ensemble des performances est supérieur à celui des composants pris séparément. Le principal intérêt de l'utilisation des matériaux composites provient de ses excellentes caractéristiques. Ils disposent d'atouts importants par rapport aux matériaux traditionnels. Ils apportent de nombreux avantages fonctionnels :

- ✓ légèreté
- ✓ grande résistance à la fatigue
- ✓ liberté de formes
- ✓ maintenance réduite
- ✓ faible vieillissement sous l'action de l'humidité, de la chaleur, de la corrosion (sauf alu carbone)
- ✓ insensibles aux produits chimiques sauf les décapants de peinture qui attaquent les résines.
- ✓ Une bonne isolation électrique. Leur faible taux d'utilisation vient de leur coût [25]

Les matériaux composites sont généralement constitués d'un constituant mou, appelée matrice, La matrice est l'élément qui lie et maintient les fibres. Elle répartie les efforts (résistance à la compression ou à la flexion) et assure la protection chimique des fibres. et un matériau de renforcement qui domine propriétés mécaniques du composite telles que la résistance globale et la rigidité du matériau.

Dans la plupart des cas, le renfort est plus difficile, plus solide, plus résistant et plus rigide que la matrice. Les renforts contribuent à améliorer la résistance mécanique à la

traction et la rigidité des matériaux composites et se présentent sous forme filamentaire (des fibres organiques ou inorganiques). Les fibres peuvent être orientées dans une direction particulière ou de manière aléatoire à l'intérieur du composite, Les particules composites ont des dimensions similaires dans toutes les directions[13].

I.7.a. Composites Polymère/Métal

Les composites en polymères conducteurs contenant des métaux de transition ou des nanoparticules d'oxyde à l'intérieur de leur matrice ont attiré une attention considérable au cours des dernières années en raison de leurs applications possibles comme matériaux catalytiques, couches actives en dispositifs du stockage de l'énergie, en microélectronique et les capteurs chimiques et pour la protection contre la corrosion[26]. Il a été trouvé que la conductivité et la sensibilité du polypyrrole peuvent être très améliorées par insertion de particules métalliques dans la matrice du polymère pour former un composite métal/polymère. Plusieurs méthodes ont été décrites dans la littérature pour la synthèse des composites polymère/métal [23]. Les méthodes chimiques et électrochimiques les plus utilisées pour la synthèse de matériaux composites sont : le dépôt électrolytique du polymère et des particules métalliques de deux solutions séparées (l'une contenant le monomère et l'autre que le sel métallique), Les techniques potentiostatique et potentiodynamique permettent de modifier la composition et la structure des composites en contrôlant le potentiel de l'électrode, l'intensité du courant et le temps de l'électrodéposition. Les propriétés catalytiques de ces matériaux dépendent de la quantité et de la dispersion du dépôt du métal et du procédé d'insertion des particules métalliques dans la couche du polymère .La croissance de la phase métallique sont précédée par l'étape de nucléation. La théorie de la nucléation des métaux proposée par Scharifker et Hills a été largement utilisée pour examiner le processus d'électrodéposition des métaux tels que Au, Ag, Pt, Pd, Ni et Cu sur différentes électrodes comme le carbone, le silicium et d'autres substrats métalliques. Comme il a été démontré par Scharifker et al [27], cette théorie s'applique également au cas du dépôt des métaux sur des couches minces de polymères. La polyaniline est un excellent matériau à utiliser comme substrat pour le dépôt des nanoparticules métalliques (métaux nobles, métaux de transition et matériaux hybrides) pour des applications telles que la catalyse, l'optique et l'électronique. Les propriétés chimiques et physiques de nanoparticules incorporées dépendent fortement de leur taille et de leur distribution dans la matrice polymérique. Par rapport aux techniques de dépôt "sec" telle que le dépôt physique en phase de vapeur, le dépôt électrochimique peut être utilisé pour

produire des distributions de nanoparticules uniformes et homogènes avec une taille similaire. Cependant, la reproductibilité nécessite un contrôle minutieux d'un grand nombre de paramètres et des conditions de croissance [28].

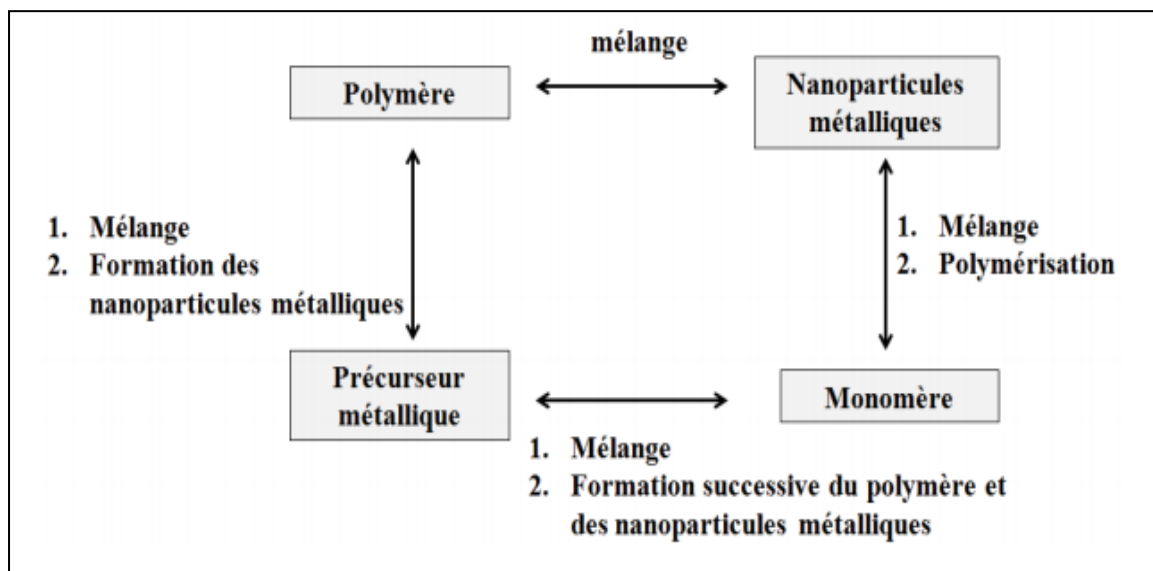


Figure (I.6). Les principales voies de synthèse de nanoparticules métalliques dans des matrices polymère.[29].

Références

- [1] J.M. Haudin A-F Gourgues, "matériaux pour l'ingénieur", 2010.
- [2] S. E. L. David, "physique des polymères," no. 2 e édition, 2012.
- [3] A. Bensedira, Y. Nouar, O. Meziane, and A. M. N. Haddaoui, "Synthèse organique et caractérisation des nanoparticules d'un polymère conducteur : la polyaniline," pp. 108–115, 2012.
- [4] Mémoire de master M. Boukhari, "Elaboration-caractérisation des biocomposites conducteurs (Polypropylène/Polyaniline-Nanocristaux de cellulose) compatibilisé par Polypropylène-g-Anhydride maléique, Université Ferhat ABBAS, Sétif-1-, 2018.
- [5] Mémoire de master A. Champagne, "SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE NOUVEAUX MATÉRIAUX DÉRIVÉS DE LA POLYANILINE," Université laval, 2011.
- [6] R. Payerne, "STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES À DIFFÉRENTES ÉCHELLES DE SYSTÈMES MODÈLES DE POLYMERES CONDUCTEURS ET SEMI-CONDUCTEURS," Thèse de doctorat à l'Université Joseph Fourier (Grenoble), 2004.
- [7] Mémoire de master Y. Madaoui, "Synthèses et caractérisations des polymères conducteurs composites Polypyrrole / Maghnite," UNIVERSITÉ D'ORAN ES-SENIA.
- [8] T. A. Phan, "Synthèse de polyaniline en systèmes micellaires : application à la protection des métaux," Thèse de doctorat, Université du Sud Toulon-Var, 2014.
- [9] N. Bouhali, "ÉTUDE PHYSIQUE DE LA FORMATION DE FILMS À BASE DE POLYMERES CONDUCTEURS ET APPLICATIONS EN MICRO-ELECTRONIQUE," Thèse de doctorat L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1, 2009.

- [10] F. BELAIB Epouse NEKAA, "" Etude expérimentale de l'effet de l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption. Application à la silice et à certains matériaux naturels," Thèse de doctorat UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE , 2006.
- [11] A. K. R. K. Gupta and V, *Fundamentals of polymer engineering*, Second Edi. 2003.
- [12] Mémoire de Magister, "Étude de l'adsorption et de la récupération électrochimique des métaux lourds par un matériau naturel conducteur," UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES , 2013.
- [13]mémoire master L. haratt, "Elaboration and Characterization of Nickel / Polyaniline Based Films,"Université de setif 1 , 2020.
- [14] R. Ullah, S. Bilal, A. ul H. A. Shah, G. Rahman, and K. Ali, "Ternary composites of polyaniline with polyvinyl alcohol and Cu by inverse emulsion polymerization: A comparative study," *Adv. Polym. Technol*, pp. 3448–3459, 2018.
- [15]D. E. L. U. E. Claude and B. Lyon, "Polyaniline-Oxyde de Titane : un composite pour la récolte et le stockage d'énergie,"These de doctorat UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1, 2012.
- [16] S. Contents and P. Class, "POLYMER DATA,"Version 3, 1999.
- [17] M. Bouhadid,"Conception , Caractérisation et Mise en oeuvre de matériaux organiques conducteurs pour dkes applications dans le domaine des capteurs chimiques,"These de doctorat Université de PAU et des Pays de l'Adour UFR, 2009.
- [18] M. I. Boyer, S. Quillard, M. Cochet, G. Louarn, and S. Lefrant, "RRS characterization of selected oligomers of polyaniline in situ spectroelectrochemical study," pp. 1981–1987, 1999.
- [19] R. Ongaro *et al.*, "the fundamental hypotheses of the existing theories Analyse des fondements de la conduction electronique dans les etats localis es ," p253, 2014.
- [20]T. Merian, "Etude de la polymérisation plasma, en mode continu ou pulsé, de l'aniline et de la 3-fluoroaniline : Application à la détection de gaz, l'ammoniac,"These de doctorat , Université du Maine, 2009.
- [21] M. M. Gvozdenović, B. Z. Jugović, J. S. Stevanović, and B. N. Grgur, "Electrochemical synthesis of electroconducting polymers,"pp. 673–684, 2014.
- [22] U. Kingdom, U. Kingdom, and U. Kingdom, "Nickel Compounds,"p. 117, 2012.
- [23] P. Masse, F. Temp, and I. Configuration, "Cuivre - Cu Propriétés chimiques - Effets du cuivre sur la santé - Impact sur cuivre sur l'environnement Impact sur l'environnement," pp.

1–2, 2021.

[24] Mémoire de Magister M. Bahia, “Elaboration et caractérisation des mélanges à base de polyvinyle alcool et de diisocyanate renforcés par la farine de bois,” UNIVERSITE M’HAMED BOUGARA – BOUMERDES, 2012.

[25] M. Khider *et al.*, “Contribution à la caractérisation des matériaux composites renforcés de fibres végétales,” These de doctorat Université Mohamed Khider – Biskra 2018.

[26] D. E. HAMZA, “ Electrodéposition et électropolymérisation de monocouches organiques conductrices,” These de doctorat, Université Setif 1 , 2018.

[27] A. Zouaoui, O. Stéphan, M. Carrier, J. C. Moutet, *Electroanal. Chem.*, 474 113(1999).

[28] X. J. Zhou, A. J. Harmer, N. F. Heinig, and K. T. Leung, “Parametric study on electrochemical deposition of copper nanoparticles on an ultrathin polypyrrole film deposited on a gold film electrode , pp. 5109–5113, 2004.

[29] A. Mansour, “Étude des propriétés chimiq These de doctorat ,Université Bretagne loire , 2020.

Chapitre II:

Méthodes et techniques de

caractérisations

Dans ce chapitre, nous allons décrire successivement la technique d'élaboration d'un matériau d'électrode à base de polyaniline, polyvinyle-alcool et de métaux de transitions, puis les techniques expérimentales utilisées.

