

République Algérienne Démocratique et populaires
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Saad Dahleb Blida -1-



Faculté des sciences

Département de Chimie

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de Master

En CHIMIE

Spécialité : Chimie Appliquée

Elaboration et caractérisation d'un polymère par voie chimique et électrochimique

Présentée par :

- **Khemis Fatiha**
- **Touchi Yasmine**

Soutenu le : 09/07/2023, Devant le jury :

Mr. Ait Yahia Ahmed	Maitre de conférence	USDBlida-1	Président
Mme .YAHYI Nora	Maitre de conférence B	USDBlida-1	Examinatrice
Mme. ZIOUCHE Aicha	Maitre de recherche	CRTI	Promotrice externe
Mme. BESSI Assia	Maitre de conférence B	USDBlida-1	Promotrice interne

Année universitaire : 2022/2023

Remerciement

Louange à Allah le tout puissant, de nous avoir donné la force, le courage et la patience pour dépasser toutes les difficultés et réaliser au mieux ce travail, qui à travers lequel nous tenons à exprimer nos remerciements à :

*Notre promotrice au niveau de CRTI **Mme.A.ZIOUCHE** attachée de recherche au centre de recherche CRTI, pour sa patience, sa rigueur, sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire et pour ces conseils pratiques concernant les expériences de l'électrochimie.*

*Notre promotrice interne **Mme.A.BESSI**, maitre de conférences au département de chimie faculté de sciences à l'université de Blida 1, Pour nous avoir proposé et suivi ce travail, Pour ses conseils, encouragements et son grand soutien.*

Nous présentons aussi nos remerciements aux membres du jury

***Mr. A. Aït Yahia et Mme .N.YAHI** maitres de conférences au département de chimie faculté de sciences à l'université de Blida 1, pour avoir accepté d'évaluer notre travail, afin de nous faire des remarques voir des suggestions dans le but évident d'améliorer nos connaissances.*

Nos plus vifs remerciements vont aussi à tout le personnel de Centre de Recherche en Technologies Industrielles CRTI, pour leur soutien et leur assistance durant notre stage.

Enfin,

Nous adressons nos remerciements envers toute personne qui de pré comme de loin a contribué à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Avant tous je rends grâce à Dieu Allah de m'avoir donné le courage, la volonté et la capacité de terminer mes études.

Pour chaque événement dans ma vie, je ne manquerai pas d'avoir une pensée à toutes les personnes qui m'ont donné le courage et l'enthousiasme.

Donc avec fierté, honneur et énorme joie que je dédie ce modeste travail :

- ❖ Aux deux êtres les plus chers, mes parents que dieu leur procure bonne santé et longue vie.*
- ❖ A mes sœurs et mon frère,*
- ❖ A tous ceux qui souhaitent ma réussite et mon bonheur,*
- ❖ A toute personne qui occupe une place dans mon cœur.*



Yasmine

Dédicace

Tout d'abord, je remercie ALLAHE de m'avoir permis de réussir dans ma carrière universitaire et d'avoir atteint mon but. Aie le grand honneur de dédier ce modeste travail :

À ceux qui m'ont encouragé, surtout moralement et matériellement pendant les moments les plus difficiles et durant toute ma vie à ma chère mère « Nafissa » et à l'âme pure de mon père « Abdelkader», qu'Allah ait pitié de lui, je voudrais qu'il soit avec moi, mais remercie Allah en tout cas.

❖ *A ma sœur jumelle Fettouma qui m'a encouragé tout au long de mes études.*

❖ *A mon cher grand-père « j'adoue Ahmed » et mon oncle « Abdelaziz » pour ses précieux conseils.*

❖ *À mon cher binôme yasmine,*

❖ *À mes amies,*

❖ *A toute la grande famille BOUKARA et la famille KHEMIS et à tous ceux qui me sont chers.*



Résumé

La polyaniline PANI est un polymère conducteur intrinsèque qui offre le plus de potentialité pour les applications industrielles. Dans ce travail nous avons accédé à la synthèse chimique et électrochimique de la PANI, ainsi que la notion de dopage ensuite on termine par des méthodes de caractérisations très courantes. Une caractérisation des échantillons élaborés a été effectuée par spectroscopie infrarouge, spectroscopie UV-Visible et diffraction des rayons X.

Une diminution de cristallinité est observée après le dopage par différents taux de Co^{2+} mais avec une amélioration des propriétés optiques et électriques suite à une bonne dispersion de Co^{2+} par le dopage in situ.

Concernant la méthode électrochimique un dépôt réussi du film de polymère à la surface de l'électrode est obtenu par oxydation électrochimique du monomère en milieu aqueux acide, Le processus d'électrodéposition et la caractérisation des matériaux d'électrodes obtenus ont été examinés par voltampérométrie cyclique (CV) et chronopotentiométrie. Une nette amélioration des deux résistances (de transfert de charge et de la solution) est constatée.

Abstract

Polyaniline PANI is an intrinsically conductive polymer offering the greatest potential for industrial applications. In this work, we cover the chemical and electrochemical synthesis of PANI, as well as the notion of doping. We then conclude with some very common characterization methods. Samples were characterized by infrared spectroscopy, UV-Visible spectroscopy and X-ray diffraction.

A decrease in crystallinity was observed after doping with different Co^{2+} levels, but with an improvement in optical and electrical properties following good dispersion of Co^{2+} by in situ doping.

The electrodeposition process and characterization of the resulting electrode materials were examined by cyclic voltammetry (CV) and chronopotentiometry. A clear improvement in both charge transfer and solution resistances was observed.

ملخص

البولانيلين هو بوليمر موصل جوهريًا يتمتع بأكبر إمكانات التطبيقات الصناعية. في هذا العمل، لدينا إمكانية الوصول إلى التخليق الكيميائي والكهروكيميائي للبولانيلين بالإضافة إلى مفهوم المنشطات ثم ننتهي بطرق التوصيف الشائعة جدًا. تم إجراء توصيف للعينات المطورة عن طريق التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء والتحليل الطيفي المرئي بالأشعة فوق البنفسجية وحيود الأشعة السينية.

لوحظ انخفاض في البلورة بعد المنشطات بمستويات مختلفة من Co^{2+} ولكن مع تحسن في الخصائص البصرية والكهربائية بعد التثنت الجيد Co^{2+} عن طريق المنشطات في الموقع.

فيما يتعلق بالطريقة الكهروكيميائية، يتم الحصول على ترسيب ناجح لغشاء البوليمر على سطح القطب الكهربائي عن طريق الأكسدة الكهروكيميائية للمونومير في وسط الأحماض المائية، تم فحص عملية الطلاء الكهربائي وتوصيف مواد القطب الكهربائي التي تم الحصول عليها بواسطة الفولتمتر الدوري والقياس الزمني. ويلاحظ تحسن واضح في كل من المقاومتين (نقل الحمل والمحلل).

Sommaire

REMERCIEMENT

Dédicace

Résumé

Abstract

ملخص

Sommaire

Liste des Figures

Liste de tableaux

Introduction Générale1

Chapitre I : Généralités Sur Les Polymères

I.1. Introduction.....	5
I.2. Définition des polymères.....	5
I. 3. Différentes classes des polymères.....	5
I. 3. 1. selon l'origine.....	5
I.3.2. selon la structure chimique.....	6
I.3.3. Selon leur architecture.....	8
I.3.4. Selon leur comportement thermique.....	8
I.4. Utilisations des polymères.....	10

II. Les polymères conducteurs

II.1. Historique des polymères conducteurs	12
II.3. Définition des polymères conducteurs.....	13
II 4.TYPES DE POLYMERES CONDUCTEURS.....	13
II.4-a- Polymères conducteurs extrinsèques (PCE).....	14
II.4-b- Polymères conducteurs intrinsèques (PCI).....	14

II.4-c -Polymères conducteurs ioniques.....	14
II .5.Synthèse des polymères conducteurs électroniques.....	15
II .5-a. Synthèse par voie chimique.....	15
II .5-b. Synthèse par voie électrochimique.....	15
II.6-Dopage des polymères conducteurs.....	16
II.6-a. Mécanisme du dopage	16
II.6-b. Techniques du dopage.....	17
II.7-Applications des polymères conducteurs.....	18

Chapitre II : Polyaniline

II.1. Introduction	20
II.2. Aniline	20
II.2.1. PROPRIETESPHYSIQUES.....	20
II.3. Polyaniline.....	21
II.3.1. Historique et généralité.....	21
II.3.2. Structure de la PANI.....	21
II.3.3. Différentes formes de la PANI.....	22
II.3.3.a-Polyaniline isolante (non dopée)	22
II.3.3.b-Lapolyanilineconductrice (dopée).....	23
II.3.4. Différentes méthodes de synthèse de la polyaniline	25
II.3.4.a-Synthèse par voie chimique	26
II.3.4.b-Synthèse par voie e électrochimique	27
II.3.5. Mécanisme de la polymérisation oxydative de l'aniline	27
II.3.6. Dopage de la polyaniline	30
II.3.7. Les propriétés de polyaniline	31
II.3.8. Les applications de la PANi	31
II.2. Généralités sur le cobalt (Co).....	33
II.2.1Propriétés physico-chimiques du cobalt.....	33
II.2.2. Utilisation.....	34

Chapitre III : Matériel et méthodes

Synthèse chimique

III.1. Introduction	39
III.2. PRODUITS CHIMIQUES.....	39
III.3. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	39
III.3.1. Montage de polymérisation.....	39
III.4. Protocole expérimental.....	40
II.4.1. Préparation des solutions.....	40
III.4.1.1. Solution d'acide sulfurique (H ₂ SO ₄) :.....	40
III.4.1.2. Solution de persulfate d'ammonium [(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈]	41
III.4.1.3. Solution d'aniline (C ₆ H ₇ N).....	41
III.4.2. Synthèse d'une Poly aniline	42
III.4.2. 1. Filtration sous vide	43
III.4.2. 2. Séchage	44
III.4.3. Dopage d'une polyaniline.....	44
III.4.3. 1. Calcule le taux (CoSO ₄) ajouté.....	44
III.5. Techniques de caractérisation et appareillages.....	45
III.5.1. Techniques spectroscopiques.....	45
III.5.1.1. La spectroscopie infrarouge IR.....	45
III.5.1.2. Spectroscopie UV-visible.....	46
III.5.2 Diffraction à rayons X (DRX).....	47
Synthèse électrochimique	
III.1. Introduction.....	49
Technique électrochimique (technique d'élaboration)	49
III.3.1. Voltammétrie c.....yclique	49
III.3.1.1. Principe	49

III.3.1.2. Avantages de la méthode.....	52
III.3.2. Chronopotentiométrie.....	52
III.4 Protocole expérimental.....	53
III.4.1. Préparation <i>des échantillons</i>	53
III.4.1.1 Découpage	53
III.4.1.2. Polissage mécanique.....	54
III.4.2. Préparation de la solution.....	55
III.4.3. Montage expérimental.....	55
III.4.3.1. Appareillage électrochimique.....	55
III.4.3.2. La cellule électrochimique	56
III.4.3.3. potentiostat	57
III.4.4. Elaboration du revêtement	57
III.4.4.1. Dépôts de polyaniline	57
III.4.4.2. Chronopotentiométrie	58
III.5. Techniques de Caractérisation électrochimique	59
III.5.1. CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE.....	59
III.5.2. CARACTERISATION TAFEL	60

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. Introduction	61
IV.2. CARACTERISATION DE POLYANILINE SYNTHETISEE PAR VOIE CHIMIQUE	61
IV.2.1. Caractérisation spectroscopique de la polyaniline	61
IV.2.1.1. Caractérisation par spectroscopie infra-rouge	61
IV.2.1.2. Caractérisation par spectroscopie UV-visible	63
V.2.1.3. Caractérisation de la PANI Par DRX	64
IV.3. CARACTERISATION DE POLYANILINE SYNTHETISEE PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE.....	67

IV.3.1. Evolution du potentiel à l'abandon (OCP).....	67
IV.3.2. Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (Diagrammes de Nyquist) ...	69

Conclusion générale

Référence

Abréviations

APS: Persulfate d'ammonium

DRX: Diffraction de rayon X

EB: émeraaldine base

ES: Sel d'émeraaldine

FTIR: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

I: Courant (A)

KBr: Bromure de potassium

LEB: Leucoémeraaldine base

PANI: Polyaniline

PC: Polymère conducteur

PCE: polymère conducteur extrinsèques

PCI : polymère conducteur intrinsèques

PNGB: Pernigraniline base

R: Resistance (N)

THF: Tétrahydrofurane

UV: Ultra-violet

V: Voltage (volt)

VIS: Visible

Y: Degré d'oxydation

σ : Conductivité (S/cm)

Liste des Figures

N° de la figure	Titre	Pages
Chapitre I		
01	Modèle schématique de la synthèse d'un polymère.	5
02	Homopolymère linéaire.	6
03	Homopolymère branché.	6
04	Homopolymère étoilé.	7
05	Copolymère statistique.	7
06	Copolymère alterné.	7
07	Copolymère séquence.	7
08	Copolymère greffé.	8
09	Polymère linéaire.	8
10	Polymères ramifiés.	8
11	Polymères réticulés.	9
12	Polymère semi-cristallisé.	9
13	Principaux groupes des polymères.	10
14	Quelques exemples sur l'utilisation des polymères.	11
15	Exemples de polymères conducteurs électroniques.	13
16	Structure conjuguée des polymères conducteurs intrinsèques.	14
17	Schématisation du processus de dopage chimique réversible.	16
18	Représentation schématique du type de dopage (p) et (n).	17
19	Représentation schématique du type de dopage (p) et (n).	17

Chapitre II

01	Structure de l'aniline.	20
02	Structure générale de la poly aniline.	22
03	Etats d'oxydation de la polyaniline caractérisés par la fraction des Unité répétitives oxydées et réduites.	23
04	Structures électroniques de la polyaniline.	24
05	Transition isolant-métal de la polyaniline suite à un dopage de type acide de la forme émeraude basique.	25
06	Dopage de la poly aniline.	25
07		31

Chapitre III

01	Schéma du montage de la synthèse de PANI.	40
02	Solution d'acide sulfurique.	40
03	Solution de persulfate d'ammonium.	41
04	solution d'aniline.	41
05	Montage de synthèse de poly aniline.	42
06	Polyaniline après changement de couleur.	42
07	Montage de filtration sous vide.	43
08	Polyaniline après le séchage.	43
09	Echantillons préparé de polyaniline dopée par le CoSO_4 .	44
10	Spectromètre Infrarouge.	44
11	Domaine spectral de la lumière Visible.	46
12	Spectromètre UV- visible.	47
13	Diffractionmètres de RX.	48
14	Allure générale d'un cyclovoltammogramme.	48
15	Profil courant-potential typique pour un voltammogramme cyclique.	50
		51

16	Dispositif de mesure électrochimique, ET : électrode de travail, ER : électrode de référence et CE : contre électrode.	52
17	L'échantillon.	54
18	Photo d'une polisseuse utilisée dans le polissage mécanique.	55
19	L'état final de polissage.	55
20	Schéma du dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques.	56
21	Cellule électrochimique.	56
22	EC-Lab. SP300.	57
23	Voltammogramme d'électro polymérisation de la polyaniline sur une électrode en acier, dans une solution de 0.05M aniline et 1M H ₂ SO ₄ , à vitesse de balayage 20 mV/s.	58
24	Chronopotentiogramme de l'électrodéposition PANI.	58
25	Electrode de travail après l'électro-polymérisation du monomère synthétisé (dépôt du film de PANI).	59
26	cellule électrochimique.	59
Chapitre IV		
01	Spectres infrarouges PANI.	61
02	Spectres infrarouges PANI, PANI-3%CoSo ₄ , PANI-5%CoSo ₄ , PANI-10%CoSo ₄ .	63
03	Spectre UV-visible	64
04	Diffractogramme RX de la PANI.	65
05	Evolution du potentiel à circuit ouvert avant et après électrodéposition du Polyaniline.	67
06	Courbes de polarisation des échantillons sans et avec l'électrodéposition du Pani.	68
07	Diagrammes d'impédance de Nyquist du système électrochimique en absence et en présence du revêtement à base de polyaniline.	70

08

Circuit équivalent utilisé pour ajuster les tracés de Nyquist des échantillons.

70

Liste de tableaux

N° du tableau	Titre	Page
	Chapitre I	
I	Exemples d'applications des polymères conducteurs électroniques.	18
	Chapitre II	
I	Les différentes formes de polyaniline rencontrées.	25
II	Principales applications de la PANI et des polymères conducteurs en général.	32
III	propriétés physico-chimiques du cobalt.	33
	Chapitre IV	
I	Paramètres électrochimiques du système en absence et en présence du revêtement à base de polyaniline.	69

Introduction
Générale

Introduction Générale

Depuis quelques années, les polymères conducteurs font l'objet d'un grand intérêt dans le secteur de recherche et de l'industrie. La conductivité de ces matériaux qui se trouvent au premier abord à l'état isolant, est obtenue soit par un dopage chimique, soit par l'ajout d'éléments conducteurs [1]. Les polymères conducteurs ont de nombreuses applications potentielles telles que les écrans flexibles, les batteries légères, la protection contre la corrosion, les blindages Électromagnétiques, etc. Les technologies actuelles sont toujours à l'affût de nouveaux matériaux polymère de plus en plus performants parmi ces matériaux, le développement des polymères conducteurs est depuis quelque décennies l'une des premières préoccupations des chercheurs. En effet, leurs propriétés électroniques intéressent nouvelles applications technologiques [2].

La polyaniline fait partie de la famille des polymères conducteurs électroniques intrinsèques (PCEI) à utilisation variable grâce à son rendement de synthèse élevé, sa conductivité électrique contrôlable, son comportement électrochimique, une bonne stabilité thermique et chimique et une spécificité de dopage/dé-dopage par simple échange de protons, elle permet d'offrir un compromis entre la stabilité, la conductivité et le bas coût [3].

Plusieurs méthodes de synthèse ont été développées en vue de former des structures présentant des centres de réactions chimiques ou électrochimiques à l'interface électrochimique. En outre, le polymère peut être déposé mécaniquement ou électro-chimiquement à la surface de l'électrode.

L'électro-polymérisation est une technique d'élaboration assez efficace, qui présente l'avantage d'être simple et bien adaptée pour réaliser des films de polymère (PANI). L'électrochimie est donc un outil tout à fait adaptée pour fonctionnaliser des matériaux nanométriques. La polyaniline peut être préparée selon deux méthodes, l'une chimique et l'autre électrochimique. Chacune consiste à oxyder l'aniline en milieu acide.

La PANI peut être obtenu par voie chimique ou par voie électrochimique cependant, la synthèse électrochimique n'est plus applicable à l'échelle industrielle parce qu'elle nécessite l'utilisation de matériel spécifique et la surface des dépôts est limitée par la taille des électrodes, par contre la synthèse chimique est facile à appliquer.

Selon la technique de synthèse choisie et les réactifs employés, il sera possible d'obtenir la polyaniline sous sa forme isolante (non-dopée) et elle s'appelle « émeraaldine base » ou sous sa forme conductrice (dopée) et elle s'appelle « émeraaldine sel ».

La forme conductrice de la polyaniline est obtenue par dopage ; par cette opération on peut augmenter leur valeur de conductivité d'une dizaine d'ordre de grandeur. La conductivité peut donc être comparable à celle des métaux.

La méthode qui nous intéresse est précisément la formation du polymère à la surface de l'électrode par électro-polymérisation du monomère en une seule étape et d'autre part une synthèse de PANi chimiquement ensuite son dopage par le Cobalt (Co) en raison de développer ses propriétés.

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les polymères, plus particulièrement des polymères conducteurs et leurs familles, le mécanisme, les méthodes de dopage et les utilisations des polymères conducteurs.
- Dans le deuxième chapitre nous avons introduit la polyaniline, Les méthodes de synthèse, les mécanismes de polymérisation, le dopage et les principales applications sont présentées ainsi q'un petit rappel sur la charge dopante cobalt.
- Le troisième chapitre est consacré à la présentation de matériel, dispositifs utilisés lors de la synthèse chimique, électrochimique de polyaniline, son dopage et la description de différentes techniques utilisées pour la caractérisation des échantillons obtenus.
- Dans le dernier chapitre sont exposés l'ensemble des résultats ainsi que leur discussion.

Enfin, on termine par une conclusion

Partie bibliographique

Chapitre I
Généralités Sur Les Polymères

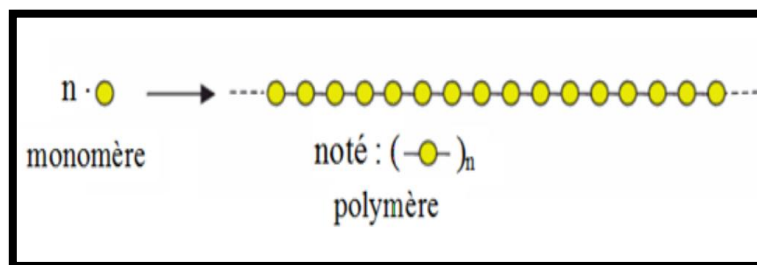
1. Généralités sur les polymères :

1.1. Introduction :

Depuis longtemps, l'homme utilisait des polymères dans de nombreux domaines surtout dans l'industrie, qu'ils soient d'origine naturelle ou préparés synthétiquement, en raison de leurs propriétés mécaniques particulières et leur aptitude à être mis en œuvre. Ce chapitre est pour objet une présentation des principales générales sur les polymères.

1.2. Définition des polymères :

Un polymère est une macromolécule obtenue par la répétition d'une unité constitutive, encore appelée unité de répétition, comportant un groupe d'atomes liés par des liaisons covalentes [4]. Le terme polymère d'origine Grec *polus* -méros, est composé de deux mots, « *polus* » qui signifie nombreux, plusieurs et « *méros* » qui signifie unité, partie ; regroupe tout matériau formé par la répétition d'un très grand nombre n de petites molécules de faible masse moléculaire appelées monomères qui sont liées entre elles par des liaisons primaires (liaisons covalentes) sachant que le monomère est une molécule de base.



FigureI.1 : Modèle schématique de la synthèse d'un polymère [5].

1.3. Différentes classes des polymères :

Les polymères peuvent être classés selon plusieurs modes qui sont :

1.3.1. selon l'origine :

- Des polymères naturels : ce sont des composés organiques formant la matière vivante, comme les protéines, les acides nucléiques, la cellulose, la chitine... .

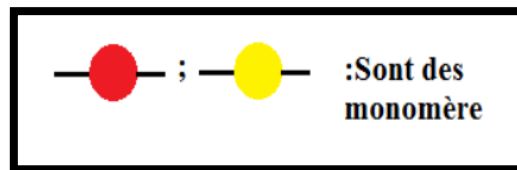
- Des polymères synthétiques : obtenus à partir de monomères qui n'existent pas dans la nature, ce sont les matières plastiques, les élastomères, les fibres, les adhésifs.
- Polymères artificiels : des polymères obtenus par modification chimique d'un polymère naturel, exemple : méthylcellulose.

I.3.2. selon la structure chimique :

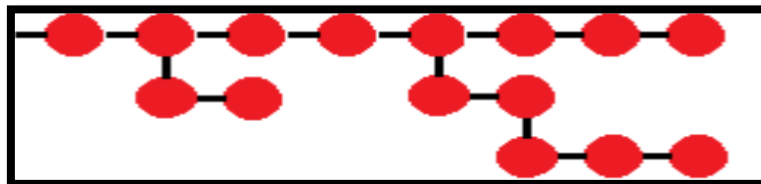
La structure chimique des motifs permet une classification des composés macromoléculaires en homopolymères et copolymères.

- Les homopolymères : sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité, ces homopolymères sont des longues chaînes formées par la répétition d'un monomère, leurs propriétés mécaniques, écoulement à l'état fondu, optique, sont dues à la structure chimique des monomères et à la longueur des chaînes.

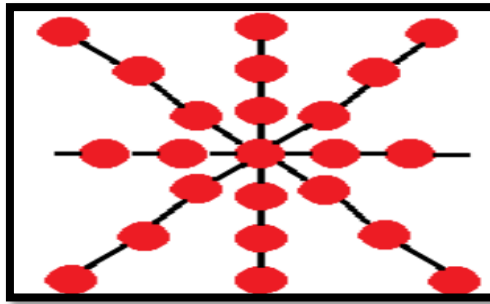
Il existe au sein des homopolymères différentes familles, on trouve :



FigureI.2 : Homopolymère linéaire [6]



FigureI.3 : Homopolymère branché [6].



FigureI.4 : Homopolymère étoilé [6].

➤ Les copolymères : Sont des longues chaînes formées par la répétition de deux ou plus types de monomères, comme les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles, citons :

- Le mode statistique : les motifs de répétition sont répétés de manière aléatoire dans la chaîne



FigureI.5 : Copolymère statistique [6].

- Alterné : les motifs de répétition sont toujours alternés



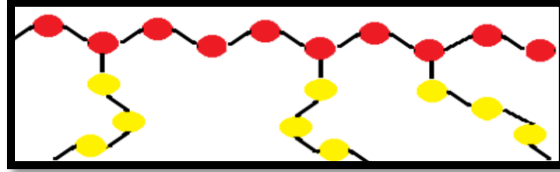
FigureI.6 : Copolymère alterné [6].

- Séquence (à blocs) : les motifs différents sont regroupés en séquences. On a habituellement 2 ou 3 séquences de nature chimique différente.



FigureI.7 : Copolymère séquence [6].

- Greffé : fixation latérale de séquences (jaune) appelées « greffons » fixées sur une chaîne principale formée de chainons (rouge) ou l'inverse [6].

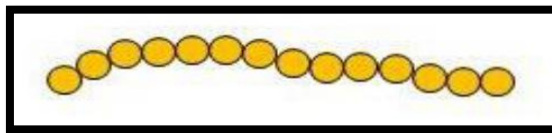


FigureI.8 : Copolymère greffé [6]

I.3.3. Selon leur architecture :

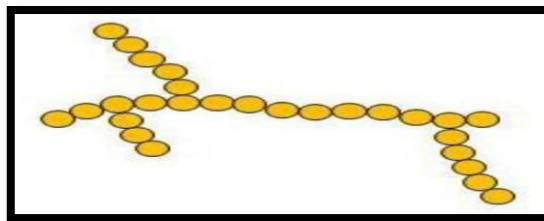
Selon Tomalia [7], les architectures macromoléculaires peuvent être divisées en quatre grandes familles : les polymères linéaires, ramifiés, réticulés et les polymères amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés.

- Polymères linéaire : Sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes.



FigureI.9 : Polymère linéaire [9].

- Polymères ramifiés : Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation [8].



FigureI.10 : Polymères ramifiés [9].

- Polymères réticulés : La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau [8].

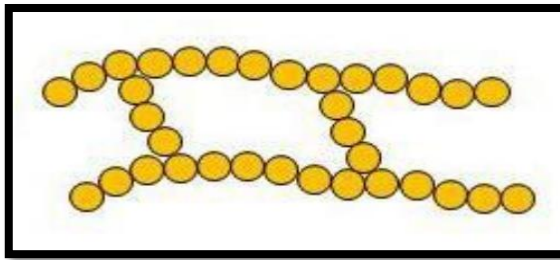


Figure I.11 : Polymères réticulés [9].

- Polymères amorphes et polymères cristallisés : Les chaînes macromoléculaires peuvent être organisées de façon aléatoire dans l'espace et constituer ainsi une phase amorphe. La phase amorphe est, en théorie équivalente à un liquide « figé », sans ordre moléculaire à grande distance (voir figure I.12) .Il existe néanmoins des orientations macromoléculaires préférentielles. Elles peuvent être rangées régulièrement avec la constitution d'un ordre responsable d'une propriété caractéristique de l'état cristallin : l'aptitude du matériau à diffracter les rayons X selon des angles définis. Ces structures peuvent aussi être observées en lumière polarisée. Dans un polymère, les deux états ordonnés et désordonnés peuvent exister dans un même matériau qui est alors de nature semi-cristalline [8].

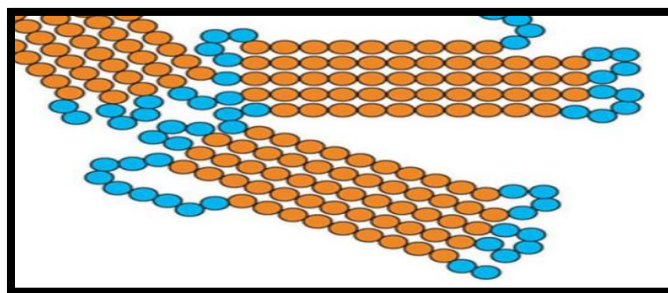


Figure I.12 : Polymère semi-cristallisé [9].

I.3.4. Selon leur comportement thermique :

- Les thermoplastiques : sont des polymères qui peuvent être moulés par chauffage et durcis par refroidissement.

- Les thermodurcissables : sont durs à la chaleur, ils se transforment de façon irréversible.
- Les élastomères : ils subissent de très grandes déformations sous l'action de contraintes mécanique [10].

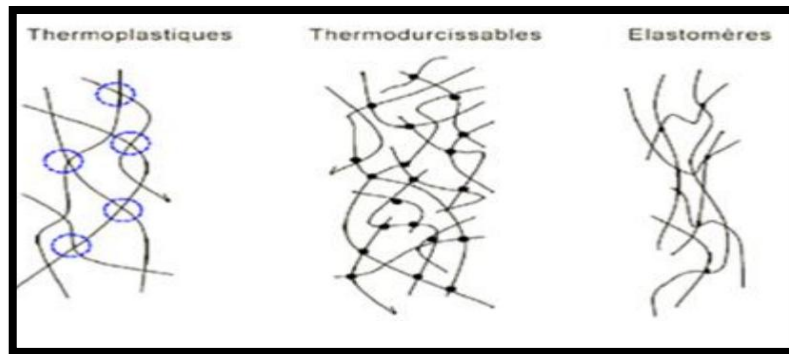


Figure I.13 : Principaux groupes des polymères [10]

I.4. Utilisations des polymères :

Les polymères ont rempli tous les domaines de notre vie quotidienne. Ils sont la base de plusieurs matériaux et sont utilisés dans différents domaines, tels que :

- vêtements, fibres textiles naturelles et synthétiques, mousses isolantes, colles, vernis, seaux, vaisselle ...
- Moyen de transports et en particulier l'automobile : carrosserie, habillage intérieur, réservoirs d'essence ...
- Emballage alimentaire : bouteilles, pots de yaourt ...
- Emballage industriel : flacons de détergents, sachets et sacs,
- Industrie électrique et électronique : boîtiers, gainage de câbles, façades de téléviseurs...
- Industrie chimique : tuyauteries, cuves, revêtements ...
- Bâtiment et travaux publics : peintures, isolation, revêtement de sol ...
- Agriculture : arrosage, serres, bâches ...

- Médicale : verres de lunettes, lentilles de contact, prothèses, matériel hospitalier.



FigureI.14 : Quelques exemples sur l'utilisation des polymères.

1.2. Les polymères conducteurs :

1.2.1. Historique des polymères conducteurs :

Les polymères sont généralement, réputés pour être de bons isolants électriques et toute conductivité électrique dans les polymères était généralement considérée comme un phénomène indésirable. 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 nommés polymère conducteur.

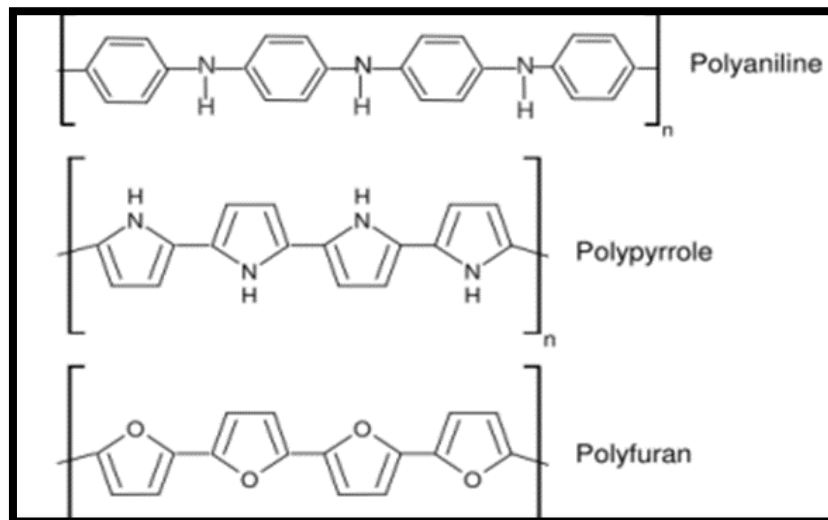
L'histoire des polymères conducteurs intrinsèques est liée à celle des polymères conjugués et des complexes donneurs-accepteurs [11]. Le premier polymère fut le polyacétylène. Il reste aujourd'hui encore le polymère conducteur le plus connu. Malheureusement, il est très instable et difficile à mettre en œuvre empêchant son utilisation dans différentes applications [12]. Pendant que Natta et ses collaborateurs ont préparé le polyacétylène sous forme d'une poudre de couleur foncée complètement insoluble dans les solvants organiques et par conséquent, difficile à caractériser [11], Hatano et al. [12] ont reporté pour la première fois en 1961 la conductivité électrique d'un échantillon de polyacétylène de l'ordre de 10^{-5} S/cm. Cependant, suite à son exposition prolongée à l'air, le polyacétylène perd sa conductivité et change de couleur. Il passe du noir-verdâtre à l'orange pâle.

A la fin des années 1970, la synthèse électrochimique a offert un chemin plus prometteur pour obtenir des polymères conducteurs stables à l'environnement. De nouveaux polymères conducteurs ont pu être synthétisés par cette voie telle que le polypyrrole, le polythiophène, polypara-phénylène, le polyphénylènesulfide, la polyaniline, polyphénylènevinylène...etc. [13].

En 1986, le poly3-alkyl thiophène a pu être synthétisé. Il est stable et transformable, et peut être mélangé à d'autres matrices polymères [12]. Au milieu des années 1980, Mc Diarmid et al. ont montré que la polyaniline peut être rendue conductrice par oxydation ou par protonation.