II. Méthode chimique

II.1. Matériels utilisée

- ☐ Agitateur
- ☐ Bécher
- ☐ Balances professionnelles
- ☐ Bains
- ☐ Ballon à fond plat

II.2. Les produits utilisés

a) Monomère

Aniline est produit (Sigma Aldirche) et sa formule chimique C_6H_5N .

b) Solvants

L'eau distillée pour la préparation des solutions

L'acide chlorhydrique (HCl 37%) 1

Le diméthylsulfoxyde (DMSO) pour la solubilité des films pour la caractérisation par spectroscopie UV-Visible

c) Oxydent

L'élaboration de film PANi/PVA a été faite par :

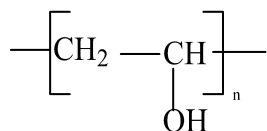
- ☐ Le persulfate d'ammonium, peroxydisulfate d'ammonium (APS) de formule chimique $(NH_4)_2S_2O_8$, sa masse molaire est 228,202g/mol solvate dans l'acide chlorhydrique (HCl, 1M), ce mélange est la mixture.

d) Dopant

- ☐ Chlorure de cuivre de formule chimique $(CuCl_2)$ de masse molaire $M=170.48g/mol$.
- ☐ Chlorure de Nickel formule chimique $(NiCl_2)$ de masse molaire $M=237.69g/mol$.

e) Stabilisants

L'alcool polyvinylique ou poly (alcool vinylique) (PVA) sa formule chimique est :



f) Solvant et électrolyte support

Le comportement électrochimique des films élaborés vis-à-vis de l'oxydation de l'acide ascorbique est étudié dans l'électrolyte suivant :

• Préparation PVA

Pour la préparation de la solution PVA, on a dissous 3g de PVA dans 100ml d'eau distillée soit une concentration finale de 3% (m/V), ce mélange est chauffé à la température à laquelle le polymère est solubilisé à 90°C pendant 3 heures. Cette solution est utilisée dans la préparation des films le sujet de ce mémoire. La figure II.1 illustre clairement les étapes de préparation de la solution PVA.

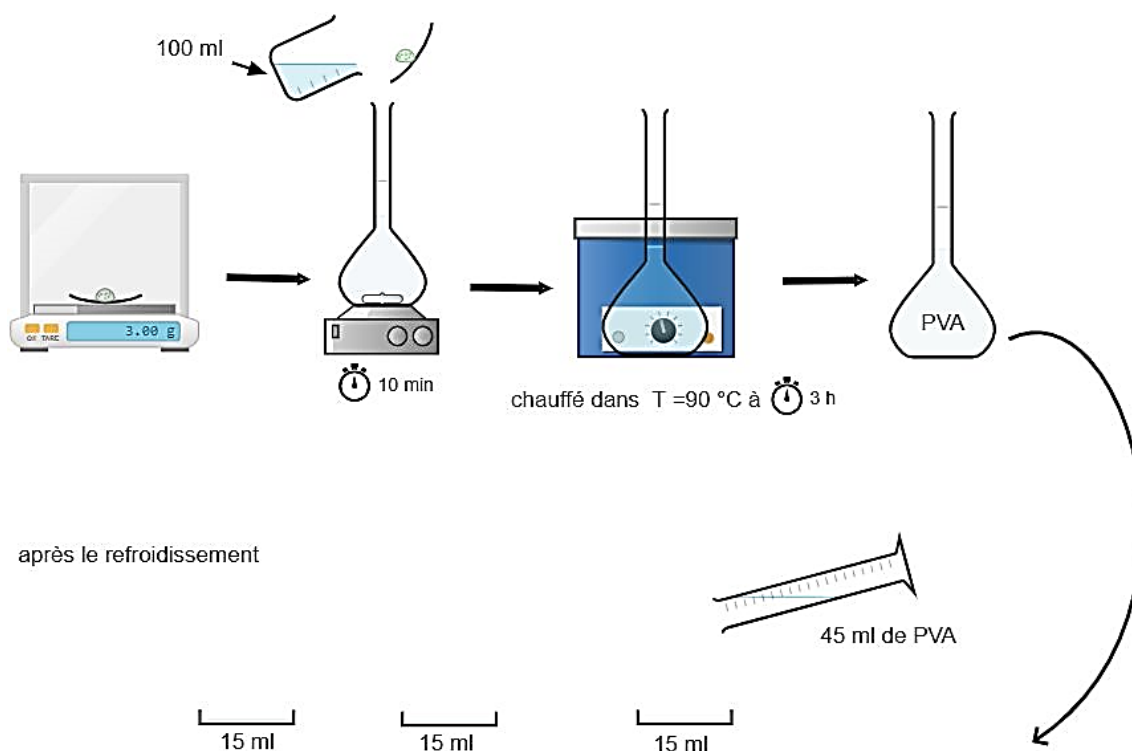


Figure (II.1) .processus de préparation de PVA.

• Préparation de solution PAni/PVA

Dans une bécher de 50 ml contenant 0.2g d'aniline, 15 ml d' HCl a été ajouter afin d'acidifier le milieu pour favoriser par la suite la conductivité par protonation, sous une agitation continue pour homogénéiser la solution, puis 30 ml de PVA solution a été ajouter, le

mélange a été laissé pendant 10 min sous agitation. Ensuite, une solution APS a été ajoutée goutte à goutte pour oxyder le polymère avec une agitation de 15 min, d'après l'expérience et après l'ajout de l'oxydant on a remarqué un changement de couleur de transparent vers le bleu puis vers le vert foncé qui indique la formation de la polyaniline sel éméraldine. En fin la solution obtenue a été versée dans des boîtes pétries et laissée sécher à température ambiante pendant 3 jours afin de former des films nommés PANi/PVA.

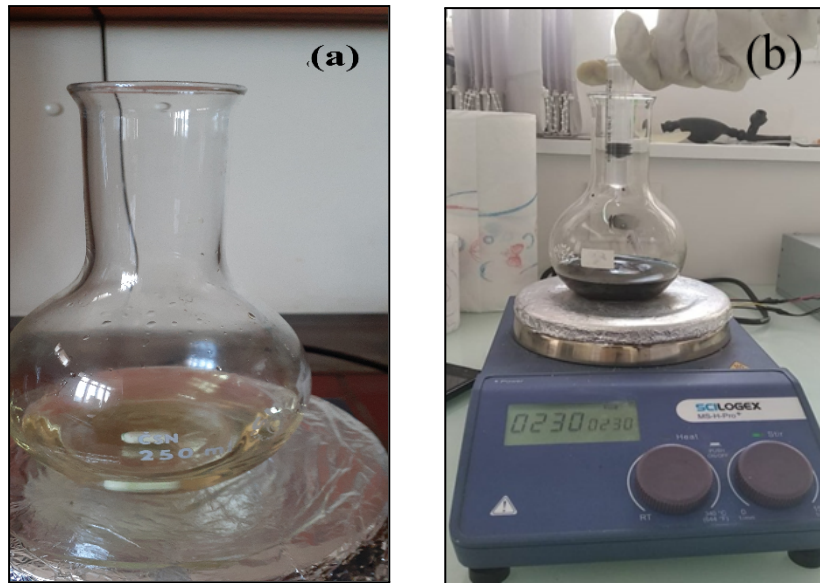


Figure (II-2). préparation de solution PANi/PVA (a) avant, (b) après l'ajout de l'oxydant APS.

- **Préparation de solution de M -PANi/PVA (M : Ni ou Cu)**

Pour former les films hybrides Ni-PANi/PVA, Cu-PANi/PVA et NiCu-PANi/PVA en suit le même protocole de formation de PANi/PVA mais au lieu d'utiliser l'APS comme oxydant on utilise le chlorure de nickel et de cuivre seul et des pourcentages égaux pour former les films hybrides de couleur vert clair à un peu foncé.

Les épaisseurs des films obtenus ont été mesurées en utilisant l'appareil de la mesure vertical d'Abbe.P01. Elles varient entre 40 et 80 μm .

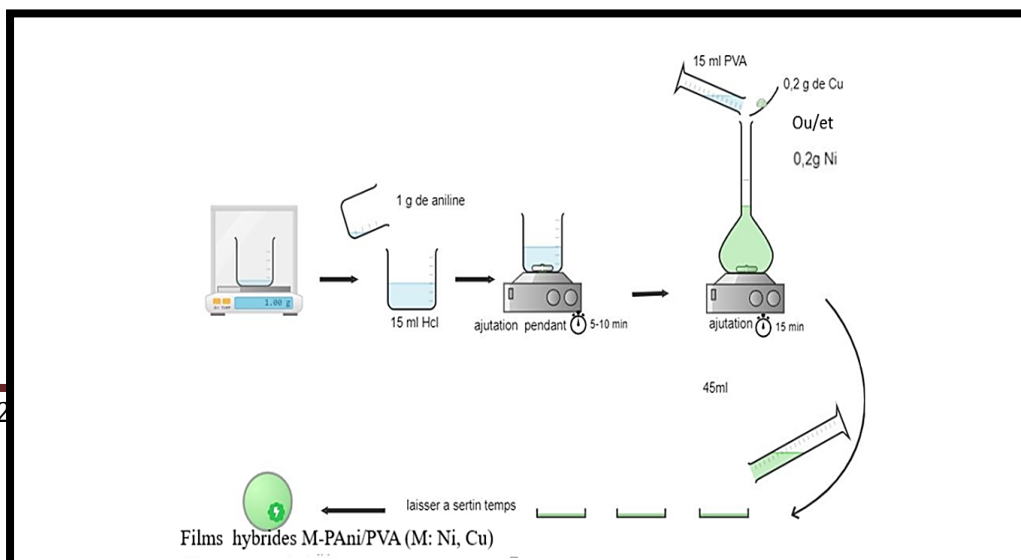


Figure (II.3) : processus de préparation de M-PAni/PVA (M : Ni, Cu).

II-3 Préparation d'une électrode de travail

On a creusé 1cm de profondeur et 2mm de largeur un crayon de charbon de 5 cm au niveau d'Institut d'Optique et de Mécanique de Précision, on a introduit 5 mg du film composite, on a mis en contact du film du coton pour assurer le passage de l'électrolyte vers le film et effectuer l'analyse électrochimique. Une partie du crayon de charbon est recouverte par le téflon et l'autre partie assure la conduction électronique.

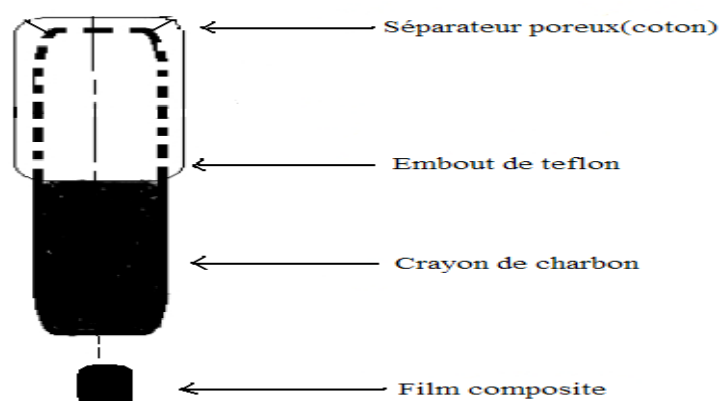


Figure (II.4). Schéma d'une électrode à film composite.



Figure (II.5). Galvanostat de type Voltalab PGZ 301 piloté par un ordinateur.

II.4. Techniques de caractérisation

II.4.1 .La caractérisation Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-VIS est l'une des plus anciennes méthodes de spectroscopie moléculaire. La formulation définitive de la loi de Bouguer-Lambert-Beer en 1852 a jeté les

bases de l'évaluation quantitative des mesures d'absorption. Cela a conduit tout d'abord à colorimétrie, puis à la photométrie et enfin à la spectrophotométrie. Cette évolution s'est faite en parallèle avec le développement de détecteurs permettant de mesurer les intensités lumineuses, c'est-à-dire de l'œil humain, via le photoélément et la cellule photoélectrique, au photomultiplicateur et de la plaque photographique au détecteur actuel à diode de silicium, qui permettent tous deux de mesurer simultanément le spectre complet[1] permettent la mesure simultanée de l'ensemble du spectre.