I.2.2. Définition des polymères conducteurs :

Le terme "polymère conducteur" a été utilisé au cours des quatre dernières décennies pour désigner des macromolécules qui ont la capacité de transporter des charges. Les polymères conducteurs ont la particularité de posséder une structure conjuguée permettant la délocalisation des électrons le long du squelette macromoléculaire. Cette conjugaison consiste, en première approximation, en l'alternance sur le squelette de liaisons simples avec des liaisons doubles [14] (système $\pi-\sigma-\pi$) permettant un recouvrement orbitalaire de type π étendu sur plusieurs atomes allant de pair avec une certaine géométrie de la macromolécule. Dans certains cas, la conjugaison peut également impliquer une alternance avec des doublets libres (système $\pi-\sigma-\pi$). [15].



FigureI.15 : Exemples de polymères conducteurs électroniques.

I.2.3.Types de polymères conducteurs :

Suivant la nature et de la conductivité, il existe trois types de polymère conducteurs :




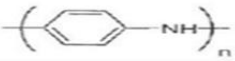
- Polymère conducteur extrinsèques.
- Polymère conducteur intrinsèques.
- Polymère conducteur ionique.

I.2.3-a- Polymères conducteurs extrinsèques (PCE) :

Ils sont composés d'une matrice constituée d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice constituée soit de particules métalliques, soit de polymères conducteurs intrinsèques, soit de carbone afin d'augmenter la conductivité électrique [16]. 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 hôte, sont de l'ordre de 10 S/cm [17,18]. Ce type de composite trouve des applications dans les encres conductrices pour circuits imprimés, les protections anticorrosion, l'emballage ou encore les supports antistatique [16].

I.2.3-b- Polymères conducteurs intrinsèques (PCI) :

Les polymères conducteurs intrinsèques sont des polymères conjugués dont le squelette est constitué d'une succession de liaisons simples et doubles engendrant un système d'électrons π fortement délocalisés. Ils peuvent être oxydés ou réduits, c'est-à-dire dopés sous une forme qui est conductrice de l'électricité de façon relativement réversible, en même temps un anion ou cation (dopant) s'insère dans les polymères pour assurer la neutralité électrique [19].

polymères	structure	Conductivité (s/cm)
Polyacétylène		$10^2 - 10^3$
Poly (paraphénylène)		$10^2 - 10^4$
Polypyrrole		$10^1 - 10^3$
Polyaniline		$1 - 10^2$

FigureI.16 : Structure conjuguée des polymères conducteurs intrinsèques.

I.2.3-c -Polymères conducteurs ioniques :

Il existe un autre moyen d'assurer la conduction électrique par des ions mobiles. En pratique, les polymères conducteurs ioniques sont des complexes du type polymères/sels. La conduction est assurée par des ions nobles. La présence d'hétéroatomes tels que O, S, P, N dans une

macromolécule permet des interactions avec des cations. La mobilité de la chaîne favorise le mouvement des porteurs de charge. Pour réaliser un système bon conducteur ionique, il faut une bonne solvatation du sel et une bonne mobilité des macromolécules [17].

1.2.4. Synthèse des polymères conducteurs électroniques :

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 [20] ou la technique basée sur le plasma [21] existent mais sont moins répandues

1.2.4-a. Synthèse par voie chimique :

La synthèse des polymères conducteurs par voie chimique est réalisée en présence des catalyseurs métalliques fortement réducteurs avec un contrôle des paramètres de synthèse. La concentration, la composition du catalyseur, le solvant, la température et la présence d'humidité jouent un rôle très important sur la structure et les propriétés du composé obtenu sous forme de poudre ou de film [22]. Cette voie chimique présente l'avantage de synthétiser des quantités considérables de polymère conducteur et elle est peu coûteuse [23], par contre elle présente souvent l'inconvénient de mal définition de la composition chimique et la structure des polymères [24].

1.2.4-b. Synthèse par voie électrochimique :

La synthèse électrochimique des polymères conducteurs présente plus d'avantages que la synthèse chimique tels qu'une relative, facilité de mise en œuvre, l'obtention de films dont l'épaisseur et la structure peuvent être contrôlées et reproductibles, l'adhérence et l'homogénéité des films, la possibilité d'étudier la croissance et la caractérisation des films in situ par des techniques spectroscopiques et électrochimiques. La synthèse se fait sous leur forme conductrice dopée à partir de leur monomère, par une réaction anodique ou cathodique.

La polymérisation anodique consiste en une oxydation électrochimique d'une solution contenant le monomère. Pour éviter la dégradation des polymères, il est important de déterminer les limites de potentiels pour les différents degrés d'oxydation [25].

Il y a plusieurs facteurs ou paramètres contrôlant l'électrosynthèse anodique : - Le choix de l'électrolyte support est très important [26]. - Le potentiel optimum de formation du polymère

déterminé par la voltammétrie cyclique. - La chute ohmique : plus que le film de polymère déposé sur l'électrode est épais, plus la chute ohmique entre le potentiel réel à l'interface électrode-solution est importante [27]. D'autres paramètres ont leur importance aussi :

Le pH, la température et la technique électrochimique utilisée (potentiostatique, galvanostatique ou potentiodynamique).

1.2.5. Dopage des polymères conducteurs :

Le terme de « dopage » est emprunté de la physique des matériaux semi-conducteurs bien que le dopage des polymères conducteurs présente une nature chimique totalement différente de celle des semi-conducteurs inorganiques. En effet le dopage d'un polymère conducteur se fait par ajout de charges (injection ou extraction d'électrons) et consiste à créer des défauts de structure [28].

-Le dopage dans les polymères conjugués, est en général une réaction d'oxydo-réduction qui consiste à introduire, par voie électrochimique ou chimique, des espèces accepteuses (oxydation) ou donneuses d'électrons (réduction) au voisinage des chaînes macromoléculaires conjuguées. On fait ainsi apparaître des charges électriques sur les chaînes et la conductivité augmente fortement pour atteindre des valeurs proches de celle des métaux [29].

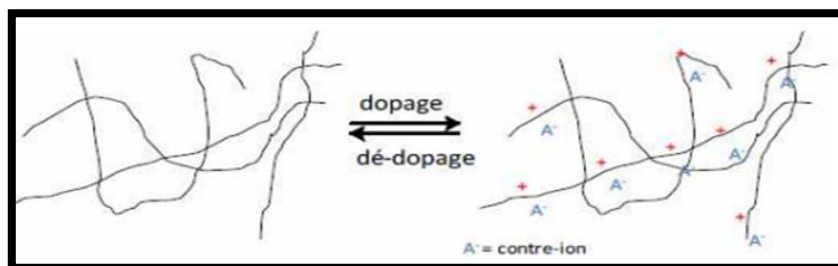
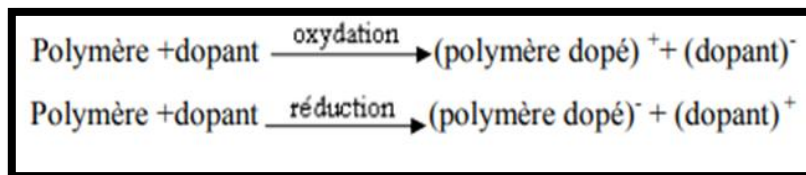


Figure I.17 : Schématisation du processus de dopage chimique réversible.

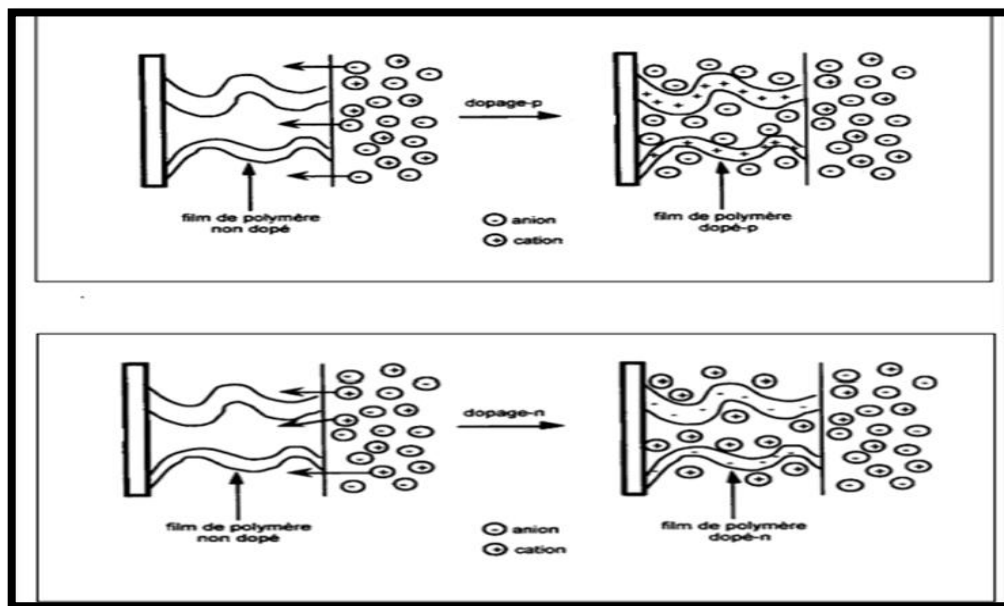
1.2.5-a-Mécanisme du dopage :

Les charges positives ou négatives sont délocalisées sur plusieurs segments de monomères et la compensation de celles-ci se fera par insertion de cations (dopage n) ou par l'insertion d'anions (dopage p). Contrairement au dopage des matériaux inorganiques, le dopage redox est réversible comme l'indique I [30].

-Le dopage redox peut alors être de type n ou de type p selon qu'on introduit des charges négatives ou positives. Le dopage de type n correspond à une réduction, c'est-à-dire à un ajout d'électrons. Le dopage de type p correspond à une oxydation, c'est-à-dire à un retrait d'électrons transformant les chaînes en polyanions (ou polycations). Dans les deux cas, la neutralité du système est assurée par l'ajout de contre-ions en quantité adéquat. . Ceci peut être représenté par les réactions suivantes :



FigureI.18 : Représentation schématique du type de dopage (p) et (n)



FigureI.19 : Représentation schématique du type de dopage (p) et (n)

I.2.5-b. Techniques du dopage :

Le dopage des polymères peut être réalisé par les méthodes suivantes :

- dopage gazeux,
- dopage en solution,

- dopage électrochimique,
- auto-dopage,
- dopage par échange d'ions.

De ce fait, les trois premières méthodes sont largement utilisées car faciles et peu coûteuses.

- Dans le processus de dopage gazeux, les polymères sont exposés aux vapeurs de l'agent dopant sous vide. Le degré de concentration en agent dopant dans les polymères peut être facilement contrôlé par la température, le vide et le temps d'exposition.
- Le dopage en solution, consiste à utiliser un solvant dans lequel tous les produits du dopage sont solubles. Le toluène, l'acétonitrile, le tétrahydrofurane, le nitrométhane et d'autres solvants polaires similaires sont utilisés comme solvants. Le polymère est traité avec la solution dopante.
- Dans la technique de dopage électrochimique, le dopage et la polymérisation se produisent souvent simultanément. Parfois, cette technique est aussi utilisée pour le dopage des polymères obtenus par d'autres méthodes. Dans ce processus, les agents dopants du type ionique sont utilisés comme électrolyte dans les solvants polaires tels que le nitrométhane, l'acétonitrile, le dichlorométhane, le tétrahydrofurane etc.
- L'auto-dopage ne nécessite pas d'agent de dopage externe. Dans la chaîne polymérique, le groupe ionisable, par exemple le groupe sulfonate de poly [3(2-éthane sulfonate) thiophène], agit comme agent dopant pour le polymère.
- Dopage par échange d'ions, dans ce cas des radiations de haute énergie tels que les rayons Gamma, le faisceau électronique et les radiations de neutrons sont utilisés pour le dopage des polymères par des agents dopants neutres. L'irradiation par les rayons gamma en présence du gaz SF₆ ou des radiations de neutrons en présence d'I₂, a été utilisée pour doper le poly thiophène. [31]

1.2.6.Applications des polymères conducteurs :

Les polymères conducteurs intrinsèques possèdent plusieurs propriétés intéressantes qui permettent leur utilisation dans diverses applications selon qu'ils soient dans leur forme semi-conductrice ou dans leur forme conductrice (voir tableau 1)

Tableau -1 : Exemples d'applications des polymères conducteurs électroniques

Applications utilisant les polymères à l'état dopé (conducteur)	Applications utilisant le dopage et dédopage des polymères conducteurs	Applications utilisant les polymères à l'état non-dopé (semi-conducteur)
<i>Matériaux électrostatiques</i> <i>Adhésifs conducteurs</i> <i>Blindage électromagnétique</i> <i>Revêtements antistatiques</i> <i>Peintures conductrices</i>	<i>Electrochromisme</i> <i>Nerfs, muscles artificiels</i> <i>Capteurs chimiques,</i> <i>biochimiques, thermiques</i> <i>Batteries rechargeables</i>	<i>Electronique</i> <i>Dispositifs électriques</i> <i>Membranes d'échange d'ions</i> <i>Câbles haute tension à</i> <i>isolation synthétique</i>

Chapitre II
Polyaniline vierge et dopée

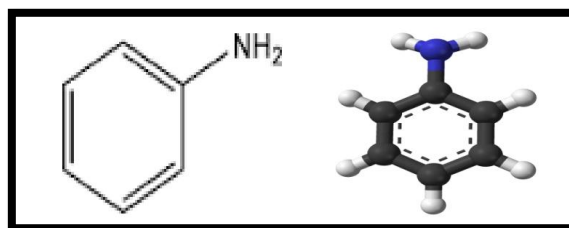
II. Polyaniline parmi les polymères conducteurs électroniques :

II.1. Introduction :

Parmi la famille des polymères conducteurs intrinsèques, la Polyaniline est le plus disponible et stable dans l'environnement produite par polymérisation oxydative de l'aniline.

II.2. Aniline

L'aniline, est un composé organique appartient à la famille des amines Aromatique, connue également comme phénylamine ou amino-benzène.



FigureII.1 : Structure de l'aniline.

II.2.1. PROPRIETES PHYSIQUES [32][33] :

L'aniline se présente sous forme d'un liquide coloré, huileux et inflammable à température ambiante, assez toxique pour l'homme et l'environnement.

Possède une odeur très désagréable âcre caractéristique d'amine, elle est légèrement soluble dans l'eau (3,5 % à 25 °C) et miscible avec la plupart des solvants organiques.

Ayant une tendance à brunir sous l'action de l'air et de la lumière. Elle peut s'oxyder lentement à l'air et forme un produit de Couleur rouge-brune.

L'aniline possède les caractéristiques principales suivantes :

- Appellation synonyme : Aniline, Aminobenzène
- Formule moléculaire : $C_6H_5NH_2$
- Etat physique : Liquide
- Masse molaire : 93,13 g/mole
- Point de fusion : $-6.3\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Point d'ébullition : $184,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ à 1 atm
- Solubilité dans l'eau : 34 g/l à 20 °C, 35 g/l à 25 °C
- Masse spécifique : 1,02173 à 20°C
- Densité 1,022

II.3. Polyaniline

II.3.1. Historique et généralité :

La polyaniline est connue depuis 1835 sous forme d'aniline noire, terme utilisé pour tout produit obtenu par oxydation de l'aniline. La synthèse de la polyaniline remonte assez loin en arrière. En effet, c'est en 1862 que Lethby l'obtient pour la première fois, par une synthèse électrochimique. Il décrit ce produit comme un précipité vert foncé, déposé sur l'électrode. Ce n'est qu'au début du siècle dernier (1910) que Green et Woodhead reprirent la synthèse de la PANi, par oxydation de l'aniline avec le persulfate d'ammonium. Plus tard, dans les années soixante, Adams étudia plus en détail la PANi. Néanmoins, c'est en 1986 que Mac Diarmid décrivit la PANi comme un nouveau polymère conducteur. Le prix Nobel de Chimie 2000 a été décerné à Mac Diarmid et col, pour leurs travaux sur ces matériaux [34].

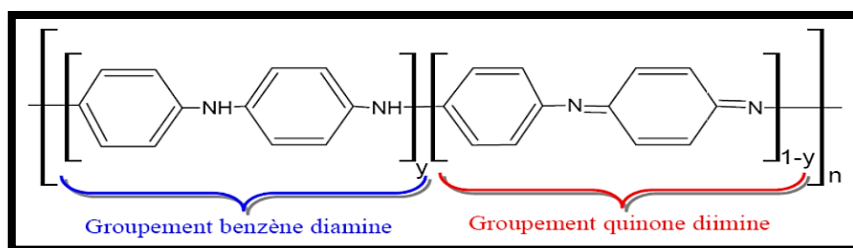
La polyaniline continué à susciter beaucoup d'intérêt grâce à son faible cout de synthèse , de son dopage et de sa mise en œuvre, d'une bonne stabilité à l'air ambiant et surtout ses propriétés électriques, optiques et électrochimiques font de ce polymère un composé unique dans la famille du polymère conducteur puisqu'elle a la particularité de pouvoir passer d'un état semi-conducteur a un état conducteur non seulement par dopage , mais également par dopage acide base [35].