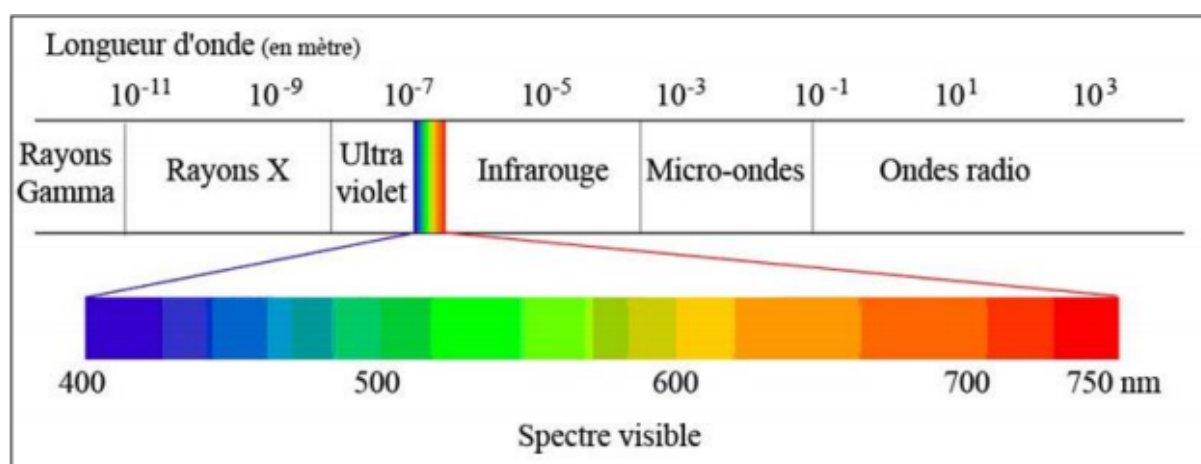


Figure (II-6). *Domaine spectral de la lumière Visible.*

Lorsque le rayonnement apporte une énergie $E = h\nu$, un électron de valence passe à un niveau excité et le rayonnement incident en est absorbé. Toute spectroscopie d'absorption correspond à une transition d'un état d'énergie faible vers un état d'énergie plus élevé. Les spectres des molécules organiques enregistrés dans le visible et l'ultraviolet sont des spectres d'absorption. On les obtient à l'aide d'un spectrophotomètre qui compare, pour chaque longueur d'onde, l'énergie transmise à l'énergie incidente. La plupart des états excités ont une courte durée de vie. La majorité de l'énergie ultraviolette, absorbée et remise par fluorescence ou, phosphorescence ou peut être transformée en énergie thermique. Au cours du processus d'excitation, une molécule, absorbe un quantum d'énergie dont la valeur est donnée en fonction de la fréquence du rayonnement provoquant la transition, par la relation :

$$\Delta E = h * \gamma = h * c / \lambda \quad (II. 1)$$

Où :

ΔE : Energie absorbée, au cours de la transition électronique.

h : Constante de Planck = $6,626 \cdot 10^{-34}$ J. s.

γ : Fréquence (Hertz).

λ : Longueur d'onde (nm).

C : Vitesse de la lumière = 3.108 m s^{-1} , dans le vide. La quantité d'énergie mise en jeu au cours de l'excitation est inversement proportionnelle à la longueur d'onde nécessaire, pour provoquer la transition. Ainsi, une lumière de courte longueur d'onde est plus énergétique qu'une lumière de longueur d'onde supérieure. Les longueurs d'ondes caractéristiques de l'ultraviolet et du visible, qui s'étendent de 50 à 900 nm environ, fournissent généralement des énergies d'excitation électronique variant de 1000 à 35 kcal/mol [2]. L'intérêt d'utiliser la spectroscopie UV -Visible comme méthode d'analyse réside dans le fait que l'absorption d'un milieu homogène est proportionnelle à la concentration de ce dernier, ce qui est énoncé par la loi de Lambert - Bér :

$$A = \log \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon * L * C \quad (II.2)$$

Où A et c sont respectivement l'absorbance et la concentration du milieu. Le produit du coefficient d'extinction ε par la longueur L de la cuve est une constante pour une série de mesures effectuées dans les mêmes conditions[3] .



Figure (II.7).image de l'appareil UV-vis.

II-4-2.Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est le suivi de la masse d'un échantillon soumis à un chauffage sous atmosphère inerte ou oxydante. Un appareil d'ATG est

principalement composé d'une balance, d'un four haute température et d'une arrivée de gaz comme d'écrit sur la **figure (II-8)**.

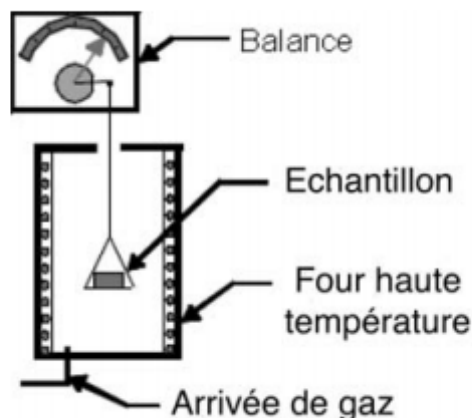


Figure (II.8). Schéma d'un appareil d'analyse thermogravimétrique (ATG).

L'ATG permet d'observer les effets de décomposition thermique, d'évaporation, de réduction, de désorption, de sublimation, d'oxydation, d'absorption, etc. L'ATG permet de qualifier la stabilité thermique de composés. Elle permet également de déterminer les températures auxquelles ont lieu des réactions chimiques. Elle permet aussi de doser certains composés volatils dans un échantillon solide[4].

En effet l'ATG consiste à mesurer la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température sous atmosphère contrôlée. Cette méthode a l'avantage d'être simple, rapide et surtout reproductible. De plus l'analyse ne nécessite qu'une dizaine de milligrammes. Par exemple, le calcul de la perte de masse d'un échantillon de silice modifiée fait intervenir trois phénomènes : la perte d'eau physisorbée, la déshydroxylation des groupements silanols de surface et la perte de la phase organique immobilisée sur la silice. Par conséquent l'ATG mesure les changements de poids (gain ou perte) des matériaux. Elle est utilisée pour caractériser aussi bien les produits minéraux que les produits organiques tels que les polymères et fournir des informations importantes qui peuvent être exploitées pour la sélection des matériaux, la prédiction des performances des produits finis et l'amélioration de leur qualité. Cette technique est particulièrement utile pour déterminer les paramètres suivants :

- ✓ La composition des systèmes multi composants.
- ✓ La stabilité thermique des matériaux.
- ✓ La stabilité des matériaux à l'oxydation.
- ✓ La durée de vie potentielle d'un produit.

- ✓ La cinétique de décomposition des matériaux.
- ✓ L'effet des atmosphères réactives sur les matériaux.
- ✓ La teneur en humidité ou en volatile des matériaux.

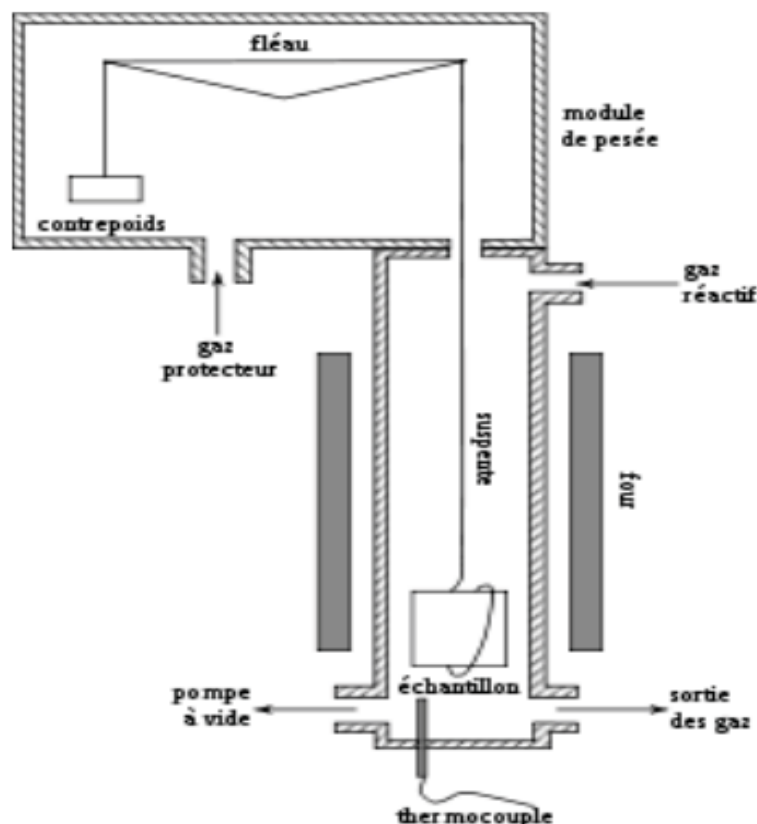


Figure (II.9). Schéma de principe de l'Analyse thermogravimétrique (ATG)[5].

II-4-3 .Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge (FTIR) est une méthode d'analyse qualitative basée sur les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques présentes dans un composé exposé aux rayonnements infrarouges. Chaque groupement chimique commence à vibrer suite à l'absorption d'une partie de la lumière infrarouge à des longueurs d'onde bien spécifiques. L'intensité d'absorption donne naissance aux bandes d'absorption qui, une fois rassemblées, créent le spectre FTIR[6].

• Principe de base et instrumentation La spectroscopie Infrarouge (IR)

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 possède des fonctions chimiques qui adsorbent fortement dans le domaine infrarouge et participent aux interactions. Cette. 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. L'échantillon est traversé par un faisceau de lumière IR, la lumière transmise par la cellule qui le contient est dispersée par un prisme ou réseau, qui est l'élément essentiel du monochromateur. Grâce à un détecteur qui transforme le rayonnement en un signal électrique, il est ensuite amplifié à l'aide d'un amplificateur. Le spectre IR peut être obtenu à partir d'une substance quelle que soit la nature de la phase gazeuse, liquide ou solide. Le spectre infrarouge rend compte de l'évolution de l'absorbance d'un échantillon en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident.

Cette absorbance est souvent importante pour les longueurs d'onde dont la fréquence est en résonance avec celle d'un des modes de vibration de la molécule. Le domaine du moyen infrarouge s'étend de 2.5 à 25 μm . On utilise plus couramment l'inverse de la longueur d'onde, appelé nombre d'onde et exprimé en cm^{-1} . Le domaine moyen infrarouge couvre alors la gamme 4000-400 cm^{-1} . D'un point de vue pratique, la technique la plus répandue est la spectroscopie IRTF (Infra Rouge par Transformée de Fourier) où, contrairement au spectromètre classique de type dispersif, le spectromètre IRTF permet l'acquisition simultanée de tous les éléments spectraux (multiplexage). La spectroscopie IRTF est basée sur l'obtention dans le domaine temporel d'un interférogramme à l'aide d'un interféromètre de Michelson. Le spectre infrarouge est reconstitué par transformée de Fourier de l'interférogramme. Généralement, le support utilisé doit, comme pour la transmission, être transparent dans l'infrarouge et ne pas être altéré par l'échantillon. L'utilisation de cette technique impose qu'il y ait parfait contact entre l'échantillon et le matériau. Cette technique est rapide et non destructive pour l'échantillon[7].



II-4-4 .Microanalyse X couplée à un microscope électronique à balayage (MEB/EDX)

La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB permet la détermination de la composition chimique de la surface examinée (charges ou éléments minéraux/métalliques présents dans les polymères, L'analyse élémentaire par microsonde EDS consiste à bombarder un échantillon avec des électrons et à analyser le spectre des rayons X émis par l'échantillon. Le détecteur est alors un semi-conducteur qui produit des pics de tension proportionnels à l'énergie du photon. De la sorte, les transitions radiatives propres à chaque élément peuvent être identifiées par des pics sur le spectre. La surface de chacun des pics est corrélée à la teneur de l'élément dans le composé et à l'énergie du faisceau primaire[6].

Le principe de la microscopie électronique à balayage (MEB) repose sur les interactions électrons-matière. Un fin faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser. La Figure II-11 présente l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.

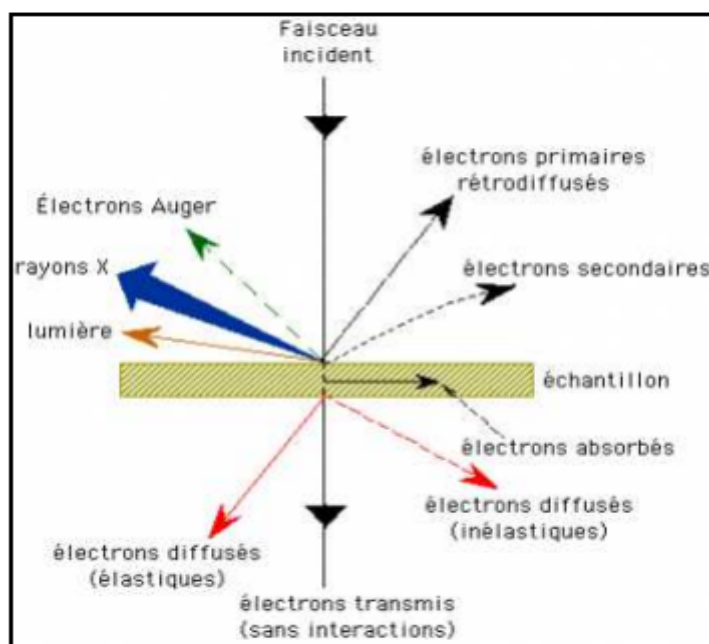


Figure (II.11) . Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.

Les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés sont détectés. A chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal dépend à la fois de la nature

de l'échantillon et de sa topographie au point considéré. Il est donc possible, en balayant la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons, d'obtenir une cartographie de la zone analysée. La Figure (II.11) présente de façon schématique les différents éléments constituant un MEB. Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé d'un canon à électrons, d'une colonne électronique (lentilles électroniques et bobines de balayage) dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les 3 directions (x, y et z) et de détecteurs permettant de détecter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon, l'ensemble est sous vide[8].



Figure (II .12). Représente image de MEB-EDX de labo université de Farhat Abbas Sétif.

II.5. Méthodes d'électrochimiques

II.5.1. Voltamètre cyclique (CV)

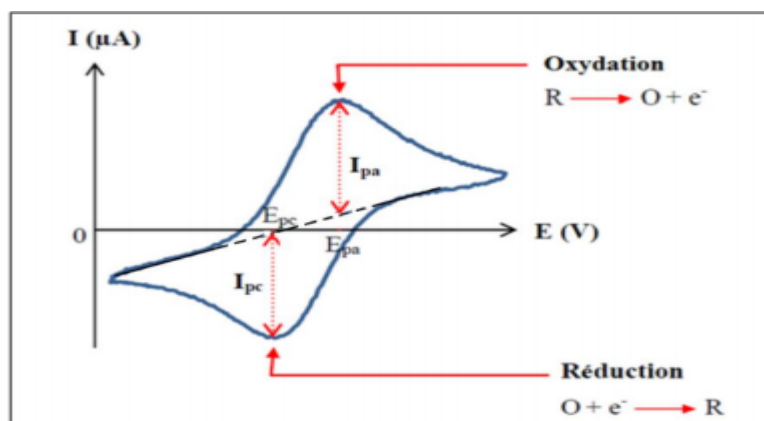
Le principe de la voltampèremètre cyclique est basé sur le fait qu'immédiatement à la suite d'un balayage de potentiel (en régime de diffusion pure), un balayage de retour au potentiel initial est effectué (en général à la même vitesse) afin de décrire un cycle de potentiel. La courbe « retour » est obtenu en inversant λ , soit pour un potentiel d'inversion E_{λ} sens de balayage du potentiel à un instant t courant I dans le circuit est mesuré soit en continu, soit à Des temps précis. Ce courant correspondant au transfert électronique permettant la réduction des ions métalliques à la surface de l'électrode (cathode) est

principalement la somme de deux courants distincts : le courant faradique, I_f , et le courant capacitif, I_c :

$$I = I_f + I_c \quad (II.3)$$

Le courant faradique I_f résulte des réactions d'oxydo-réduction des éléments à analyser à l'interface électrode/solution et est donc la composante importante pour l'analyse quantitative des composés tests. Le courant faradique peut être influencé par les vitesses de différents processus, en particulier :

- La vitesse de transfert de masse de l'espèce oxydée électroactive du sein de la solution vers l'électrode (et vice-versa pour une espèce réduite) .
- La vitesse de transfert d'électrons à l'interface électrode/solution.
- La vitesse des réactions chimiques qui précède ou qui suivent le transfert d'électrons. La vitesse du flux du courant faradique sera déterminée par le processus le plus lent. D'autre part, il est important de considérer les vitesses relatives de ces différents processus par rapport à la vitesse à laquelle le système est perturbé expérimentalement (vitesse de balayage de $E = f(t)$). Ainsi, le courant I est fonction non seulement du potentiel E , mais également du temps t . Le courant capacitif I_c est dû à la charge du condensateur représenté par l'interface entre la couche de surface de l'électrode et la couche de la solution adjacente. Le courant capacitif dépend de la surface de l'électrode, de la vitesse du changement du potentiel avec le temps et de la composition du milieu, mais non de la concentration du composé analysé [9] .



Figure

(II.13). Profil

courant-potentiel typique pour un voltammogramme cyclique[2].

Les courbes $I = f(E)$ (voltampérogrammes) sont les courbes représentant le courant faradique en fonction du potentiel de polarisation de l'électrode. Pour décrire un voltampérogramme, on effectue alors un balayage de potentiel en modifiant progressivement la tension de consigne

contrôlée par le potentiostat, au moyen d'un système de pilotage automatique (générateur de signaux).

II.5.2. Chronoampérométrie (CA)

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou fixer un potentiel et faire varier le courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques, Elle permet alors de mettre clairement en évidence quantitativement [à l'aide des modèles théoriques] les phénomènes [transitoires] de nucléation, puis de croissance cristalline[9]. Dans le cas de système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell comme suit :

$$i = nFC(D/\pi t)^{\frac{1}{2}} \quad (II. 4)$$

Avec

i : Densité du courant appliquée (A/cm²).

n : Nombre d'électrons d'échange.

F : Constante de Faraday (96500 C/mol).

D : Coefficient de diffusion (cm² /s).

C : Concentration (mol/l).

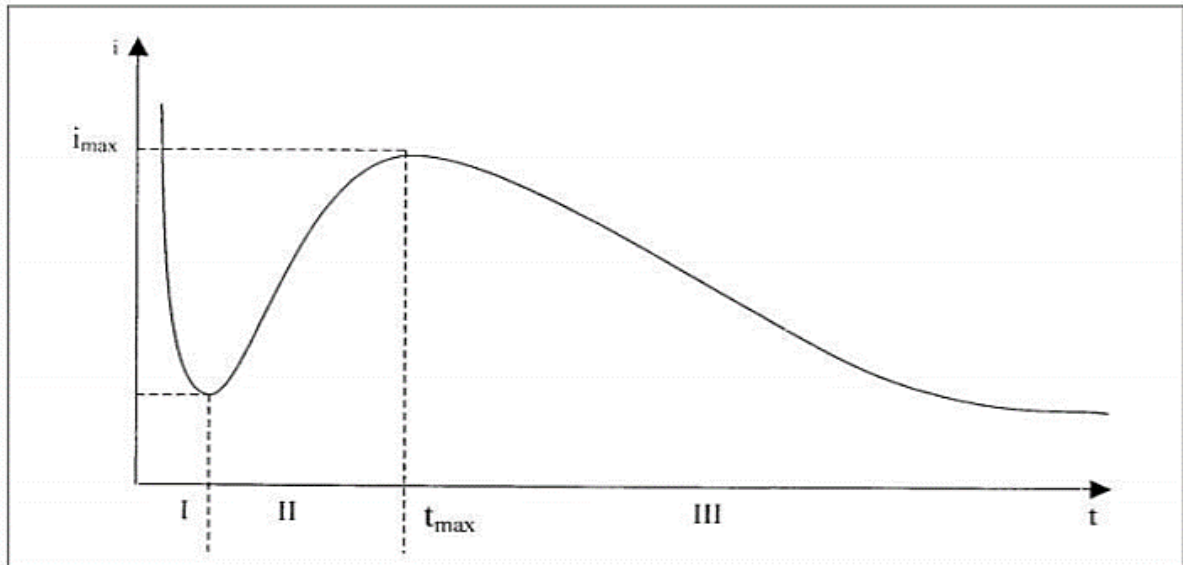
t : Temps (s)[10].

Le schéma théorique (figure II-14) de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle comprend trois zones distinctes :

Zone I : Correspond à la zone de la double couche et au temps nécessaire pour former les germes.

Zone II : Correspond à la croissance des germes donc à l'augmentation de la surface active sur l'électrode.

Zone III : Traduit le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitante pour la réaction de croissance du film déposé.



Figukre (II.14). Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle [11] .

Références

- [1]H.-H. Perkampus, *UV-VIS Spectroscopy and Its Application*, 1st editio. 1992.
- [2]G. Yasser, “Etude du comportement électrochimique et optique de couches minces d ’ oxyde de nickel (NiO) ; application en photovoltaïques,”Thèse de doctorat , Université Setif 1 , 2019.
- [3]Laurence REBATTET, “Un Polymere Conducteur Electronique ,La Polyaniline ,EN Separation Gazeuse : Optimisation Des Propriétés De Transport Par Traitement Acido-Basique Alterne,” Thèse de doctorat, UNIVERSITE «CLAUDE BERNARD» LYON I, 1994.
- [4]A. Maguer, “Manipulation et fonctionnalisation de nanotube : Application aux nanotubes de nitrure de bore .,” Thèse de doctorat, Université Paris Sud - Paris XI, 2007.
- [5]M. H. Mohamedou Isselmou, “Applications des méthodes de l’analyse thermique à l’étude du vieillissement des polymères,” Thèse de doctorat Université Blaise Pascal , 2017.
- [6]S. Naar," L'ÉLECTRONIQUE ORGANIQUE ET LE PAPIER "Thèse de doctorat, L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES ET L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES COMME, 2006.
- [7]F. BELAIB Epouse NEKAA, “” Etude expérimentale de l’effet de l’enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption. Application à la silice et à certains matériaux naturels,”These de doctorat ,UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE, 2006.
- [8]T. Merian, “Etude de la polymérisation plasma, en mode continu ou pulsé, de l’aniline et de la 3-fluoroaniline : Application à la détection de gaz, l’ammoniac,”Thèse de doctorat , Université du Maine, 2009.
- [9]D. E. HAMZA, “ Electrodéposition et électropolymérisation de monocouches organiques conductrices,” These de doctorat ,Université Setif 1 , 2018.
- [10]S. Belgacem, Mémoire de magister « Etude Des Propriétés Photo-Electrochimiques D’oxyde de Zinc Electro-Synthétisés », Université de Mohamed Boudiaf – Oran, 2012.
- [11]S. Zouggar et A. Fourar, Mémoire de master «Elaboration des couches minces de ZnO modifiées par Mn, Ni, Cu et étude de leur activité électro catalytique », Université de A. MIRA - Bejaïa 2016

Chapitre III :

Résultats et discussion

Ce chapitre est consacré à la discussion des résultats obtenue pour toutes les méthodes de synthèse (méthode chimique) et les techniques de caractérisation utilisées dans nos expériences soit physico-chimique (UV-VIS, FT-IR, MEB/EDX, ATG) ou électrochimique

III.1.Caractérisation des films composites

La polyaniline est un polymère insoluble et infusible dans la pluparts des solvants, ces propriétés peuvent être modifiées par l'ajout d'un autre polymère tel que le PVA et par l'ajout des particules métalliques pour former des composites flexibles avec de nouvelles propriétés. Dans ce travail on a essayé d'élaborer des films composites comme montre la figure III.1

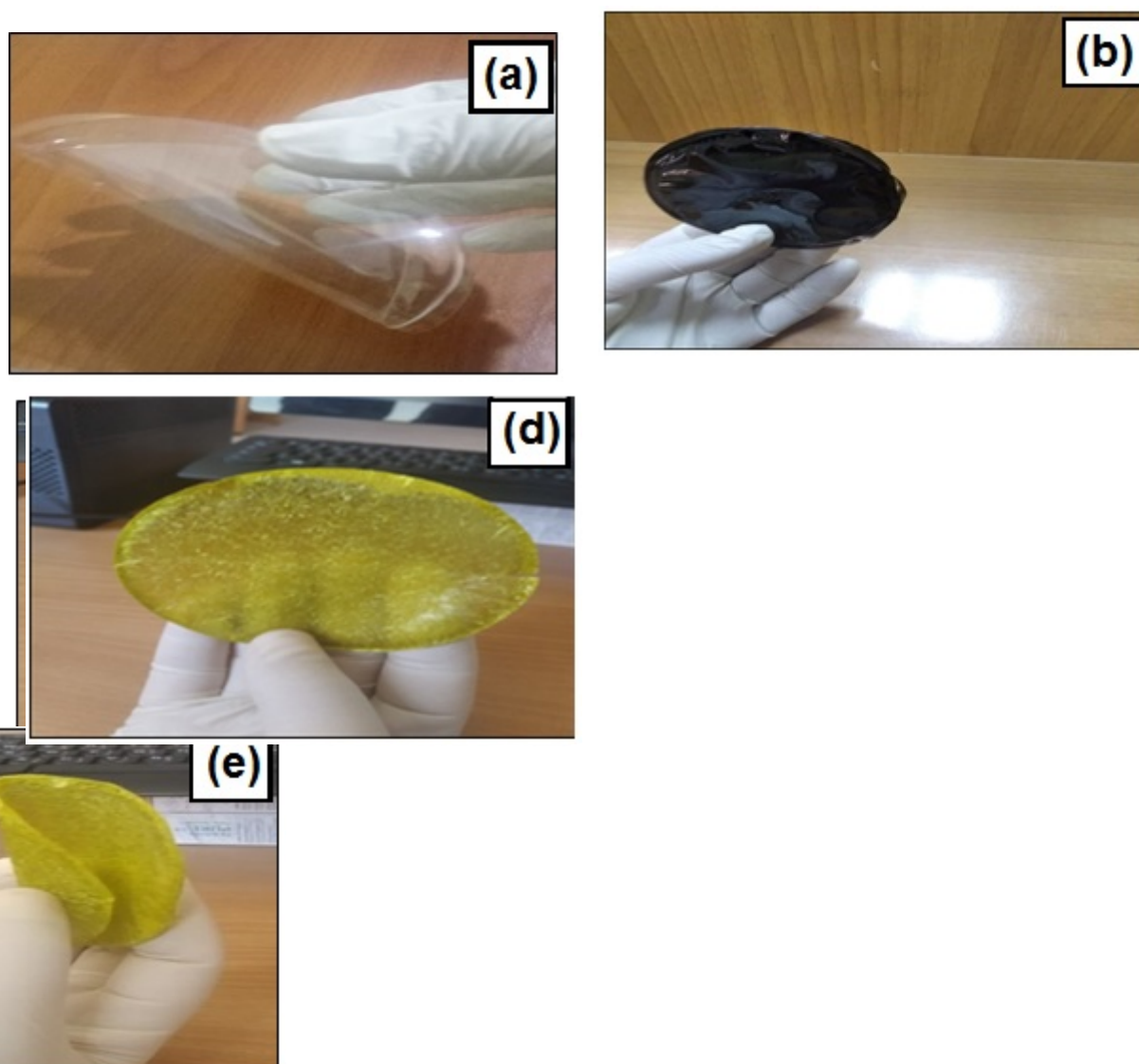


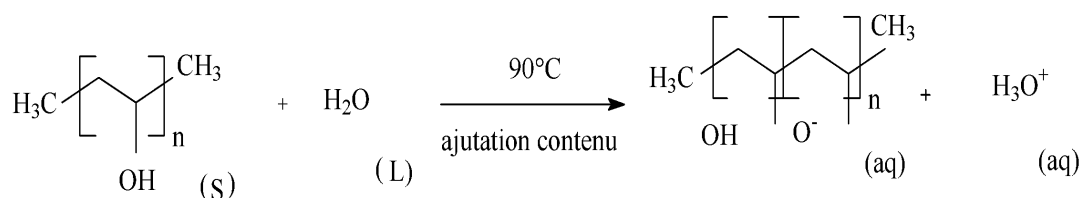
Figure (III.1). Photographie des films composite : (a) PVA, (b) PANi /PVA, (c) Ni-PANi/PVA, (d) Cu-PANi/PVA et (e) NiCu-PANi/PVA.