Les propriétés de conduction électroniques de ce polymère étaient signalées pour la première fois dans les années 60. Cependant, ce n'est qu'au début des années 80 que la recherche sur La PANI a véritablement pris son essor [36]. Ces derniers permettant d'atteindre des conductivités macroscopiques supérieures, ses caractéristiques métalliques ont d'ailleurs récemment été mises en évidence expérimentalement par Lee et al [37].

II.3.2. Structure de la PANI :

La polyaniline est constituée d'une succession de cycles aromatiques, de type benzène diamine et/ou quinone di-imine, pontés par un hétéroatome d'azote.

Sa structure peut être décrite par la formule suivante [38] :



FigureII.2 : Structure générale de la poly aniline.

La polyaniline est un polymère intrinsèquement conducteur. Son enchaînement de doubles liaisons conjuguées lui confère des propriétés semi-conductrices lorsqu'elle est dans son état non dopé et des propriétés conductrices lorsqu'elle est dans son état dopé.

Lorsque le matériau n'est pas dopé, il est décrit par le terme base par exemple (émeraldine Base) après dopage on obtient des sels d'émeraldine ou simplement de la polyaniline dopé. Toutes ces dénominations proviennent de la structure même de la polyaniline, qui autorise Plusieurs états réduits ou oxydés qui influent sur les performances et la conductivité.

II.3.3. Différentes formes de la PANI

II.3.3.a-Polyaniline isolante (non dopée) :

A l'état neutre, la polyaniline se distingue des autres polymères conducteurs puisqu'elle peut exister sous trois formes qui dépendent de son degré d'oxydation.

La valeur de y désigne le degré d'oxydation du polymère. A chaque degré d'oxydation Y correspond une forme bien particulière de poly aniline, possédant des propriétés physiques et chimiques propres, les trois principales formes sont :

- La Leucoéméraldine $y = 1$: solide de couleur transparente, composé d'enchaînement de 100% de motifs à l'état réduit de type benzène diamine, est un agent réducteur fort qui réagit facilement avec l'oxygène de l'air donnant l'émeraldine.
- L'émeraldine base $y = 0.5$: un solide bleu constitué de 50% de motifs réduits benzène diamine et 50% de motifs oxydés de type quinone diimine. C'est la forme semi-oxydée de la polyaniline et stable qui suscite le plus grand intérêt, son dopage permet d'obtenir un polymère électro-conducteur.

- La Pernigraniline $y = 0$: solide rouge composé d'enchaînements de 100% de motifs oxydés de type quinone diimine. Ce solide est facilement hydrolysé en milieu acide [39].

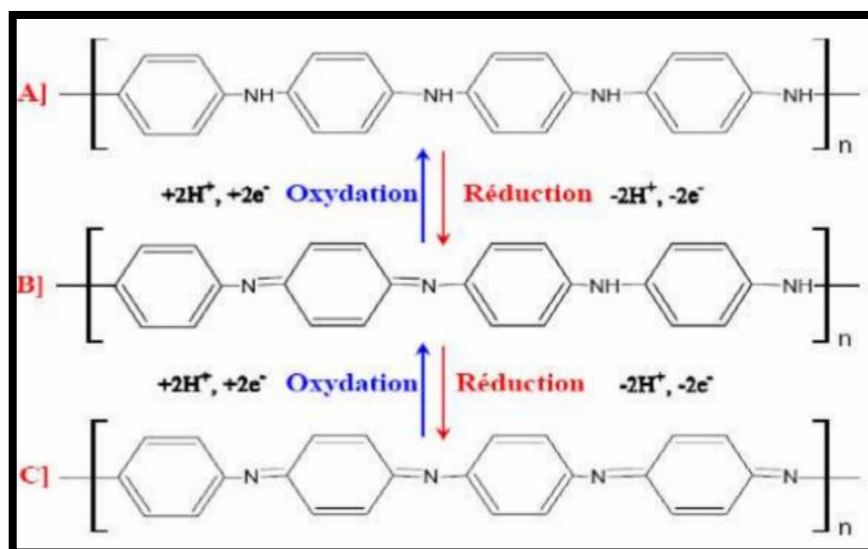


Figure II.3 : Etats d'oxydation de la polyaniline caractérisés par la fraction des Unités répétitives oxydées et réduites : (a) Leucoéméraldine base ; (b) Éméraldine base ; (c) Pernigraniline base [40].

II.3.3.b-La polyaniline conductrice (dopée) :

La seule forme conductrice de la polyaniline est l'éméraldine-sel possède des charges apportées par dopage (protonation) de type acide de la forme éméraldine basique. Elle est de couleur verte et peut atteindre des conductivités de quelques dizaines à plusieurs centaines de S/cm tout en gardant de bonnes propriétés mécaniques.

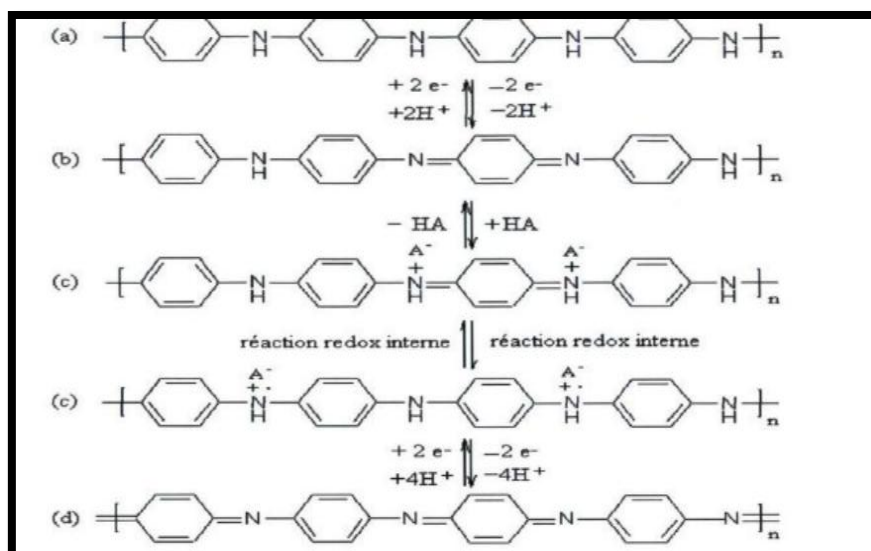


Figure II.4 : Structures électroniques de la polyaniline : (a) la leucoéméraldine, (b) L'éméraldine-basique, (c) l'éméraldine-sel, (d) et la pernigraniline [41].

Sous sa forme leucoéméraldine, la polyaniline est un isolant qui ne peut pas être modifié par une réaction acido-basique. Le dopage de type acide de la forme éméraldine-basique génère la forme éméraldine-sel et engendre un important saut de conductivité ; passant d'un matériau semi-conducteur (10^{-10}S/cm) à conducteur (10^1S/cm). Cette conductivité est due à la formation d'un réseau de radicaux-cations [42] parfaitement alterné le long de la chaîne polymère. L'oxydation subséquente pour obtenir la pernigraniline s'accompagne d'une baisse importante de conductivité pour revenir à un matériau isolant ; c'est donc un système isolant-conducteur-isolant.

Donc, en plus du degré d'oxydation, la conductivité de la polyaniline dépend également du degré de protonation. À des pH supérieurs à 4, la polyaniline est présente principalement sous sa forme éméraldine-basique. Lorsque cette dernière est traitée par une solution acide, le nombre d'unités quinoïdes diminue et le nombre de radicaux-cations augmente, afin d'obtenir la forme éméraldine-sel. À des pH inférieurs à 4, elle est présente principalement sous sa forme conductrice [43].

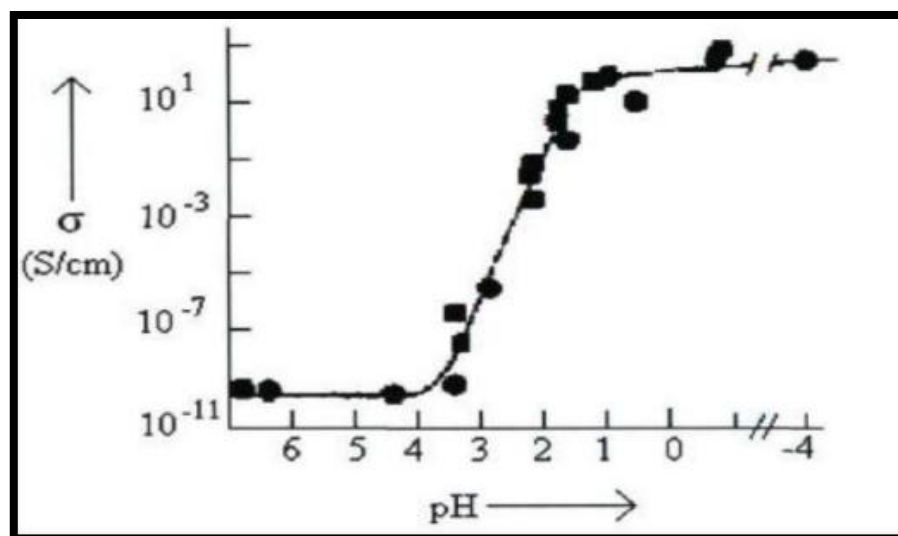


Figure II.5 : variation de la structure de la polyaniline suite à un dopage de type acide de la forme émeraude basique [43].

Le tableau résume les différentes formes de polyaniline rencontrées, en fonction de leur degré d'oxydation, de leur conductivité et de leur couleur [44].

Tableau.1 : Les différentes formes de polyaniline rencontrées

Valeur de x	Nom de la forme de PANI	Couleur	Conductivité (S/cm)
1	leucoéméraldine base	Blanc	$<10^{-5}$
0.5	éméraldine base	Bleu	$<10^{-5}$
0	pernigraniline base	Rouge	$<10^{-5}$
	éméraldine sel	verte	~ 15

II.3.4. Différentes méthodes de synthèse de la polyaniline

Il existe deux méthodes principales pour la synthèse de la PANI. En premier lieu, par voie chimique en ayant recours à la polymérisation oxydative de l'aniline [45] par le biais d'oxydant chimique avec un rendement élevé, et une stabilité thermique [46] dans un milieu aqueux [47] Ou par polycondensation [48]. Le plus souvent la polyaniline est obtenue sous forme de poudre infusible et insoluble.

En deuxième lieu, l'électro-oxydation, synthétisée par voie électrochimique [49], les premiers articles décrivant la polymérisation électrochimique de l'aniline ont été édités dans le début des

années soixante [50] et a été initialement développée par Letheby [51], la polyaniline obtenue est alors sous la forme d'un film polymère.

Il existe aussi d'autres méthodes de synthèse en solution de la polyaniline comme :

- La polymérisation enzymatique [52,53].
- la polymérisation en émulsion [54] ou bien la polymérisation homogène [55].
- La polymérisation auto catalytique.
- La polymérisation photochimique [56].

II.3.4.a-Synthèse par voie chimique

La synthèse chimique classique implique l'oxydation directe des monomères de L'aniline dans un milieu acide organique ou aqueux.

L'avantage de cette méthode réside dans la possibilité de produire de grosses quantités de PANI avec un rendement élevé.

Celle-ci peut se dérouler avec des oxydants tels que :

- Le persulfate d'ammonium (APS, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$)
- L'iodate de potassium (KIO_3)
- Le permanganate de potassium (KMnO_4)
- Le chlorure de fer (FeKIO_3)...etc

L'obtention de la poly aniline est influencée par certaines conditions, telle que :

➤ **La température de polymérisation [57] :**

La température a une influence considérable sur les propriétés du produit obtenu et particulièrement sur son poids moléculaire.

➤ **Le rapport molaire de l'oxydant/monomère :**

Est un paramètre important influençant sur les propriétés et la morphologie du polymère.

➤ **La nature de l'acide :**

Les acides les plus utilisés sont l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide sulfurique (H₂SO₄). Un milieu acide permet de favoriser la solubilisation du monomère

« Aniline » dans l'eau et de limiter les réactions secondaires. La nature de l'acide a une influence importante sur le temps de polymérisation, la morphologie, les propriétés physicochimiques et la masse molaire [58].

➤ **La nature de l'oxydant :**

La nature d'oxydant joue un rôle important sur la réaction, il dépend de son potentiel d'oxydation que son processus de dégradation.

Une grande variété d'oxydants ont été utilisés avec succès dans la polymérisation de l'aniline. Par exemple, l'utilisation de FeCl₃ [59] 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.

➤ **La nature du solvant [60]**

Elle a aussi une influence sur la vitesse de polymérisation, il peut être ralenti par l'addition d'acétone, de tétrahydrofurane (THF) ou d'éthanol, mais les masses molaires obtenues sont plus faibles.

II.3.4.b-Synthèse par voie électrochimique

L'électro-polymérisation consiste à faire croître des chaînes de polymères conjugués à la surface d'une électrode en appliquant un potentiel. Les synthèses électrochimiques sont effectuées dans des solvants aqueux ou organiques en milieu acide. Les cellules électrochimiques généralement utilisées sont constituée d'une solution électrolytique contenant le monomère et trois électrodes : une électrode de travail (WE) sur laquelle le polymère est déposé (sert oxyder le polymère), une électrode de référence (REF) pour contrôler le potentiel de l'électrode de travail et une contre-électrode (CE) appelée aussi électrode auxiliaire qui permet le passage du courant.

Les méthodes électrochimiques généralement employés pour la polymérisation de l'aniline sont :

- La méthode a courant constant ou galvanostatique.
- La méthode a potentiel constant ou potentiostatique.
- La méthode potentiodynamique ou le courant et le potentiel varient dans le temps.

Elles permettent un contrôle précis de la réaction et donc des propriétés du polymère obtenu. Plusieurs paramètres influent sur les propriétés du produit obtenu, comme :

- **Nature de l'électrode de travail :** une large gamme de matériaux peut être utilisés généralement on utilise une électrode de travail inerte de platine pour l'oxydation anodique de l'aniline cette dernière est réalisée à courant ou intensité contrôlée, à température ambiante. Pourtant, d'autres électrodes comme le fer, le cuivre, zinc etc. ont été utilisées [61].
- **Nature de l'acide :** la nature de l'acide influence la structure, la morphologie du polymère obtenu ainsi que la vitesse de polymérisation.
- **Nature du solvant :** les réactions d'électropolymérisation de l'aniline se réalisent généralement en milieux aqueux en présence d'acide fort [62].

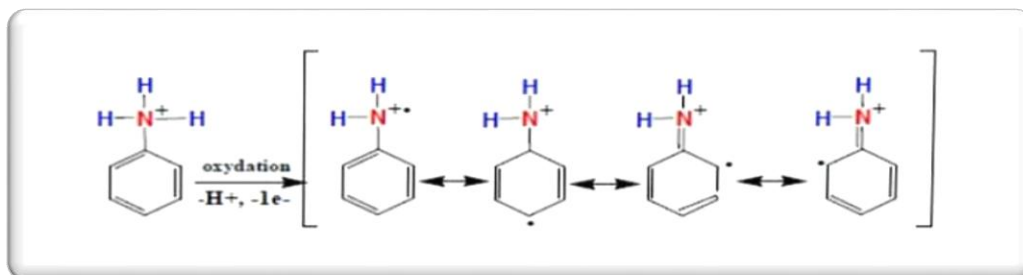
La synthèse électrochimique offre plusieurs avantages par rapport à celle chimique. Elle est facile à mettre en œuvre pour réaliser des films homogènes de faible épaisseur sur les substrats conducteurs, le dépôt du polymère se fait in-situ sur l'électrode, elle permet de contrôler le mode de polymérisation des monomères (aniline) et donc de contrôler la structure et la morphologie de poly aniline synthétisée. Cependant, seules de faibles quantités de matières peuvent être synthétisées par cette méthode.

Malheureusement, elle nécessite l'utilisation de matériel spécifique (potentiostat ...etc.), de plus la quantité déposée est limitée par la surface des électrodes. Cette technique ne permet pas la réalisation de films à grande échelle, ce qui n'est pas avantageux pour une application industrielle [63].

II.3.5. Mécanisme de la polymérisation oxydative de l'aniline

Les mécanismes des polymérisations chimique et électrochimique de l'aniline étudiés par différents auteurs sont très proches. La polymérisation se fait par étapes, c'est une polycondensation [64,65].

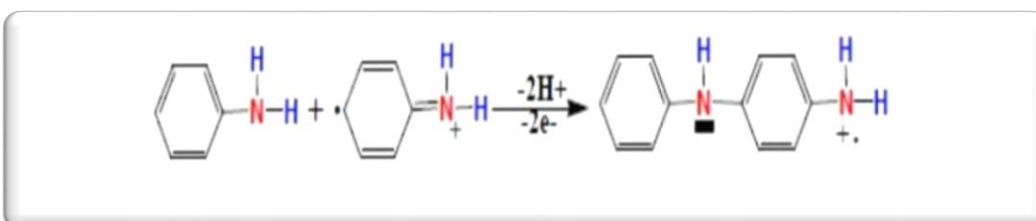
La première étape de la polymérisation est l'oxydation du monomère en un cation radical stabilisé par résonance [66].



❖ La formation du cation radical d'aniline

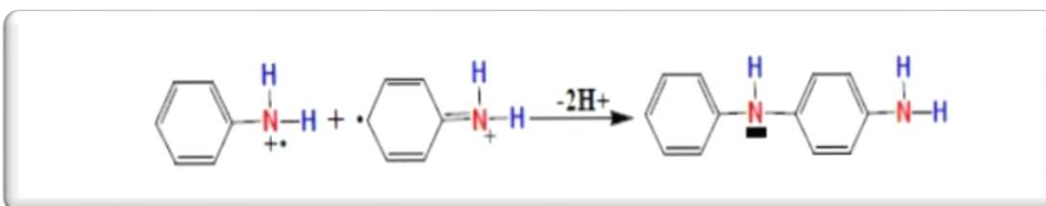
Pour la seconde étape, deux mécanismes de couplage sont proposés :

Soit le couplage d'un cation-radical avec une molécule de monomère, l'aniline



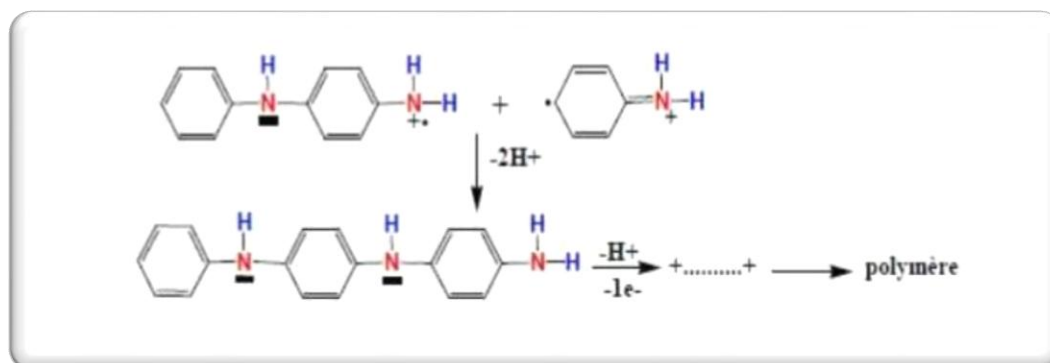
❖ Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline

Soit par le couplage de deux cations-radicaux dans deux formes de résonance



❖ Couplage de deux cations-radicaux

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



❖ Propagation de la chaîne polymère de polyaniline

II.3.6. Dopage de la polyaniline :

Le dopage généralement obtenu par des réactions d'oxydoréductions ou acidobasiques, est réversible, avec peu ou pas de dégradation de la structure du polymère [67].

Le dopage consiste à introduire, par voie chimique ou électrochimique, des espèces accepteuses pour un dopage de type π réalisé par des oxydants ou donneuses d'électrons pour un dopage de type n réalisé par des réducteurs au voisinage des chaînes macromoléculaires conjuguées. Dans le cas d'une réaction acidobasique, Le dopage acide peut s'effectuer en traitant l'éméraldine base avec un acide fort comme l'acide chlorhydrique (HCl) ou encore l'acide sulfurique (H₂SO₄), pour obtenir la forme dopée le sel de polyéméraldine. Lors de la synthèse de la polyaniline, le milieu étant acide, la polymérisation et le dopage se font simultanément [68].

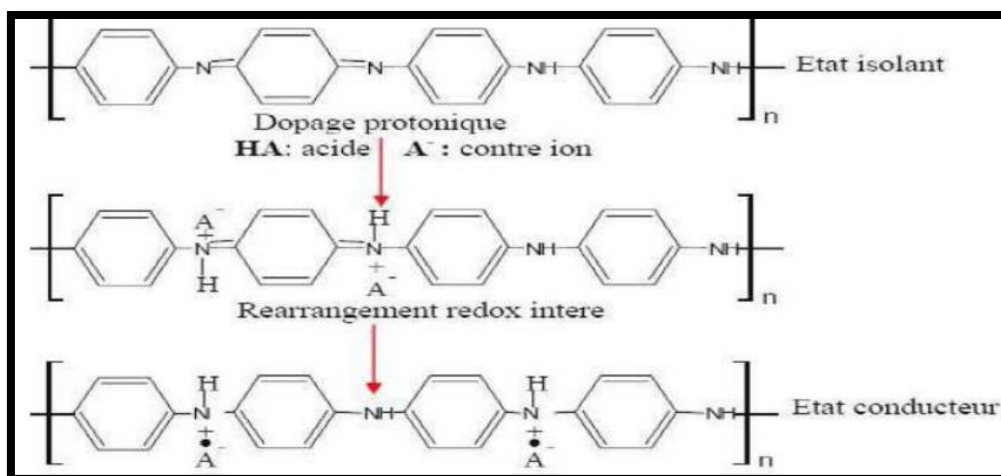


Figure II.6 : Dopage de la polyaniline.

II.3.7. Les propriétés de polyaniline :

- Poids léger, la flexibilité mécanique et le faible coût des matières premières et en particulier de l'aniline monomère.
- La facilité de synthèse du polymère.
- La bonne stabilité environnementale.
- La conductivité électrique élevée [69]

II.3.8. Les applications de la PANi :

Les polymères conducteurs (poly thiophène, poly pyrrole, polyaniline ...) constituent aujourd'hui un domaine de recherche et d'innovation important au sein des nouvelles technologies grâce à leurs avantages économiques, poids léger, la conductivité, ...

PANI se révèle particulièrement intéressante en raison de ses possibilités de polymérisation chimique ou électrochimique à partir de réactifs peu coûteux, d'un dopage et d'une mise en œuvre aisés combinés avec une forte conductivité électronique et enfin d'une bonne stabilité à l'environnement et en cours de fonctionnement. Son utilisation, seule ou en mélanges [70,71] permet d'atteindre une large gamme de conductivité allant de 10-12 à 103 S.cm⁻¹. Aussi, l'existence de trois degrés d'oxydation et d'un dopage facile à contrôler permet d'envisager l'utilisation de la PANI dans de multiples applications, on les résume dans le Tableau 2.

Tableau.II: Principales applications de la PANI et des polymères conducteurs en général [72].

Applications à l'état conducteur (dopé)	Applications utilisant le processus de dopage/dédopage	Applications à l'état non dopé
<ul style="list-style-type: none"> • Electronique plastique (électrodes et circuits) • Adhésif conducteur • Blindage électromagnétique • Revêtement antistatique • Peinture conductrice • Revêtement anti-corrosion 	<ul style="list-style-type: none"> • Dispositifs électrochromes • Capteurs chimiques • Capteurs biochimiques • Capteurs thermiques • Batteries rechargeables 	<ul style="list-style-type: none"> • Electronique plastique (transistors, cellules photovoltaïques) • Dispositifs d'affichage (OLED) • Laser polymère • Isolation de câbles à haute tension • Revêtement anti-corrosion

II.2. Généralités sur le cobalt (Co)

Le cobalt (Co) a été découvert par Georg Brandt vers 1735, est un élément chimique de la série des métaux de transitions [73].

II.2.1. Qu'est-ce que le cobalt :

C'est un métal dur, gris, brillant et ferromagnétique [73]. Le cobalt est un élément naturel qui possède des propriétés similaires à celles du fer et du nickel. Il a un numéro atomique de 27. Il n'y a qu'un seul isotope stable du cobalt, qui a un numéro de masse atomique de 59 [74].

Il existe de nombreux composés de cobalt, dont des sels organiques (Acétate ou naphthénate de cobalt), des sels inorganiques (chlorure, nitrate ou sulfate de cobalt) ou des complexes organométalliques, les principaux sont :

- Chlorure de cobalt CoCl_2 (solide cristallisé)
- Nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (solide cristallisé)
- Oxyde de cobalt (CoO) (solide cristallisé)
- Sulfate de cobalt CoSO_4 (solide cristallisé)
- Sulfure de cobalt CoS (solide cristallisé)

II.2.1 Propriétés physico-chimiques du cobalt :

Tableau.1 : propriétés physico-chimiques du cobalt

Nom	Cobalt
Symbole	Co
Numéro atomique	27
Poids atomique	58,9332
Valences	1, 2, 3, 4, 5
Point de fusion	1493°C
Point d'ébullition	3500°C
Densité	8,92
Tension de vapeur	Négligeable
Isotope naturel	59
Isotopes radioactifs	54 à 58, 60 à 64
Couleur	Blanc argenté, reflet gris bleu

II.2.2.Utilisation :

Dans les alliages, tels que : [75]

- Les superalliages, pour certaines pièces dans les turbines à gaz.
- Les alliages résistants à la corrosion
- Les carbures
- Les aciers rapides (pour la réalisation des outils de coupe)
- Alliage prothèse dentaire (couronne par exemple)
- Les aimants et médias d'enregistrement magnétique
- Comme catalyseur dans l'industrie chimique et pétrolière
- Comme agent séchant dans les peintures et les encres
- Comme additif alimentaire pour les animaux d'élevage, principalement les ruminants (bovins, ovins et caprins) et les lapins, pour permettre la production par leur flore digestive de vitamine B12. [76]
- Comme matière première pour la production par fermentation bactérienne de vitamine B12 destinée à servir d'additif alimentaire pour animaux d'élevage ou pour l'alimentation humaine.

- ***Toxicités du cobalt***

La toxicité du cobalt peut venir de ses propriétés chimiques, de la radio toxicité de certains isotopes radioactifs ou encore de la synergie avec d'autres métaux. Bien qu'il soit un oligoélément à faible dose car présent dans la vitamine B12, il a été montré que le cobalt est cytotoxique mais aussi génotoxique, par dommages oxydatifs sur l'ADN. Ce métal est en outre classé comme un cancérogène possible. Le cobalt peut également être à l'origine de problèmes cardiaques et d'affections pulmonaires, entre autres. Ce composé est utilisé pour traiter l'anémie car il stimule la production de globules rouges. Cependant, des concentrations trop importantes de cet élément chimique peuvent être nocives, on peut avoir des problèmes pulmonaires tels que l'asthme ou la pneumonie [77].

Les effets résultants d'une consommation de concentrations élevées de cobalt sont :

- ✓ Vomissements et nausées
- ✓ Problèmes de vision
- ✓ Problèmes cardiaques
- ✓ Détérioration de la thyroïde

Partie expérimentale

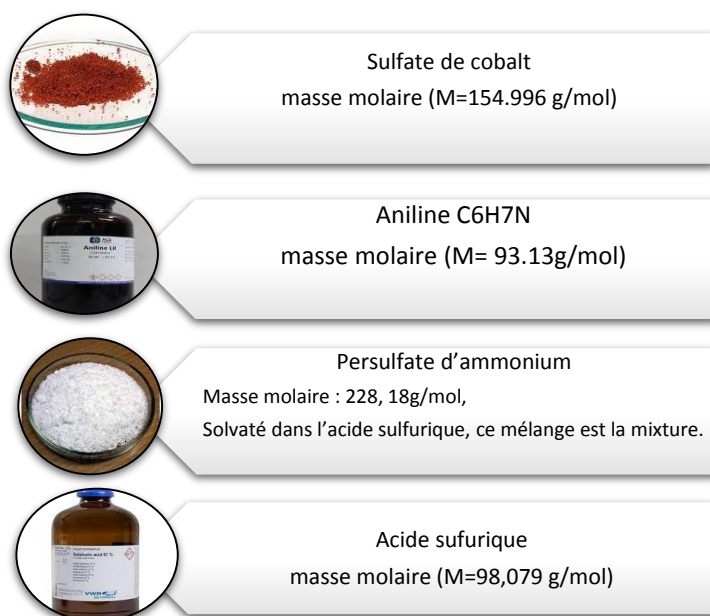
Chapitre III :
***Matériels, Procédure
expérimentale et technique de
Caractérisation***

Synthèse chimique

III.1.Introduction

Dans cette partie, nous citons en premier lieu la nature des produits chimiques, les dispositifs utilisés lors de la synthèse chimique de la polyaniline ainsi que le dopage par le sulfate de cobalt à différentes pourcentage. Enfin, les techniques physique-chimique d'analyses utilisées pour caractériser la structure des produits synthétisés, il s'agit de l'analyse structurale et morphologique : diffraction des Rayon X (DRX), spectrométrie infrarouge, et l'analyse optique (UV-visible).

III.2.PRODUITS CHIMIQUES

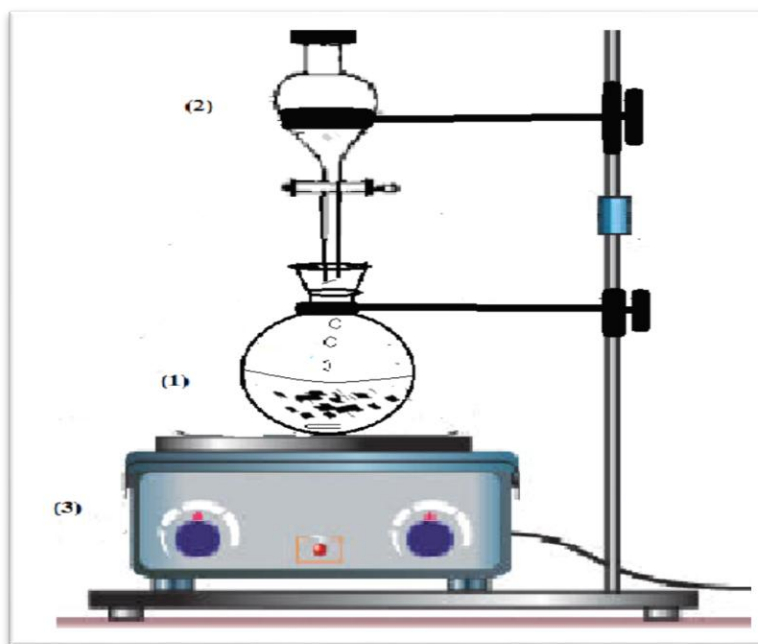


III.3. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

III.3.1. Montage de polymérisation

Le dispositif expérimental utilisé dans la synthèse de PANI est représenté par la figure (1) et qui contient :

- (1) Ballon Bicol (contenant la solution d'aniline)
- (2) Ampoule à brome (contenant la mixture)
- (3) Agitateur magnétique



FigureIII.1 : Schéma du montage de la synthèse de PANI.

III.4. Protocole expérimental

La technique de polymérisations oxydante de l'aniline s'effectue à la présence d'acide Sulfurique comme un solvant, et persulfate d'ammonium comme un oxydant.

III.4.1. Préparation des solutions

III.4.1.1. Solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) :

Dans une fiole jaugée de 500 ml on a préparé une solution d'acide sulfurique ($pH=1$), on a mis un peu d'eau distillée puis on a dissous 2.8 ml d'acide sulfurique après ont contenu le volume avec de l'eau distillée jusqu'à trait de jaugée.



FigureIII.2 : solution d'acide sulfurique.

III.4.1.2. Solution de persulfate d'ammonium $[(NH_4)_2S_2O_8]$:

Dans une autre fiole de 100 ml. On a préparé une solution de persulfate d'ammonium on a dissous 5.7 g de persulfate d'ammonium dans 100 ml d'acide sulfurique.



FigureIII.3 : solution de persulfate d'ammonium.

III.4.1.3. Solution d'aniline (C_6H_7N) :

Dans une autre fiole on prépare une solution d'aniline, on dissout 4.55 ml d'aniline dans 100 ml d'acide sulfurique.



FigureIII.4 : solution d'aniline.

III.4.2. Synthèse d'une Polyaniline :

Pendant ce temps, on a réalisé le montage réactionnel.

On a versé le contenu de persulfate d'ammonium dans 100 ml d'acide sulfurique précédent dans l'ampoule à brome. Dans le ballon, on a mis la solution d'aniline, puis on a refroidi le ballon avec la glace Jusqu'à atteindre la température de synthèse (5°C). Une fois cette température atteinte, on a ajouté progressivement et en goutte à goutte la solution de persulfate d'ammonium au ballon.



FigureIII.5 : Montage de synthèse de poly aniline.

Dès l'ajout des premières gouttes le mélange change de couleur du transparent au marron puis en vert clair, ce qui explique le début de formation de polymère.



Lorsque tout le contenu de l'ampoule est déversé on laisse le mélange sous agitation pendant 1 heure pour que toutes les molécules de l'aniline puissent réagir. En fin de la synthèse, on obtient une solution colloïdale de couleur vert noir.



FigureIII.6 : Polyaniline à la fin de synthèse .

III.4.2. 1. Filtration sous vide :

Quand la synthèse est terminée on a filtré le mélange obtenu sous vide pour récupérer le polymère synthétisé PANI.



FigureIII.7 : Montage de filtration sous vide.

III.4.2. 2. Séchage :

Le polymère récupéré est séché dans une étuve à 40°C pendant 48 heures pour obtenir Enfin une poudre en vert-noir de poly aniline.



FigureIII.8 : Aspect de la Polyaniline.

III.4.3. Dopage d'une polyaniline :

On a fait la même synthèse d'une polyaniline avec l'ajout d'un pourcentage d'une charge de Cobalt a différents pourcentages.



FigureIII.9 : Echantillons préparé de polyaniline dopée par le CoSO_4 .

La polyaniline dopée est récupérée par filtration et bien séchée pour la caractériser par différentes méthodes d'analyses.