La figure III.1 montre les photographies des films élaborées, le film PVA transparent est devenu vert foncé en raison de la formation de la polyaniline émeraldine sel après l'ajout de l'aniline et l'oxydant (APS). Les films composites sont de couleur vert clair lorsque en ajoute le Ni et le Cu. Les films préparés chimiquement par la méthode casting sont flexibles.

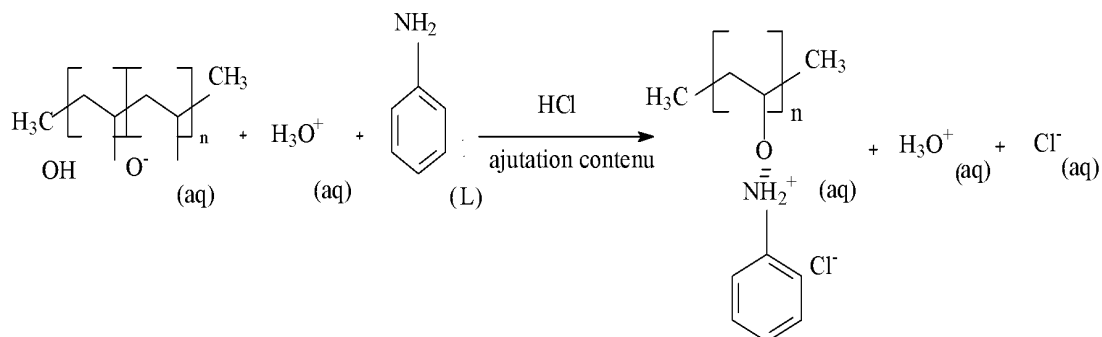
III.2. Mécanisme réactionnel

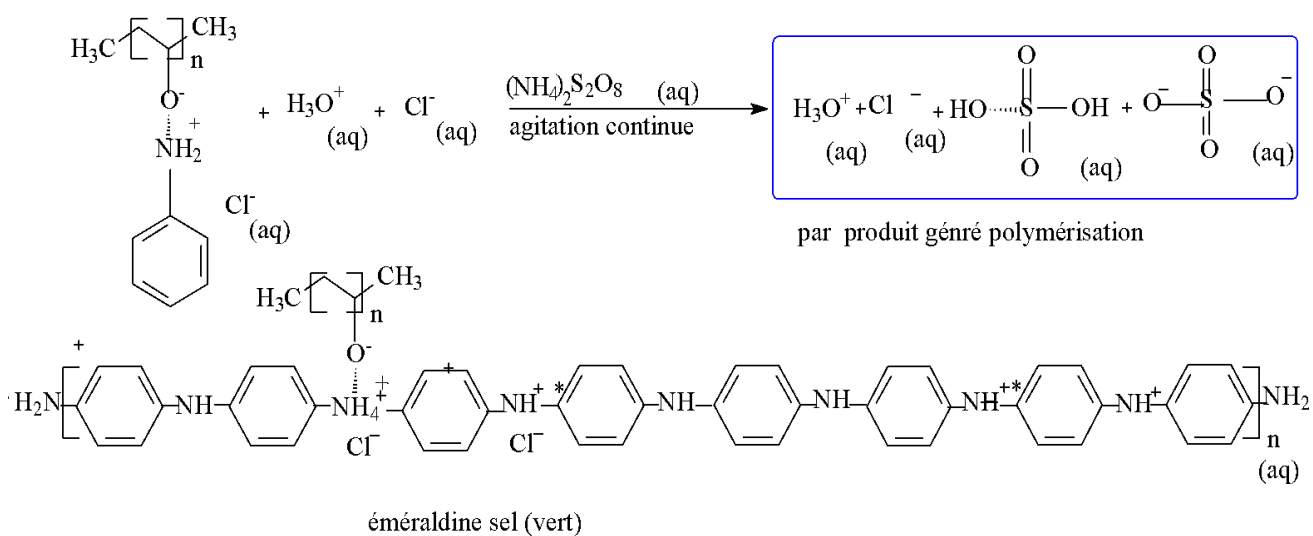
Les composite Métal-PAni/PVA/ ont été synthétisés par polymérisation oxydative d'aniline en présence et en absence de particules métalliques (nickel et cuivre) sous forme de films. Le processus de synthèse de différents films est comme suit à la **Figure (III2)** [36].

a. Mécanisme de PVA

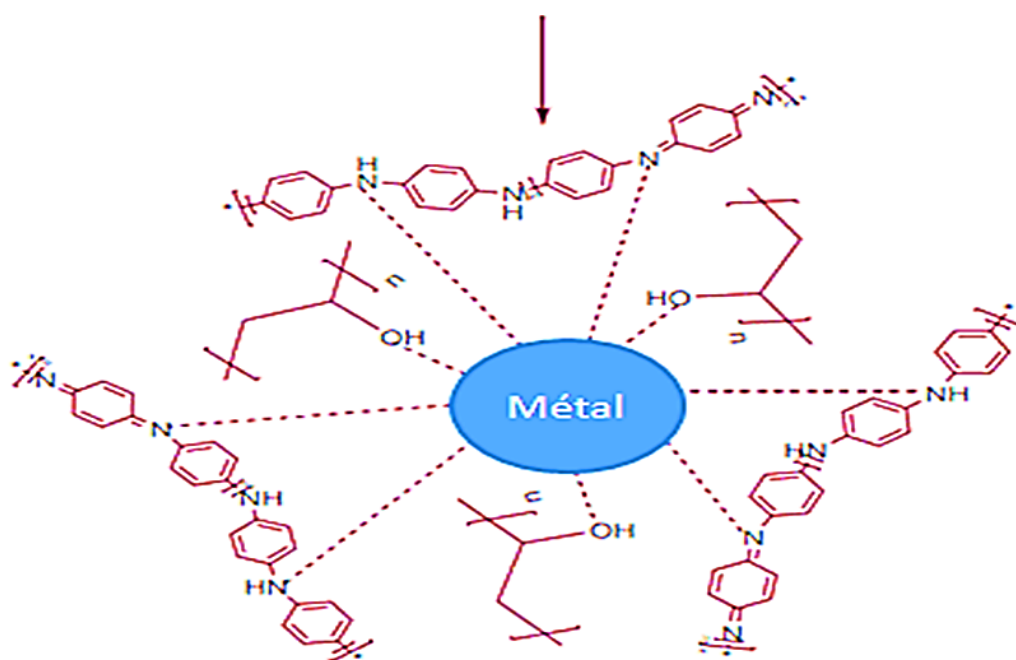


b. Mécanisme de réactionnel de formation PAni/PVA





c. Mécanisme Métal- PAni/PVA



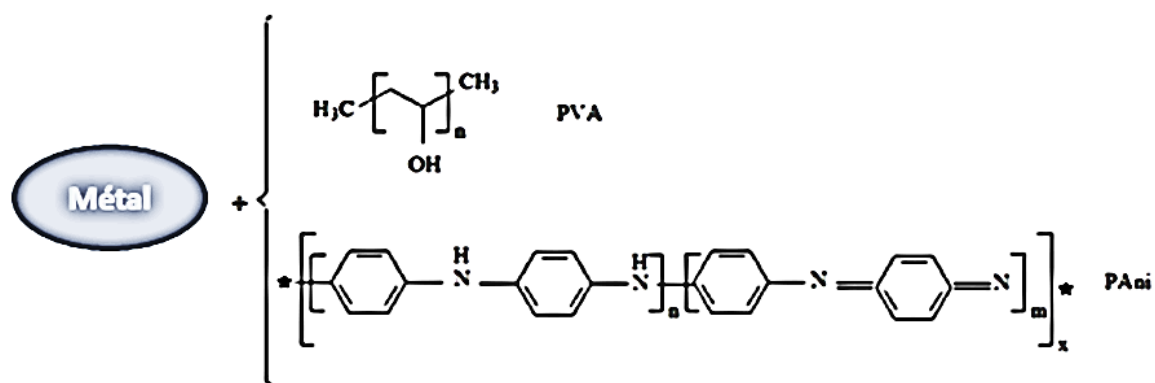


Figure (III.2). Mécanismes de formation de (a)PVA, (b) PANi/PVA, (c) Métal –PANi /PVA respectivement.

III.3. Caractérisations spectroscopiques

III.3.1. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible

Le spectre d'absorption a été enregistré à l'aide d'un spectrophotomètre de type SHIMADZU UV-1800 à double faisceau. Tous les spectres sont enregistrés dans le domaine (200-800) nm en milieu (DMSO).

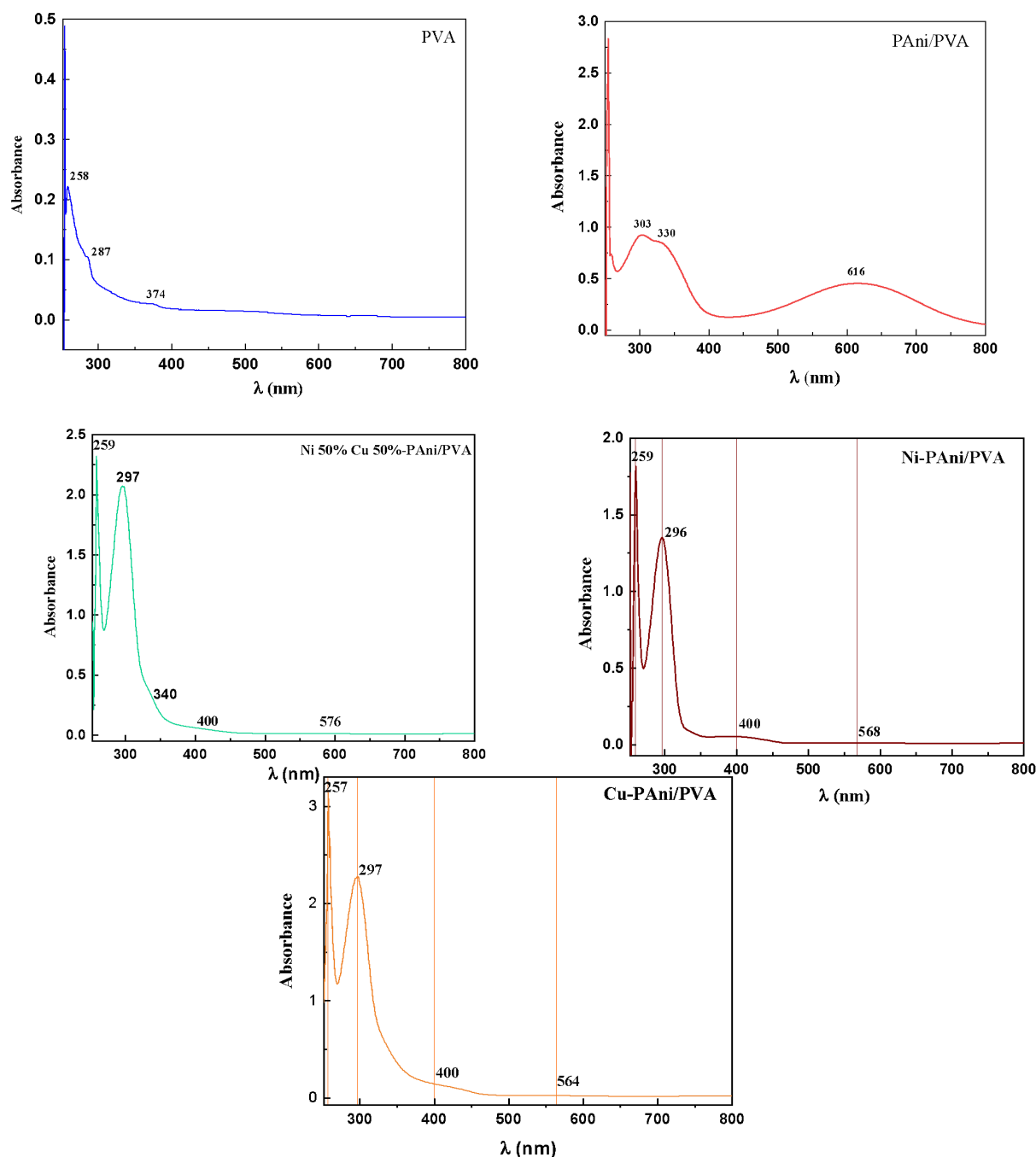


Figure (III.3). Spectre UV-VIS des films : (a) PVA, (b) PAni/PVA, (c) Ni -PAni/PVA, (d) Cu -PAni/PVA et (e) Ni Cu-PAni/PVA.