III.5. Techniques de caractérisation et appareillages

III.5.1. Techniques spectroscopiques

Les méthodes de spectroscopie sont très utilisées en analyse chimique, car elles sont non destructives. L'échantillon n'est pas dégradé par une réaction chimique. L'échantillon est simplement exposé à un rayonnement électromagnétique (UV-visible, ou infrarouge IR). En fonction de l'absorption des rayonnements, et de la mesure qui peut être réalisée, on en tire des informations sur sa composition, sa structure, ...etc.

III.5.1.1. La spectroscopie infrarouge IR

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 est un moyen de diagnostic son principe repose sur l'absorption de la lumière par la plupart des molécules dans la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique et en convertissant cette absorption en vibration moléculaire, elle donne de l'information sur les liens chimiques et les structures moléculaires, permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule [78-79].

Lorsqu'une radiation infrarouge traverse une molécule, on constate pour certaines longueurs d'onde une absorption sélective et la lumière correspondant aux fréquences de vibrations caractéristiques des différentes liaisons chimiques. Le spectre d'absorption infrarouge d'un composé est donc constitué d'un certain nombre de bandes dont l'identification fournit des renseignements précis sur la structure de ce produit [80].

Les spectres FTIR de la PANI et PANI- CoSO₄ a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre.

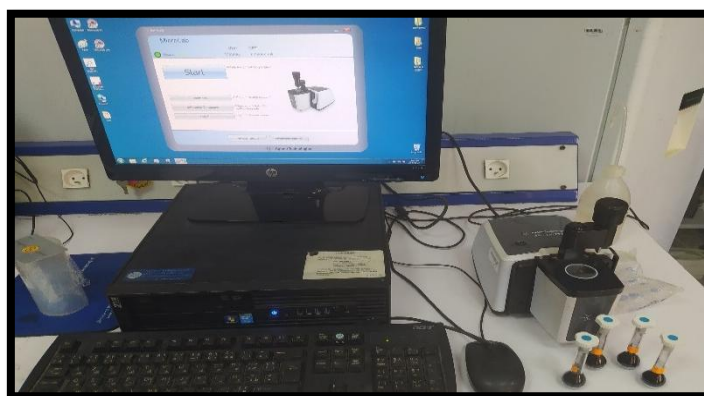


Figure III.10 : Spectromètre Infrarouge.

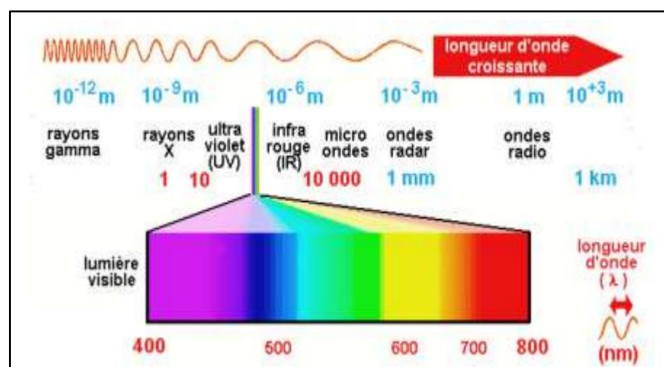
III.5.1.2. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie d'absorption Ultra-violet Visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative fondée essentiellement sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par des composés chimiques. L'absorption des rayons ultraviolets entraîne l'excitation des électrons (cette absorption d'énergie est automatiquement accompagnée d'une transition électronique) d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie plus élevé. L'énergie du rayonnement ultraviolet absorbé est égale à la différence d'énergie entre l'état fondamental et les états d'énergie plus élevés.

La longueur d'onde dans la région de l'ultraviolet est généralement exprimée en nanomètre (10^{-9} m) ou en angströms (10^{-10} m). L'absorption est portée en nombres d'ondes σ qui est mesuré en cm^{-1} .

Généralement, la transition la plus favorisée provient de l'orbital moléculaire occupé le plus élevé (HOMO) à l'orbital moléculaire inoccupé le plus bas (LUMO). Pour la plupart des molécules, les orbitales moléculaires les plus faibles en énergie sont les orbitales, qui correspondent aux liaisons sigma.

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.



FigureIII.11 : Domaine spectral de la lumière Visible.

Un spectre UV-vis est obtenu en faisant traverser à un échantillon un rayonnement continu en fréquence. Ce spectre provient de l'absorption des rayons UV par la méthode qui provoque le transfert d'électrons des orbitales de basse énergie à des orbitales plus élevées, elle peut subir une transition électronique au cours de laquelle un électron est excité monte de l'orbitale de plus haut énergie, grâce au quanta énergétique absorbé.

Le spectre UV-visible a été enregistré à température ambiante à l'aide d'un appareil spectrophotomètre UV-visible.



FigureIII.12 : Spectromètre UV- visible.

III.5.2 Diffraction à rayons X (DRX)

La découverte des rayons X était un événement 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 , une méthode très puissante pour l'investigation des solides cristallins. A l'aide de cette technique on peut obtenir des informations structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille, distribution des atomes au sein de la maille élémentaire), texturales (dimensions des cristallites, tensions internes du réseau) et de composition (qualitatives et quantitatives, en comparant la position et l'intensité des raies de diffraction obtenues) [81,82].



Figure.13 : Diffractomètres de RX

Synthèse électrochimique

III.1.Introduction

Parmi les méthodes de synthèse des polymères, la voie électrochimique est de loin la Meilleure. En effet la facilité de sa mise en œuvre, la rapidité de la réaction et la possibilité de contrôler parfaitement l'épaisseur du film de polymère favorisent cette réaction.

Cette partie est dédiée aux méthodes expérimentales utilisées lors de ce travail pour l'élaboration de nos matériaux d'électrodes. Nous allons rappeler dans un premier temps les principes théoriques des différentes techniques électrochimiques que nous avons employées et nous présenterons le montage expérimental et les dispositifs sur lequel notre travail a été fait ainsi que les techniques de caractérisation.

III.2.Lieu de pratique

Ce travail a été fait au Centre de Recherche en Technologies Industrielles CRTI situé à Chéraga.

III.3.RAPPELS THEORIQUES

Techniques électrochimiques (technique d'élaboration)

III.3.1. Voltammétrie cyclique :

La Voltammétrie cyclique est considérée comme la plus universelle des méthodes électrochimiques pour l'étude préliminaire de nouveaux systèmes électrochimiques car elle possède la particularité de pouvoir à la fois élaborer un matériau et ensuite de caractériser.

Cette méthode est un type de mesure potentiodynamique, qui apporte par une expérience simple et rapide de nombreuses informations sur le comportement du système redox fixé à la surface de l'électrode et donc la plus efficace pour la caractérisation des réactions de transfert de charges. Elle est basée sur la mesure du courant résultant en fonction d'une variation contrôlée du potentiel électrique appliqué à l'échantillon. Cette technique permet, en particulier, d'étudier la rapidité de la réaction redox en fonction du temps de mesure.

III.3.1.1. Principe Pour obtenir un diagramme en voltammétrie cyclique, le potentiel appliqué doit être varié suivant un cycle fermé, que l'on mesure, et qui suit la variation du courant électrique par rapport à celle du potentiel.

Le principe de la technique consiste à appliquer à l'électrode de travail un potentiel variant linéairement en fonction du temps par rapport à une électrode de référence à partir d'un potentiel initial E_i jusqu'à la valeur de potentiel final E_f selon l'équation suivante : $E_f = E_i + vt$.

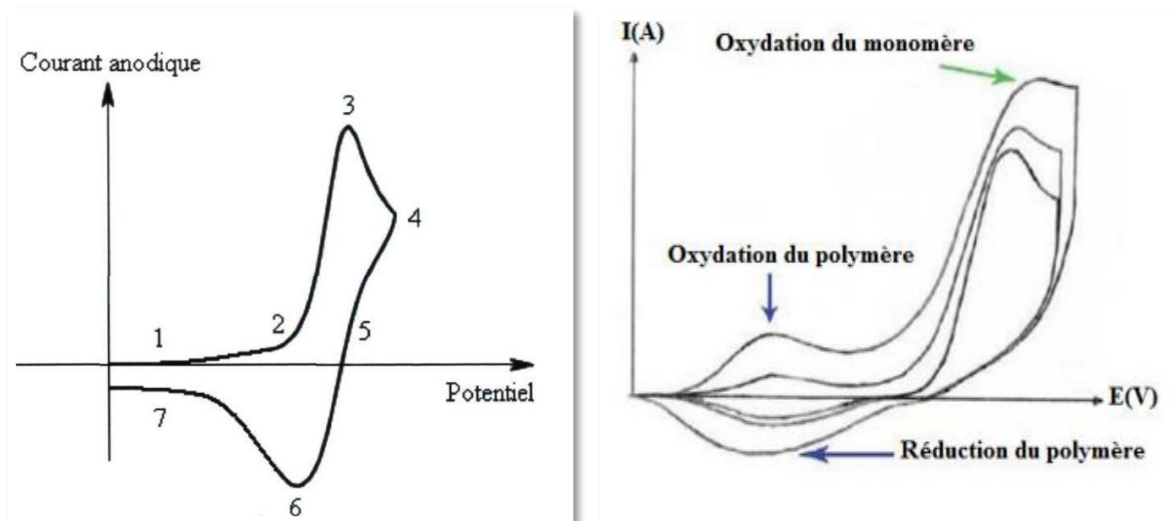
Où : v : La vitesse de balayage en potentiel exprimée en Volts/s.

T : Temps en seconde.

Elle est basée sur un balayage linéaire aller-retour du potentiel, permettant ainsi la mesure des courbes $i=f(E)$ pour l'oxydation et la réduction du composé.

Le balayage des potentiels s'effectue de façon cyclique avec une vitesse, après avoir balayé vers les potentiels anodiques et réaliser une oxydation, on inverse le sens de variation du potentiel pour effectuer une exploitation vers les potentiels cathodiques. Si le balayage est suffisamment rapide le produit aussi formé à l'aller et encore présent au balayage retour et peut se réduire on enregistre donc sur le voltammogramme les courbes de polarisations anodique et cathodique (dites voltammogramme cyclique).

L'allure générale du graphique du courant en fonction du potentiel est présentée à la figure.14.



FigureIII.14 : Allure générale d'un cyclovoltammogramme.

La courbe $I = f(E)$ est caractéristique des réactions d'oxydo-réduction se produisant sur l'électrode ($Ox + ne^- \rightarrow Red$) lors d'un balayage de potentiel positif (aller) et négatif (retour).

L'analyse du cyclovoltammogramme permet de déterminer l'électrochimie à l'interface électrode-matériau. La section 1 correspond au potentiel initial E_i . Dans le cas présent, $E_i = 0$. Lorsque le potentiel appliqué est suffisamment important pour permettre l'oxydation du matériau, un courant anodique est observé (2). Ce courant augmente rapidement jusqu'à un maximum (3) qui correspond au potentiel d'oxydation du matériau étudié. Ainsi, le matériau passe de sa forme neutre à sa forme oxydée. Par la suite, le courant anodique diminue au fur et à mesure que la conversion de la molécule de sa forme neutre à sa forme oxydée s'effectue (4). Il s'ensuit un cycle de retour où le potentiel y est inversé. À un potentiel suffisant pour réduire la forme préalablement oxydée, on observe un courant cathodique (5). Ce courant augmente rapidement jusqu'à un maximum (6). Par la suite, le courant cathodique diminue et le système est de retour à son potentiel de départ afin de terminer le cycle. On procède de façon similaire pour calculer le potentiel de réduction d'un matériau, à la différence que le balayage de potentiel est négatif.

Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltammogramme sont données sur la Figure.38

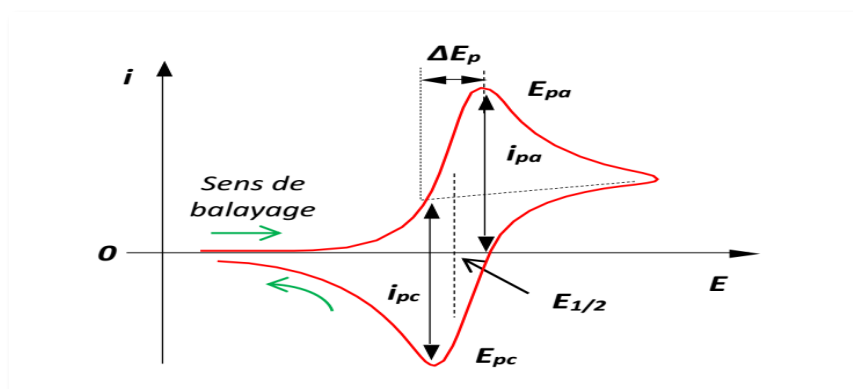


Figure II.15 : Profil courant-potentiel typique pour un voltammogramme cyclique.

- 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} .

Lors de la réaction électrochimique, le polymère s'accumule à la surface de l'électrode et les amplitudes des courants correspondants à l'oxydation et à la réduction augmentent. C'est pourquoi, lorsque le voltammogramme contient plusieurs cycles, une augmentation de l'amplitude du courant pour chaque cycle suffit à mettre en évidence la polymérisation.

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

III.3.1.2. Avantages de la méthode

- ❖ La rapidité de la mesure
- ❖ La possibilité de limiter le nombre de réactions ou de stopper une suite de réactions en jouant sur l'étendue du potentiel balayé.
- ❖ L'étude de la réoxydation des produits déposés sur la surface de l'électrode.
- ❖ La possibilité d'étudier des réactions inverses.
- ❖ L'analyse des solutions et la détermination des conditions d'oxydation ou de réduction électrochimique (nature, concentration...).
- ❖ La détermination de certains paramètres électrochimiques comme le coefficient de diffusion et de la surface spécifique du matériau conducteur.

III.3.2. Chronopotentiométrie :

La chronopotentiométrie est une méthode électrochimique largement utilisée à des fins analytiques, pour caractériser une électrode, un dépôt polymérique et pour étudier des mécanismes réactionnels. Elle permet la préparation des films adhérents avec une épaisseur contrôlée, et des films de stabilité remarquable.

Le principe de cette technique consiste à imposer un courant à l'électrode habituellement d'une intensité constante et d'enregistrer la variation du potentiel en fonction du temps la différence de potentiel entre l'électrode de travail et une électrode de référence appropriée.

La chronopotentiométrie a été utilisée pour synthétiser électrochimiquement les films de polyaniline.

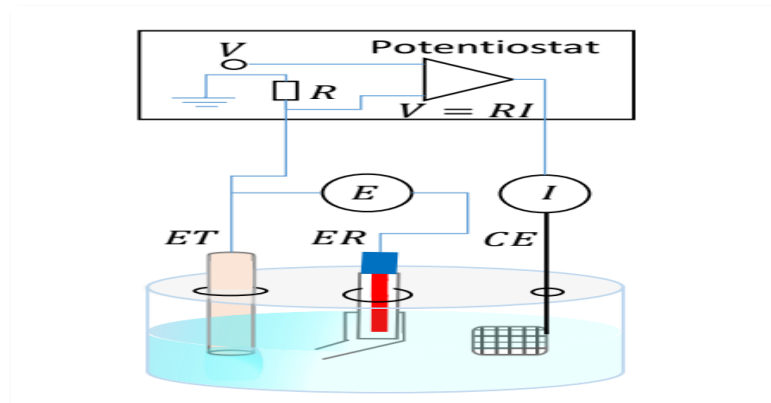


Figure III.16 : Dispositif de mesure électrochimique, ET : électrode de travail, ER : électrode de référence et CE : contre électrode.

III.4. Protocole expérimental :

Une procédure d'élaboration des revêtements a été mise en place, décrite par les étapes suivantes :

1-Préparation des échantillons

2-Préparation de la solution.

3-Préparation du montage.

4-Elaboration du revêtement.

III.4.1. Préparation des échantillons

Avant toute déposition, les substrats ont subis un traitement de surface.

La surface et la morphologie du substrat joue un rôle très important dans la détermination de la structure et les propriétés de l'espèce déposée à la surface de l'électrode de travail ainsi que pour les résultats obtenus (le tracé des courbes, la qualité des dépôts).

Le but de cette étape est d'éliminer tous les corps étrangers qui peuvent recouvrir (Solides ou liquides) les échantillons et aussi de dissoudre ou de détacher les composés Chimiques présents (couches d'oxydes ou autres composés du métal). Les techniques mises en œuvre en préparation sont le découpage, le polissage et le nettoyage.

III.4.1.1 Découpage :

A partir d'une barre en acier sont découpés des échantillons de formes rectangulaires à l'aide d'une scie électrique.



Figure III.17 : L'échantillon.

III.4.1.2. Polissage mécanique :

L'Objectif de cette opération a pour but d'égaliser les irrégularités de surface du métal, et améliorer son état, ainsi de rapprocher la surface une forme parfaite et d'avoir une planéité acceptable.

L'opération de polissage se déroule en deux étapes :

- La première étape consiste à polir grossièrement la surface avec des abrasifs (granulométrie comprise entre 500 et 1000).
- La seconde étape est un travail de finition avec un abrasif fin (la granulométrie comprise entre 1200 et 5000).

Le brunissage a pour but de :

- Rendre la surface du métal brillante.
- Améliorer l'état de surface.
- Réduire la rugosité de la surface.

Améliorer leurs propriétés mécaniques :

- Frottement
- Résistance à l'usure,
- Résistance à la corrosion

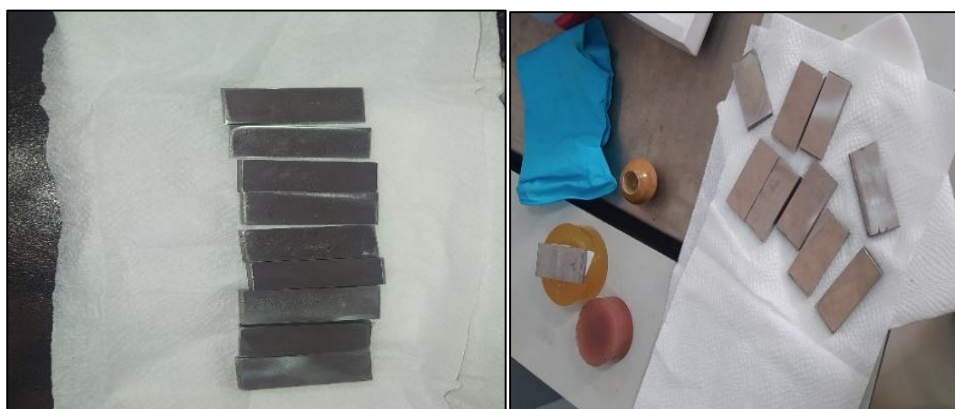
Donc Après le découpage les substrats sont polis mécaniquement par la polisseuse mécanique avec l'utilisation des papiers abrasifs en carbure de silicium.

Pendant l'opération de polissage mécanique on a utilisé de l'eau comme refroidisseur et pour le dégagement des débris.



FigureIII.18 : Photo d'une polisseuse utilisée dans le polissage mécanique.

Une fois que l'opération de polissage est terminée, les échantillons sont nettoyés par l'eau Distillée puis séchées.



FigureIII.19 : L'état final de polissage.

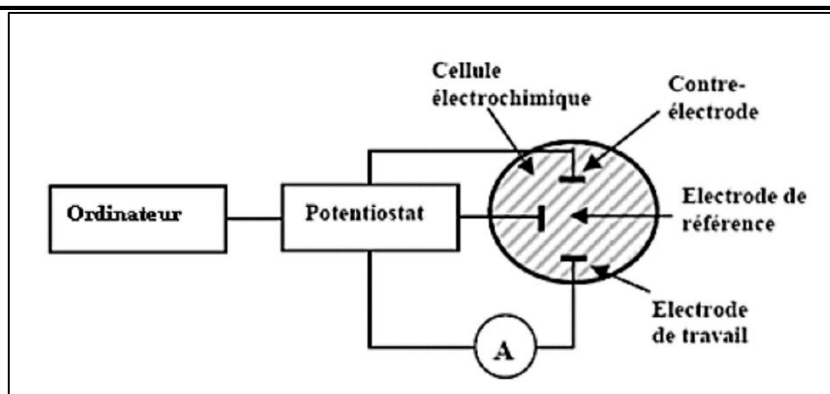
III.4.2. Préparation de la solution

Avant de commencer l'étude électrochimique de notre système l'électro-polymérisation du monomère aniline a été réalisée en utilisant une cellule électrochimique à trois électrodes, immergées dans une solution acide sulfurique 1,0 M (H₂SO₄) × 0,05 M (aniline).

III.4.3. Montage expérimental

III.4.3.1.Appareillage électrochimique

Toutes les expériences de cette étude s'appuient sur le montage expérimental de la figure.20.



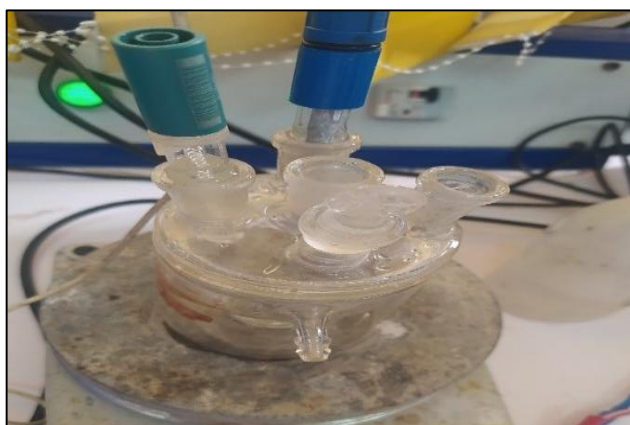
FigureIII.20 : Schéma du dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques.

Il est composé d'un potentiostat, d'un ordinateur pour le pilotage des appareils, acquisition et traitement des données et d'une cellule électrochimique constituée de trois électrodes.

III.4.3.2. La cellule électrochimique

Utilisée est en verre PYREX, d'une capacité de 75 ml, volume suffisant pour que la concentration en espèce électroactive reste constante pendant la manipulation.

Cette dernière est munie d'une double paroi et d'un couvercle à 4 orifices pour faire passer les trois électrodes et le tube de dégazage.

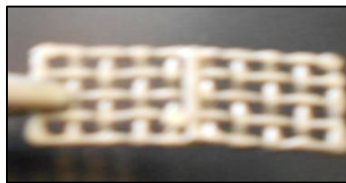


FigureIII.21 : Cellule électrochimique.

- L'électrode de travail (ET) sur laquelle on examine les différents processus électrochimiques à explorer. Dans cette étude, on a utilisé acier.

Avant l'électrodéposition, le substrat a été poli, après avoir été plongé dans HCl (5%) pendant 5 min, il a été lavé à l'eau distillée et rincé avec acétone pour qu'il soit activé.

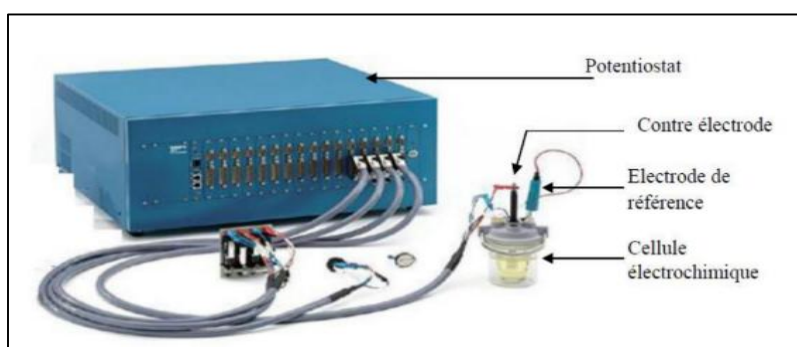
- L'électrode auxiliaire (contre électrode) est une plaque de platine.



- L'électrode de référence (ER) est (Ag/AgCl).

III.4.3.3.potentiostat

La mesure de la voltammétrie cyclique (cv), la chronopotentiométrie a été réalisé à l'aide d'un potentiostat / galvanostat (Biologique Instrument) SP 300. Le logiciel EC-Lab a été utilisé pour l'acquisition des données et le contrôle des essais expérimentaux, il est qualifié comme un circuit électronique qui permet d'une façon générale de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant.



FigureIII.22 : EC-Lab. SP300

III.4.4.Elaboration du revêtement

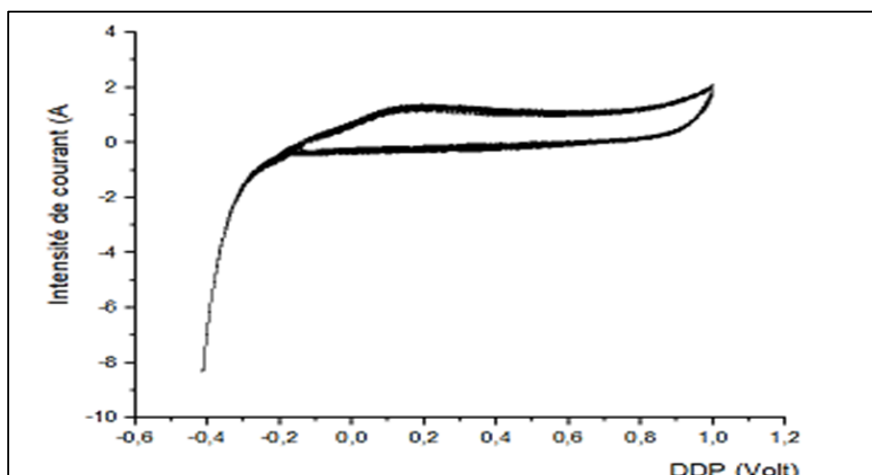
III.4.4.1.Dépôts de polyaniline

La polyaniline (PANI) est synthétisée par l'oxydation de la monomère aniline en milieu aqueux acide sulfurique (H₂SO₄).

Les voltammogrammes cycliques effectués dans cette partie de travail, ont été réalisées, à l'aide du potentiostat, utilisé comme source de courant ou de tension. L'échantillon est mis dans une cellule électrochimique contenant une contre électrode en platine et une électrode de référence AgCl/Ag.

L'électrodéposition du PANI est effectuée sur une plaque d'acier par voltammétrie cyclique à une tension de balayage de -0.25 V à 0.75 V avec une vitesse de balayage de 20 mV/s.

L'électrolyte est à base de 0.05M d'aniline, 1M d'acide sulfurique (H₂SO₄), dont le voltammogramme caractéristique de l'électrodéposition est présenté sur la Figure.23.



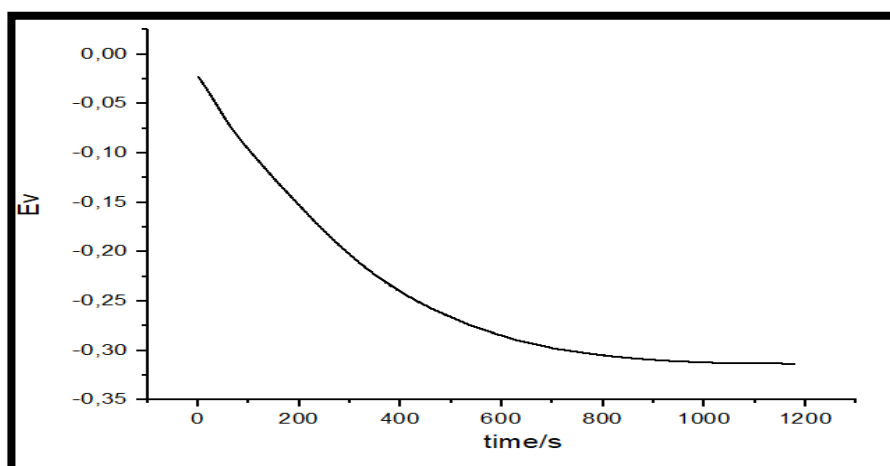
FigureIII.23 : Voltammogramme d'électropolymerisation de la polyaniline sur une électrode en acier, dans une solution de 0.05M aniline et 1M H₂SO₄, à vitesse de balayage 20 mV/s

III.4.4.2.Chronopotentiométrie

L'électrodéposition en mode potentiostatique consiste à imposer un potentiel pendant une durée de temps, la réponse enregistrée $i=f(t)$, c'est la courbe dite chronoampérométrie. Cette courbe donne des informations très importantes sur la cinétique et la croissance des dépôts.

Pour les courbes de la chronoampérométrie, on a choisi, d'après la voltampérométrie cyclique, les valeurs de potentiel appliquées entre -0.25 V et 0.75 V. Pour nos dépôts on a pris deux potentiels : -0.1 V et -1.1 V

L'allure générale d'un chronopotentiogramme est montrée en figure.24.



FigureIII.24 : Chronopotentiogramme de l'électrodéposition PANI.

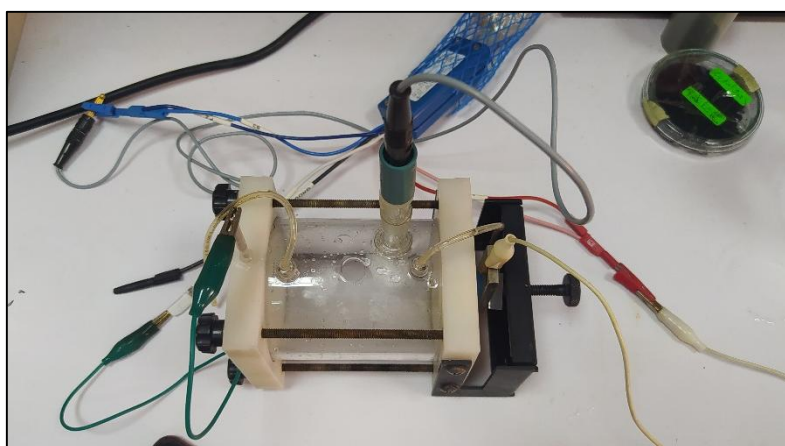
Afin de caractériser nos échantillons, nous avons utilisé les différentes techniques expérimentales suivantes :



FigureIII.25 : Electrode de travail après l'électro-polymérisation du monomère synthétisé (dépôt du film de PANI).

III.5. Techniques de Caractérisation électrochimique

La réalisation de mesures de polarisation sur les mêmes échantillons précédents immergés dans une solution aqueuse de NaCl à température ambiante.



FigureIII.26 cellule électrochimique.

III.5.1. CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE :

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique de mesure transitoire permettant d'étudier en détails les phénomènes réactionnels. Cette méthode peut donner des informations sur les changements d'impédance à la surface de l'électrode pendant le processus de modification, en fournissant des données sur la résistance de transfert de charge ainsi que sur la diffusion.

III.5.2.CARACTERISATION TAFEL :

La méthode de Tafel sert déterminer le courant et potentiel de corrosion d'un métal dans la solution. Il convient de tracer les tangentes à la courbe obtenue dans les domaines anodique et cathodique où l'on observe un début de linéarité. L'intersection donne le courant et le potentiel de corrosion.

Chapitre IV
Résultats et discussions

IV.1. Introduction :

La caractérisation de PANI est effectuée par différentes méthodes physicochimique et électrochimique.

L'objet de ce chapitre est la présentation et la discussion de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus. Nous présenterons d'abord les résultats des différentes techniques de caractérisations qui ont été utilisées telle que, la spectroscopie infrarouge, la spectrophotométrie (UV-visible), DRX.

Par la suite, nous évoquerons l'étude électrochimique dont le but est la formation du film (dépôt de polyaniline) et la caractérisation de ce dernier.

IV.2. CARACTERISATION DE POLYANILINE SYNTHETISEE PAR VOIE CHIMIQUE

IV.2.1. Caractérisation spectroscopique de la polyaniline

IV.2.1.1. Caractérisation par spectroscopie infra-rouge :

Les spectres infrarouges ont été obtenus sur des pastilles en KBr, la figure.1 présente les principales bandes d'absorption IR de la PANI synthétisée.

Les mesures de la spectroscopie infrarouge ont été effectuées entre 400 et 4500 cm^{-1}

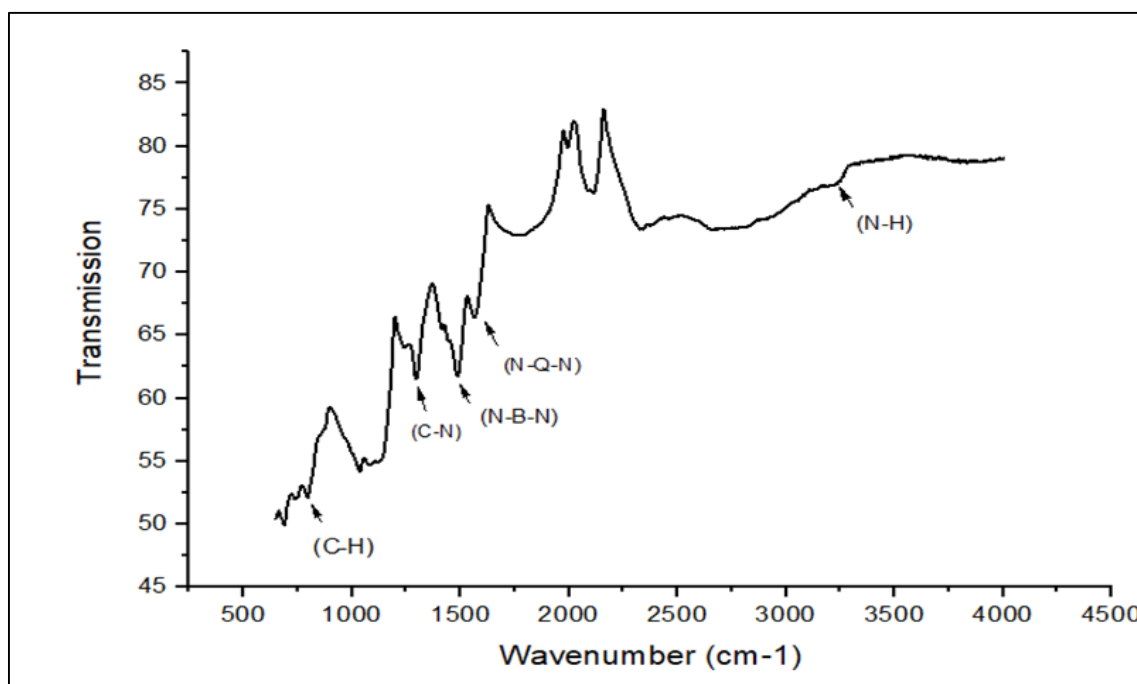


Figure.1 : Spectres infrarouges PANI.