Le spectre UV-vis du PVA pur présente des bandes dans la région UV à 258, 287 et 374 nm attribuées à la transition $n-\pi^*$, due à la présence du groupe C=O et à la transition $\pi-\pi^*$, respectivement, qui proviennent de liaisons insaturées, C=O et/ou C=C, qui sont présentes dans la tête de queue du poly(alcool vinylique) [2]. Le spectre ne présentait aucun pic d'absorption dans la région visible ce qui est en accord avec la littérature[3].

De plus, les spectres d'absorption UV- vis de PANi/PVA montrent trois bandes à 303, 330 et 616 nm. La bande à 303 nm est attribuée à la transition $\pi-\pi^*$ des unités de N-B-N (benzénoïde), l'épaule à 330 nm est attribuée à une transition polaron $-\pi^*$ généralement observée pour les sels éméraldine. Une large bande à 616 nm est attribuée à la transition $n-\pi^*$ des unités N-Q-N (quinoïde).

Dans le cas des films composites (Ni-PANi/PVA, Cu-PANi/PVA et l'alliage NiCu-PANi/PVA), un nouvel épaulement est apparu à 400 nm est lié au niveau de dopage et aux transitions polaron-bipolaron du PANi dopé. Ce pic a été rapporté pour indiquer l'interaction entre la PANi et le PVA par la liaison hydrogène [4]. Le pic à 616 nm pour l'unité N- Q- N de PANi est décalé vers le bleu à environ 500 nm et peut être attribué à l'existence de Ni et de Cu dans la matrice polymère.

On peut conclure donc que l'incorporation des particules inorganiques dans le film conduit à la modification de la structure du matériau et à l'obtention d'un nouveau matériau composite ayant d'autres propriétés optiques.

Pour déterminer le gap énergétique du composite, nous avons tracé la courbe $(\alpha h\nu)$ en fonction de $h\nu$. On utilise la relation de Tauc suivante :

$$h\nu = [h\nu - E_g]^n \quad (III. 1)$$

Où : $h\nu$ est l'énergie photonique, h est la constante de Planck, α est le coefficient d'absorption, E_g est l'écart d'énergie optique, A est la constante et est une constante qui peut prendre des valeurs différentes selon le type de transition électronique, pour une transition directe autorisée $n = 1/2$, une transition directe interdite $n = 3/2$, une transition indirecte autorisée $n = 2$ et pour une transition indirecte interdite $n = 3$ [5, 6]. Nous traçons un graphique entre $(h\nu)^2$ et $h\nu$, l'extrapolation de la ligne droite à $(\alpha \nu)^2 = 0$ axe donne E_g .

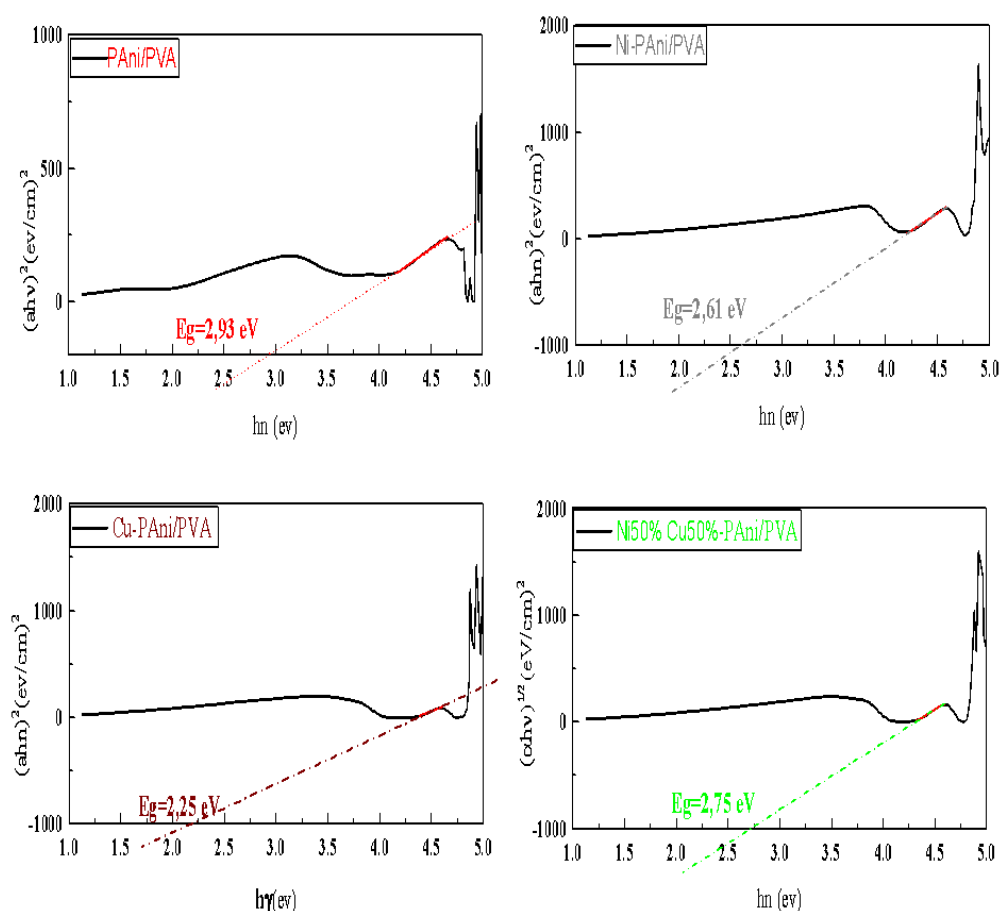


Figure (III.4). Tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction $h\nu$ pour déterminer l'énergie directe de la bande interdite des films : (a) PAni/PVA, (b) Ni-PAni/PVA, (c) Cu-PAni/PVA et (e) CuNi-PAni/PVA.

La bande interdite a été trouvée à 2,93 eV pour le PAni/PVA eV qui diminue avec l'ajoute des particules métalliques. Cela est due au fait que l'insertion des particules de Nickel ou/et de cuivre sont responsable a la variation du désordre du polymère [7].

III.3.2 Caractérisation par spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier a été enregistré à l'aide d'un Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR 4200.

Le spectre IR de PVA présentent des bandes d'absorptions suivantes 3738, 2910, 2359, 1745, 1431, 1319, 1224 et 1059 cm^{-1} caractéristiques de PVA. Ses bandes sont attribuées aux vibrations des liaisons O-H stretching, O-H de déformation, C-H stretchig, C=O, C-H bending, C-H, C-O-C et C-O respectivement [8].

D'autre part, le spectre PAni/PVA présentent des bandes d'absorptions caractéristiques au film composites PAni/PVA, qui sont apparues à : 3458, 1512, 1461, 1390, 1222, 1107 et 994 cm^{-1} qui sont attribuées à la vibration de la liaison N-H, N-Q-N, N-B-N, C-N, C=N, N-NH⁺=Q qui indique la formation de la polyaniline sel émeraude et C-H respectivement [9]. Tous les bandes observer précédemment sont apparue dans les spectres (Ni-PAni/PVA, Cu-PAni/PVA, NiCu-PAni/PVA) avec un légère déplacement indiquant la formation de composite M-PAni/PVA.

La spectroscopie IR nous a permis de confirmer la formation des complexes métalliques et estimer la nature des liaisons des différents films élaborés.

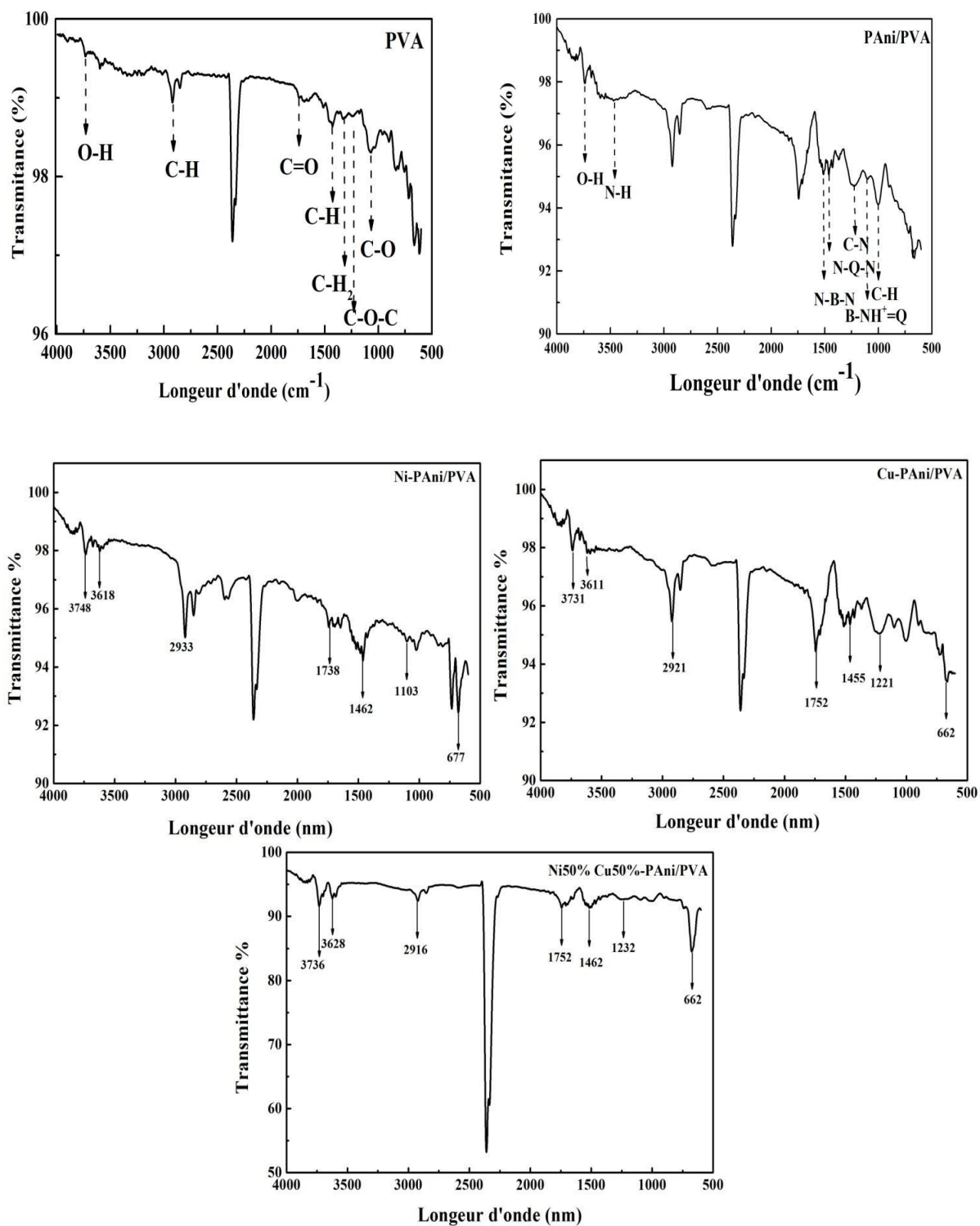
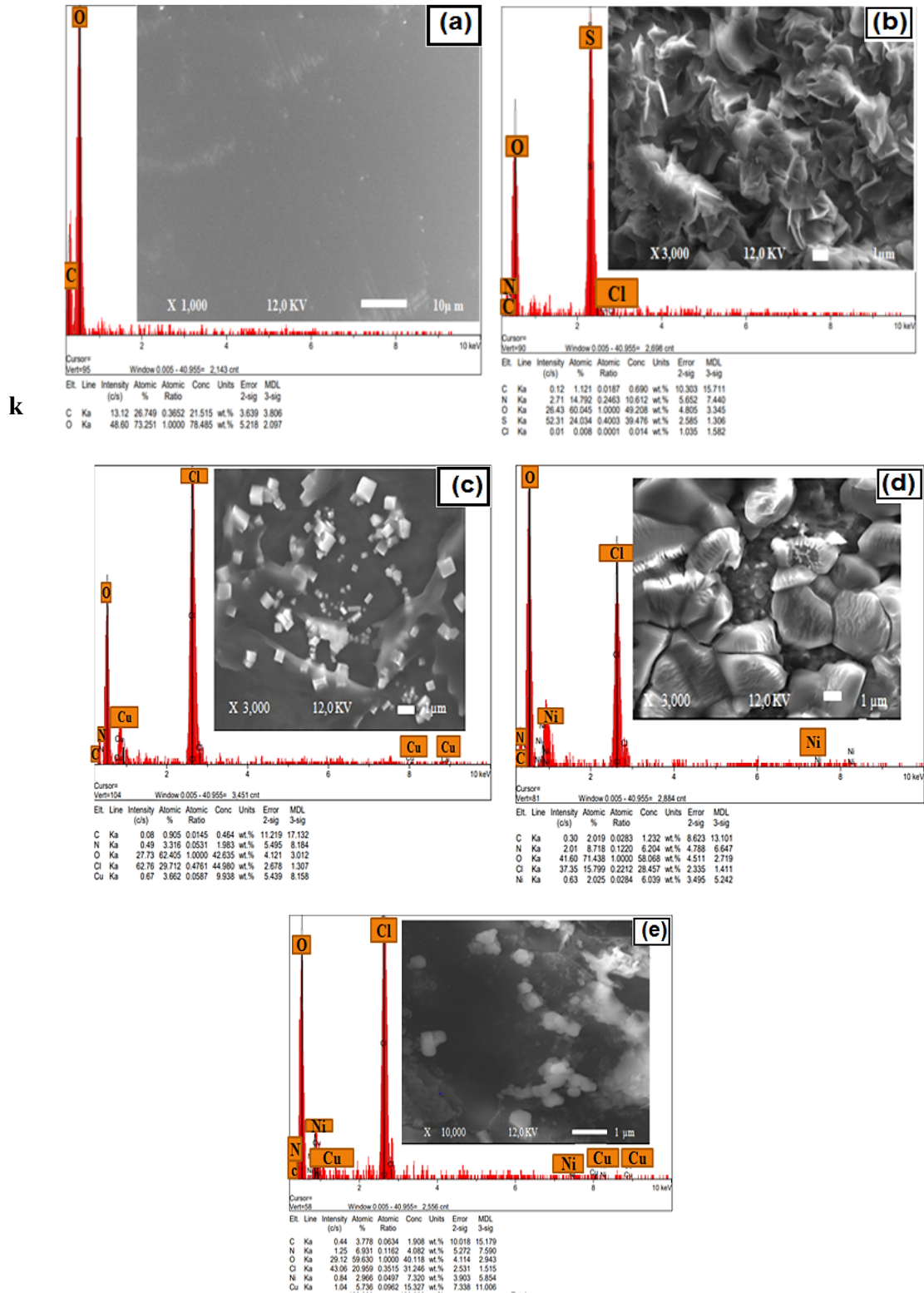


Figure (III.5). Spectres infrarouge de : PVA, PAni/PVA, Ni-PAni/PVA, Cu- PAni/PVA, NiCu-PAni/PVA.

III.3.3. Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB – EDX)

Les résultats de MEB enregistré à laboratoire DAC-HR de l'université Ferhat Abbas Sétif -1



Figure(III.6). images MEB-edx de a) PVA, b) PANi/PVA, c) Cu-PANi/PVA, d) Ni-PANi/PVA, e) NiCu-PANi/PVA.

La figure (III-6) montre une série d'images MEB et les spectres EDX des films PVA, PAni/PVA, Ni-PAni/PVA, Cu-PAni/PVA, NiCu-PAni/PVA élaborées par la méthode chimique dite casting.

Le PVA montre une surface lisse homogène claire et net sans avoir de fissures, de vides ou d'irrégularités. [10]. Le film polyaniline/PVA présente une structure poreuses et fibreuse qui contribuent à d'augmenter la réaction de détection car le film a une grande surface de contact [11].

Deux morphologies distincts l'une de l'autre, une morphologie fibreuse conférée à la polyaniline et une autre morphologie concernant les cristaux de nickel sous forme d'agrégat et de cuivre sous forme de cube dispersés sur la surface du polymère respectivement.

Tous les spectres d'analyse EDX des films élaborés figure III-6 (a, b, c, d, e) montre clairement la présence des éléments de PVA et de la PAni tel que le carbone, l'oxygène, l'azote, le soufre et le chlore, et aussi la présence de nickel et cuivre dans le matériaux hybrides (M-PAni/PVA) respectivement.

III.3.4. Caractérisation par analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée dans le but d'évaluer l'effet de l'incorporation des éléments métalliques nickel et cuivre sur la stabilité thermique de polymère. Les résultats obtenus sont exprimés sous forme de courbes ATG donnant, les variations de la perte de masse en fonction de la température' analyse thermogravimétrique a été effectuée à l'aide d'un appareil SDT Q 600.

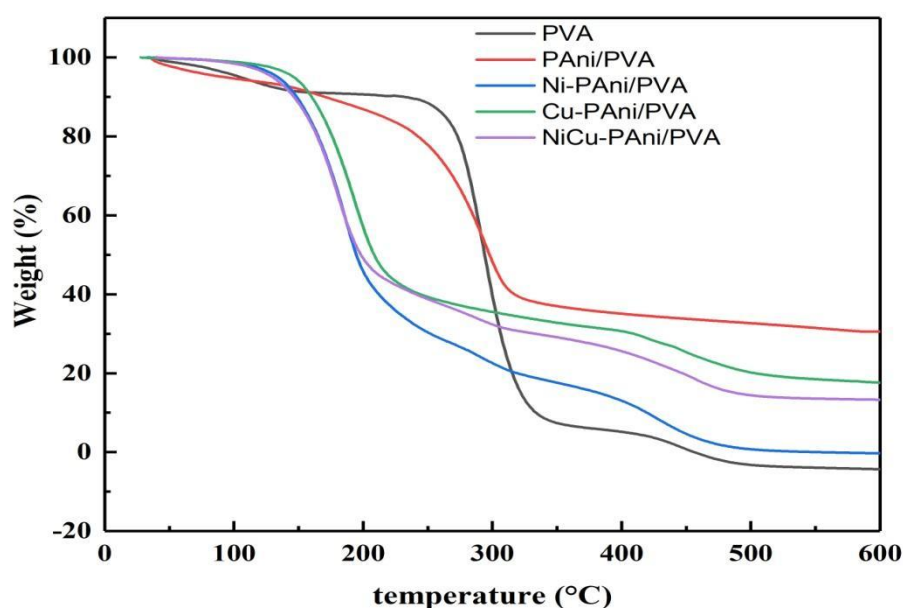


Figure (III.7). Courbes d'Analyse thermogravimétrique PVA, PAni/PVA, NI-PAni/PVA, Cu-PAni/PVA et NiCu-PAni/PVA.

La figure (III.4) représente la superposition des courbes ATG et montre l'allure générale des courbes de décomposition des films PVA, PAni/PVA Ni-PAni/ PVA, Cu-PAni/PVA et de Ni50%Cu50%-PAni/PVA dans une plage de température qui va de l'ambiante jusqu'à une température de 600°C à une vitesse de chauffage de 10°C/min pour une masse initiale de 2 mg.

L'examen de ces courbes ATG montre :

Trois zones de perte en poids pour le PVA, la première zone qui se situe entre 30 et 151 °C accompagné par une faible perte de masse graduelle, d'environ 5%, correspondant à la perte d'eau absorbée par le PVA, dans le deuxième intervalle de température 250 - 370 °C la perte de masse est importante soit 85 % elle correspond à la décomposition du PVA, sa dégradation complète (100%) est enregistrée dans l'intervalle de température 400 - 500°C.

Les composites PAni/PVA et M-PAni/PVA montrent une meilleure stabilité thermique sans dégradation rapide. Il est observé que dans la première étape, les échantillons PAni/PVA et M- PAni/PVA, suivent une tendance similaire tout au long du traitement thermique, avec une perte de masse vrai de 7%, 4%, 3%, 4%, pour les films PAni/PVA et

Ni-PAni/PVA, Cu-PAni/PVA et NiCu-PAni/PVA respectivement, dans l'intervalle de température compris entre 30-150°C, indiquant l'expulsion de molécules d'eau de la matrice polymère PVA , la deuxième étape, la perte de masse et de 47%, 62%, 65% et 65% dans l'intervalle 150-300°C, indiquant la dégradation des deux polymères la PAni et le PVA. Dans la troisième et dernière étape, la décomposition de la chaîne principale s'est produite à une température comprise entre 300 et 500 °C avec de pertes de masse de 8%, 10%, 11% et de 16%qui conduisent à la formation de nombreux résidus aliphatiques et aromatiques.

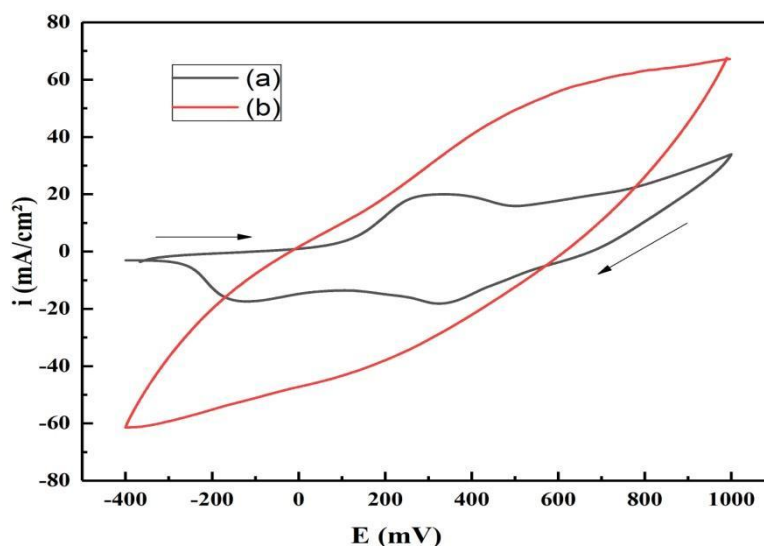
L'ensemble de ces résultats montre que la présence du dopant dans le polymère/ PVA augmente sa stabilité thermique.

III.4. Etude de la réactivité électrochimique de l'électrode Ni-PAni/PVA

III.4.1 Comportement de l'électrode Ni-PAni/PVA en présence de l'acide ascorbique

Le comportement électrochimique de l'électrode Ni-PAni/PVA vis-à-vis de l'oxydation de l'acide ascorbique est étudié par la technique de voltamétrie cyclique dans une solution acide (H₂SO₄, pH=0.5)

La Figure III.8 présente les courbes de voltamétrie cyclique enregistrées sur l'électrode Ni-PAni/PVA dans une solution acide H_2SO_4 0,5 M en l'absence et en présence de l'acide ascorbique avec une vitesse de balayage 25 mV/s.



Figure(III.8). Voltammogramme cycliques enregistrés sur l'électrode Ni-PAni/PVA en absence (a) et en présence (b) de l'acide ascorbique en milieu acide.

On constate qu'en l'absence d'acide ascorbique, au balayage aller un large pic de d'oxydation environ 300 mV correspond à l'oxydation de polyaniline et de nickel et au balayage retour deux pics de réduction correspondent à la réduction de nickel et de la polyaniline. Tandis que, lors de l'ajout d'une petite quantité d'acide ascorbique dans la solution, une vague d'oxydation est enregistré à environ 500 mV/ECS. Cette vague est attribuée à l'oxydation de l'acide ascorbique sur la surface de l'électrode Ni-PAni/PVA.

III .4. 2 Effet de la concentration d'acide ascorbique

La Figure III-9 (a) montre l'évolution de la réponse de l'électrode Ni-PAni/PVA avec des concentrations croissantes d'acide ascorbique injecté dans la solution acide. On peut voir sur cette figure que chaque ajout d'acide ascorbique provoque une augmentation du courant, ce qui signifie un comportement électrocatalytique de notre électrode vis-à-vis de l'oxydation de l'acide ascorbique. La courbe de calibration correspondante est présentée dans la figure III-9-b

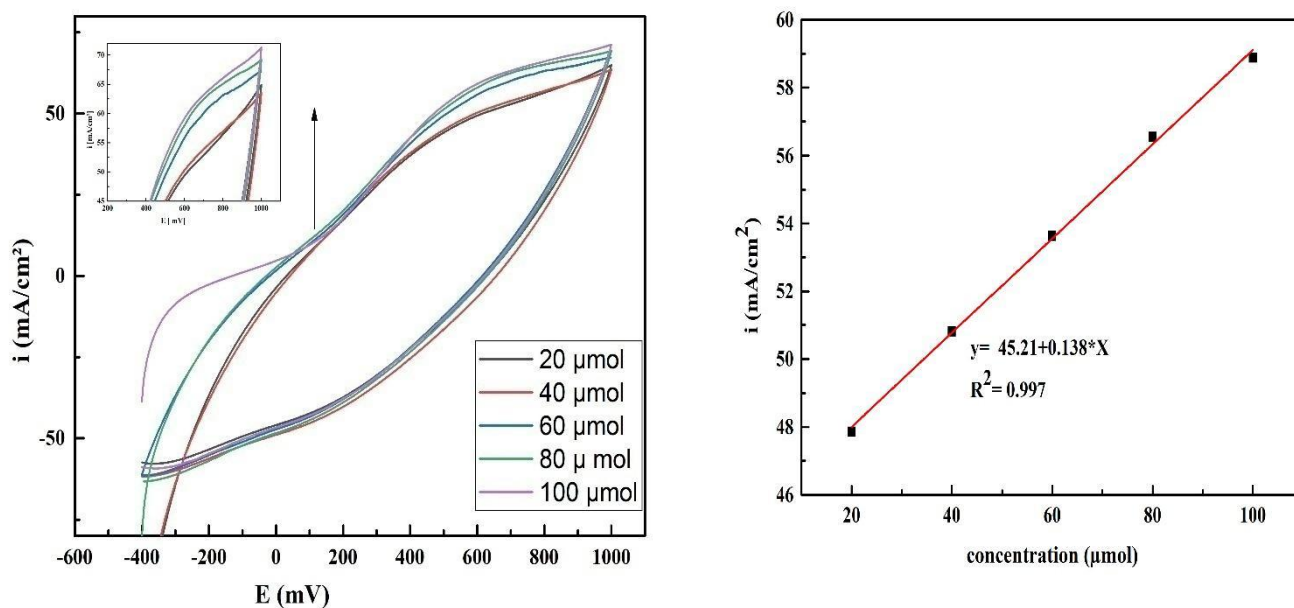


Figure (III.9). (a) Variation de la réponse de l'électrode Ni-PAni/PVA suite à l'injection progressive de différentes concentrations d'acide ascorbique dans une solution H₂SO₄ 0,5 M.

(b) Courbe de calibration de la réponse de l'électrode.

L'électrode Ni-PAni/PVA montre une réponse linéaire dans la gamme de concentration en acide ascorbique qui varie entre 20 et 100 μM avec une limite de détection de 10 μM. La sensibilité de cet électrode dans cette gamme de concentration est approximativement de 138 μA / (cm² μM).

III.4.3 Stabilité de l'électrode Ni-PAni/PVA vis-à-vis de l'acide ascorbique

Une analyse chronoampérométrique a été utilisée pour examiner la stabilité électrocatalytique de l'électrode Ni-PAni/PVA. La figure III-9 montre la courbe de chronoampérométrie de l'oxydation de l'acide ascorbique sur l'électrode Ni-PAni/PVA dans une solution contenant 0.5M H₂SO₄ et 5 mM d'AA à un potentiel anodique imposé de 450 mV pendant 60 min.

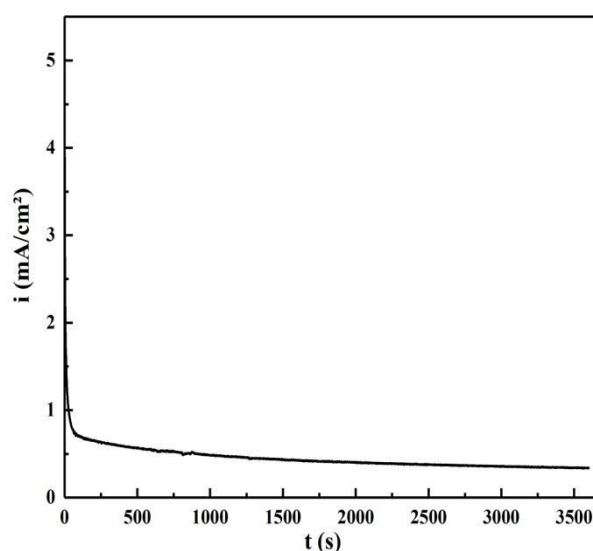


Figure (III.10). Chronoampérogramme de l'électrode Ni-PAni/PVA dans une solution de 0.5 M H_2SO_4 + 5 mM AA, $t = 60$ min et $E = 450$ mV/ECS.

Comme nous pouvons le voir sur la figure III-10, l'électrode Ni-PAni/PVA montre une diminution de la densité de courant par rapport de leur valeur maximale (2 mA/cm²) dans les premières secondes. Cependant, après cette valeur initiale, la densité de courant reste stable pendant 60 min (0.37 mA /cm²). Ce comportement approuve la stabilité de l'électrode sans aucune aptitude à l'effet d'empoisonnement.

Références

- [1] M. Ghaffari-Moghaddam and H. Eslahi, "Synthesis, characterization and antibacterial properties of a novel nanocomposite based on polyaniline/polyvinyl alcohol/Ag," *Arabian Journal of Chemistry*, 7 (5), 846–855, 2014.
- [2]. D.M. Sabara, J.S. Dunne, A.Q. Pedro, J. Trifunovic, I.I. Balogun, O. Kotlicic, A. Serrano, I. Kertesz, "Spectroscopic studies of naproxen and tryptophan immobilized in polyvinyl alcohol". *Food Sci.* 75, 39–49, 2011.
- [3] Y. Yusof, Z.Y. Ng, Y.H. Wong, M.R. Johan, "The tunable permittivity of multi-walled carbon nanotubes/silver nanoparticles reinforced polyvinyl alcohol (PVA) nanocomposites at low frequency". *Mater. Res. Express* 5(8), 085604, 2018.
- [4] S. Honmote, S.V. Ganachari, R. Bhat, H. Kumar, D.S. Huh, A. Vankataraman, "A. Studies on polyaniline-polyvinyl alcohol (pani-pva) interpenetrating polymer network (INP) thin film, *international Journal of Science and Research* 1,102-10, 2012.
- [5] O. Belgherbi, L. Seid, D. Lakhdari, D. Chouder, M. S. Akhtar and M. A. Saeed, "Optical and Morphological Properties of Electropolymerized Semiconductor Polyaniline Thin Films: Effect of Thickness". *Journal of Electronic Materials*, 50, 3876–3884, 2021.
- [6] H. N. Dang, T. T. Tran, D. L. Pham, et al, "Characterization of Electrochromic Properties of Polyaniline Thin Films Electropolymerized in H₂SO₄ Solution". *Open Journal of Organic Polymer Materials*, 6 30-37, 2016.
- [7] G.M. Elkomy, S.M. Mousa, H. Abo Mostafa, "Structural and optical properties of pure PVA/PPY and cobalt chloride doped PVA/PPY films. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, S1786–S1792, 2016.
- [8] P. Dutta, S. Biswas, M. Ghosh, S. K. De, and S. Chatterjee, The dc and ac conductivity of polyaniline–polyvinyl alcohol blends. *Synthetic Metals*, 122 (2), 455–461, 2001.
- [9] H. Swaruparani, S. Basavaraja, C. Basavaraja, D.S. Huh, A. Venkataraman, « A new approach to soluble polyaniline and its copolymers with toluidines ». *Journal of Applied Polymer Science*. 117, 1350–1360, 2010.
- [10] Z. Jahan, M. B. K. Niazi, and Ø. W. Gregersen, Mechanical, thermal and swelling properties of cellulose nanocrystals/PVA nanocomposites membranes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 57, 113–124, 2018.
- [11] J. Bhadra, N. K.Madi, N. J. Al-Thani, and M. A. Al-Maadeed, "Polyaniline/polyvinyl

alcohol blends Effect of sulfonic acid dopants on microstructural, optical, thermal and electrical properties”. *Synthetic Metals*, 191, 126–134 ,2014.

[12] S. Ahmad Bhat, F. Zafar, A. Ullah Mirza, A. Hossain Mondal, A. Kareem, Q. Mohd. Rizwanul Haq, and N. Nishat, “NiO nanoparticle doped-PVA/MF polymer nanocomposites: Preparation, Congo red dye adsorption and antibacterial activity”. *Arabian Journal of Chemistry*, 13 (6), 5724-5739 ,2020.

CONCLUSION

Conclusion

L'objectif de notre travail était d'élaborer par la méthode chimique dite casting et de caractériser un matériau d'électrode composite à base de la polyaniline dispersée dans une matrice organique qui est le polyvinyle alcool et contenant des particules métalliques de nickel ou/et de cuivre. Cette électrode est appliquée à l'électroanalyse, en particulier, à la détection de l'acide ascorbique.

Les résultats obtenus montrent :

La spectroscopie IR nous a permis de confirmer la formation des composites métalliques et estimer la nature de la liaison métal- PANi-PVA par déplacement de certaines bandes de la polyaniline indiquant la formation des films hybrides.

La caractérisation spectroscopique UV-visible montre que le comportement des films Ni-PANi/PVA, Cu-PANi/PVA a été différent de celui de polyaniline/PVA, Il ressort de ceci que l'incorporation des particules inorganiques dans le film conduit à la modification de la structure du matériau et à l'obtention d'un nouveau matériau composite ayant d'autres propriétés optiques.

L'analyse thermogravimétrique des films montre une amélioration de la stabilité thermique de la polyaniline après leur dopage avec le nickel et le cuivre.

L'analyse microscopique (MEB-EDX) confirme la présence des particules métalliques dans la matrice PANi/PVA.

En deuxième lieu, le film Ni-PANi/PVA a été examiné par voltamétrie cyclique vis-à-vis l'oxydation de l'acide ascorbique en milieu acide dans une solution acide 0,5 M, pH 0.5.

Les résultats obtenus ont montré que l'électrode proposée permet le dosage de l'acide ascorbique dans une gamme de concentration qui s'étend de 20 à 100 μ M et avec une limite de détection de 10 μ M et d'une sensibilité de 138 μ A/ (cm² μ M).

La chronoampérométrie montre que notre électrode est stable sans aucune aptitude à l'effet d'empoisonnement.

Résumé :

Ce travail consiste à la réalisation des films composites à base de polyaniline disperser dans une matrice organique qui est le polyvinyle alcool suivie par l'incorporation des métaux de transition pour former des films nommé M-PAni/PVA (M : Ni, Cu) . Les films polymère sont obtenus par oxydation chimique du monomère en milieu aqueux Les films synthétisés sont caractérisés par FTIR, UV, ATG, MEB et EDX. La réactivité électrochimique de l'électrode élaborée, notée Ni-PAni/PVA, a été examinée par voltamétrie cyclique vis-à-vis de l'oxydation de l'acide ascorbique en milieu acide.

Mots clés : polymère conducteurs, matériaux composites, métaux de transition, acide ascorbique.

Abstract:

This work consists in the realization of composite films based on polyaniline dispersed in an organic matrix, which is the polyvinyl alcohol, followed by the incorporation of transition metals to form films named M- PAni/PVA (M: Ni, Cu). The polymer films are obtained by chemical oxidation of the monomer in aqueous medium. FTIR, UV, TGA, SEM and EDX characterize the synthesized films. The electrochemical reactivity of the developed electrode, denoted Ni-PAni/PVA, was examined by cyclic voltammetry towards the oxidation of ascorbic acid in acidic medium.

Key words: conductive polymer, composite materials, transition metals, ascorbic acid.

ملخص:

هذا العمل يحتوي على كيفية تحضير الأفلام المركبة من البولي انلين التي تم تفريقها في مصفوفة عضوية وهي كحول البولي فينيل تليها دمج المعادن الانتقالية لتشكيل أفلام يدعى (M-PAni /PVA (M: Ni Cu)، يتم الحصول على أفلام البوليمر عن طريق الأكسدة الكيميائية للمونومير في وسط مائي حمضي. تم تميز الأفلام المصنفة بواسطة SEM، ATG، UV، FTIR وEDX. كما تم فحص التفاعل الكهروكيميائي للقطب المحضر Ni-PAni / PVA، بواسطة قياس الجهد الدوري فيما يتعلق بأكسدة حمض الأسكوربيك في وسط الحمضي.

الكلمات الرئيسية: بوليمر موصل، مواد مركبة، المعادن الانتقالية، حمض الأسكوربيك.