Nous détectons sur ce spectre l'existence des bandes caractéristique de la polyaniline qui sont :

- Une bande d'absorption à 3334 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation des liaisons (N-H).
- Une bande d'absorption à 1485 cm^{-1} correspond la présence des liaisons (C=C) aromatique, la double liaison conjuguée ce qui prouve que notre polymère est conjugué.
- Une bande située à 1298 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongations de la liaison (C- N) aromatique des groupements benzénoïde et quinoïde du polymère.
- Une bande d'absorption à 794 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation des liaisons (C-H).
- Les bandes d'absorption à $592,85 \text{ cm}^{-1}$ et $700,84 \text{ cm}^{-1}$ (mode de liaison C-C, C-H du cycle aromatique).
- Une bande d'absorption a $831,98 \text{ cm}^{-1}$ (liaison C-H hors du plan dans le cycle benzénoïde).

- Les pics caractéristiques vers 1561 et 1488 cm^{-1} associées respectivement aux vibrations de valence azote-système quinoïde-azote (N=Q=N) et azote-système benzénoïde-azote (N-B-N) du polymère, (où B désigne les cycles de type benzénique et Q fait référence aux anneaux de type quinoniques). [83,84]

(1561 cm^{-1} Elongations des liaisons C=C du cycle quinoid, 1488 cm^{-1} Déformation de liaison C-C de cycle benzoid.)

Ces bandes sont très importantes puisqu'elles permettent d'obtenir des informations qualitatives sur le degré d'oxydation de la polyaniline.

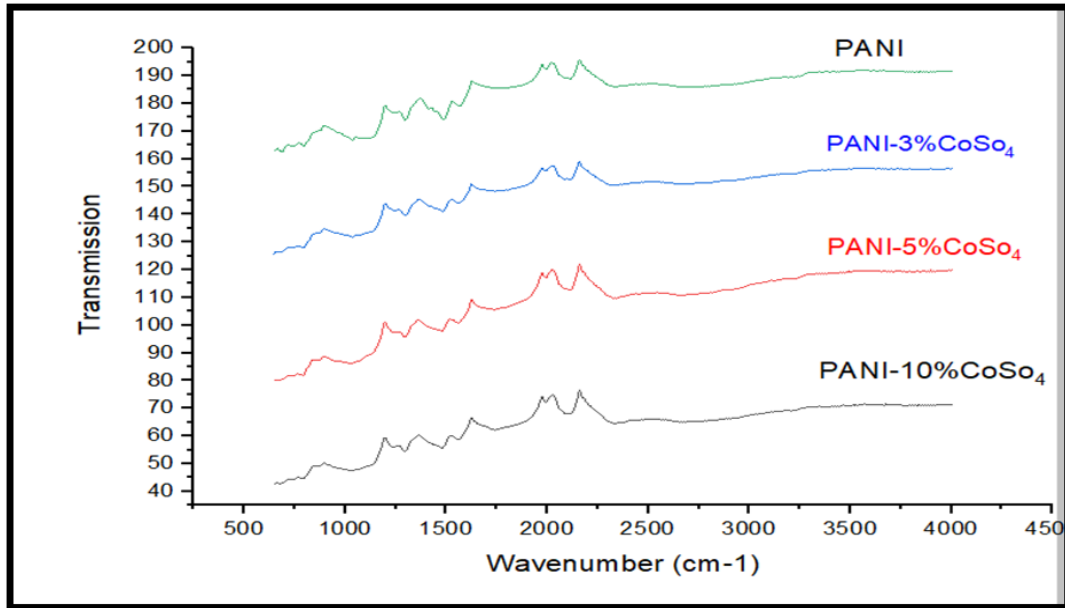


Figure.2: Spectres infrarouges PANI, PANI-3%CoSo4, PANI-5%CoSo4, PANI-10%CoSo4.

En comparant, les bandes absorption de la PANI dopée par le Co^{2+} , aux bandes d'absorption IR, de la polyaniline chimique, on remarque presque les mêmes bandes.

Les nanocomposites PANI-Co présentent les mêmes pics caractéristiques. Cependant, il existe une preuve de déplacement de pic lorsque le Co^{2+} est ajouté au PANI. De plus, dans les nanocomposites PANI – Co, un large pic est apparu dans 3450 cm^{-1} qui peut être associé à l'interaction entre et PANI par la formation de liaisons hydrogène entre H – N et Co^{2+} , donc le déplacement du pic qui a été observé en FTIR .Les spectres peuvent être attribués à la formation de liaisons hydrogène entre Co et le groupe N – H de PANI. Qui influencent les densités électroniques de la chaîne PANI. Par exemple, les liaisons C – N, C – N et CQC sont décalées vers les nombres d'onde supérieurs qui sont plus forts dans les nanocomposites tandis que N – H est décalée vers la plus faible qui est affaiblie. Selon les modèles, l'intensité d'absorption est augmentée en ajoutant le Co dans le cas des nanocomposites en raison de la distribution uniforme Co dans la matrice des nanocomposites et de l'élimination de l'agglomération.

IV.2.1.2.Caractérisation par spectroscopie UV-visible :

La Figure.3 représente les spectres UV-vis de la PANI vierge et dopé par le cobalt, (PANI- CoSO_4 (3%,5%,10%)), l'analyse a été réalisée dans un domaine entre 200-800 nm.

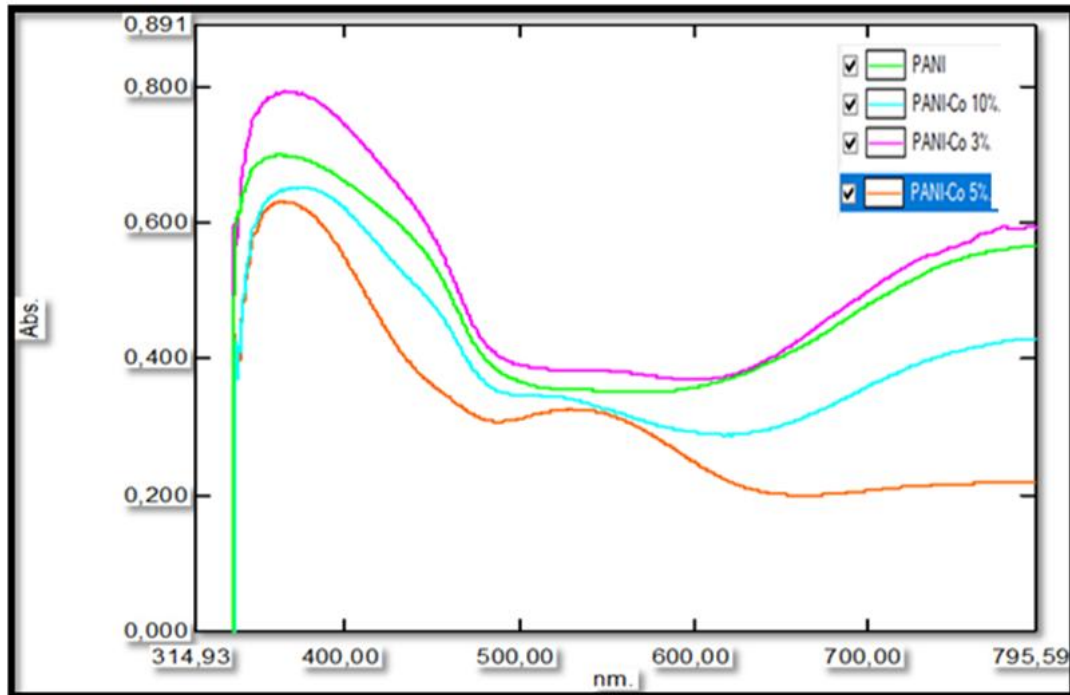


Figure.3 : Spectre UV-visible PANI, (PANI- CoSO4 (3%,5%,10%))

Sur le spectre on remarque l'existence de deux bandes d'absorptions l'une à 755 nm qui correspond à la transition $n-\pi^*$ et la deuxième bande ~ 345 nm connectée avec cette bande assignée comme transition électronique ($\pi-\pi^*$) ce qui reflète la forme émeraude de la polyaniline. Dans les courbes correspondantes au PANI dopée un épaulement dans le domaine 500 - 700nm apparait qui est selon la littérature est dû au complexes de cobalt(II) tétraédriques, et à l'interaction des ions de Co^{2+} incorporés avec le polymère [85].

Les spectres UV-visible obtenus pour la PANI dopée montrent une absorption plus importante de la lumière dans le visible que PANI vierge. La spectroscopie de l'absorption d'UV-visible nous permet de mettre en évidence l'effet du dopage sur les propriétés optiques des matériaux au fur et à mesure que le contenu de Co dans les composites augmente, les maxima dus au PANI dopé progressivement augmenter et simultanément la bande quinoïde diminue.

IV.2.1.3.Caractérisation de la PANI Par DRX :

La méthode de diffraction des rayons X a été utilisée pour définir la pureté de l'échantillon et aussi pour déterminer la taille des particules de PANI synthétisées

Les diffractogrammes RX de la Polyaniline vierge et des composites PANI-Co²⁺ pour différentes fractions massiques sont reportés sur la figure.4.

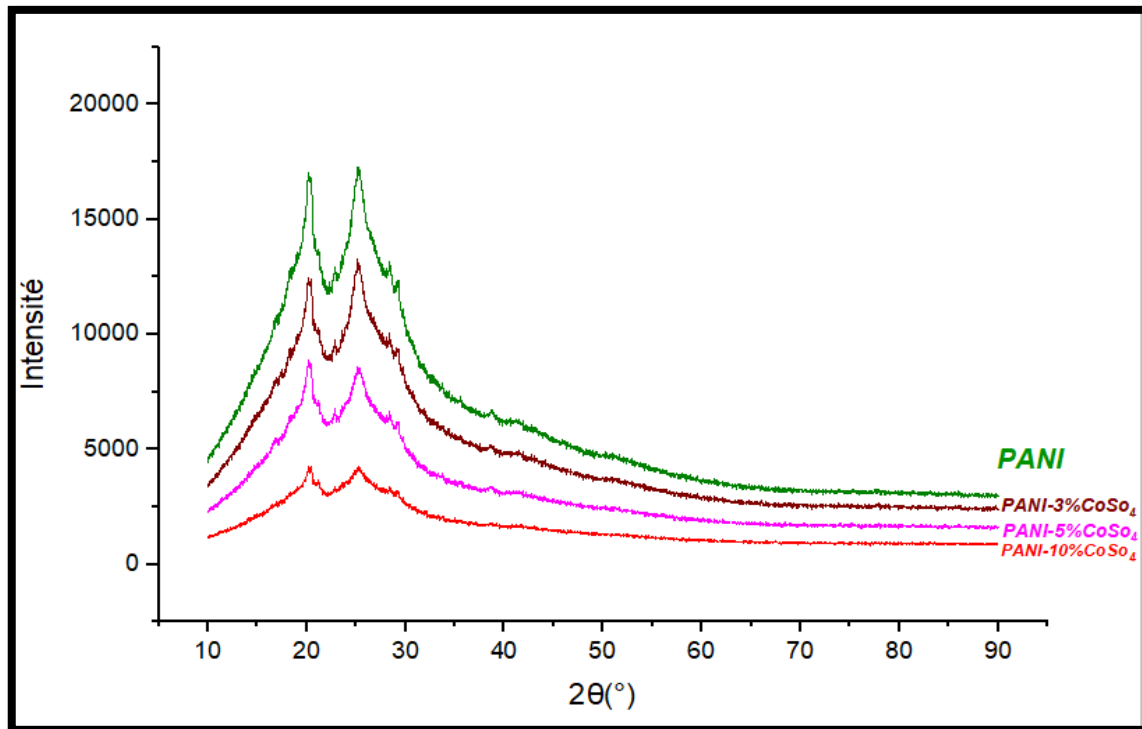


Figure.4 : Diffractogramme RX de la PANI.

Le diffractogramme de la Polyaniline vierge montre l'apparition de deux pics de diffraction : un pic peu intense situé à $2\theta = 20,2^\circ$ et un autre pic large situé à $2\theta = 25,7$ mentionnant ainsi la présence de zones ordonnées. [86] Ces pics présente une basse cristallinité du polymère conducteur due à la répétition des cycles benzenoïde et quinoïde dans les chaîne de PANI (existence de zones désordonnées (phase amorphe)).

Le diagramme de diffraction des Co-nanoparticules dans les composites PANI-Co ne peut pas être vu dans la Fig. 4. Cela est expliqué dans des travaux antérieurs par la concentration de Co²⁺ qui doit être environ 2×10^{81} fois celle de S₂O₈²⁻ à cette concentration le Co²⁺ peut être réduit en particule de Co pendant la polymérisation. Ainsi, il est difficile pour les Co-nanoparticules de se former dans le PANI-Co, et donc les pics de diffraction des nanoparticules de Co ne sont pas observés dans le diagramme de diffraction du PANI-Co. [87]

Des autres chercheurs ont également confirmé par XPS que PANI ne peut pas aider le Co^{2+} de se réduire en particule de Co. [88]

La Figure.4 montre la diminution de l'intensité des pics avec l'augmentation de taux de dopage par le Co^{2+} , cela peut être expliqué par l'incorporation de Co^{2+} dans la matrice de la PANI .ce qui montre que la polymérisation in-situ affecte la cristallinité du polymère et par conséquent les propriétés de ce dernier.

IV.3. CARACTERISATION DE POLYANILINE SYNTHETISEE PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE

IV.3.1. Evolution du potentiel à l'abandon (OCP)

Avant de commencer l'analyse de polarisation potentiodynamiques, il est important d'analyser au préalable le comportement du matériau étudié au contact du milieu agressif pour spécifier les phénomènes qui se déroulent à l'interface métal/solution et identifier donc le temps nécessaire à la stabilisation du processus qui accompagne la corrosion.

Selon le sens de variation de l'allure du potentiel libre (à circuit ouvert) en fonction du temps, on peut conclure s'il s'agit de la formation d'une couche d'oxyde dans les deux cas : matériau nu et matériau revêtu.

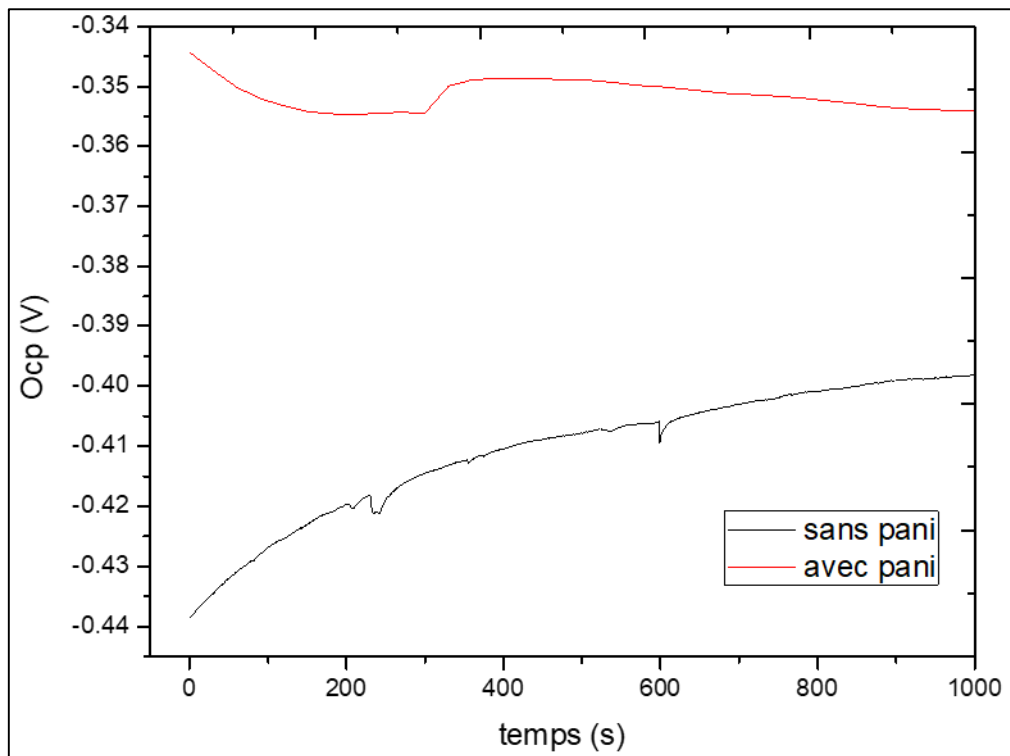


Figure.5 : Evolution du potentiel à circuit ouvert avant et après électrodéposition du Polyaniline.

On remarque que ces courbes présentent deux phases différentes : une première phase variable dans les premiers temps d'immersion montrant une instabilité du potentiel E en augmentant progressivement et une deuxième phase stationnaire au bout d'une durée approximative de 500s

Cette évolution montre que les valeurs du potentiel tendent vers des valeurs anodiques. Cela indique le développement d'une couche d'oxyde protectrice au niveau de la surface.

Nous remarquons que l'échantillon revêtu par polyaniline présente un potentiel plus noble par rapport à l'échantillon non revêtu.

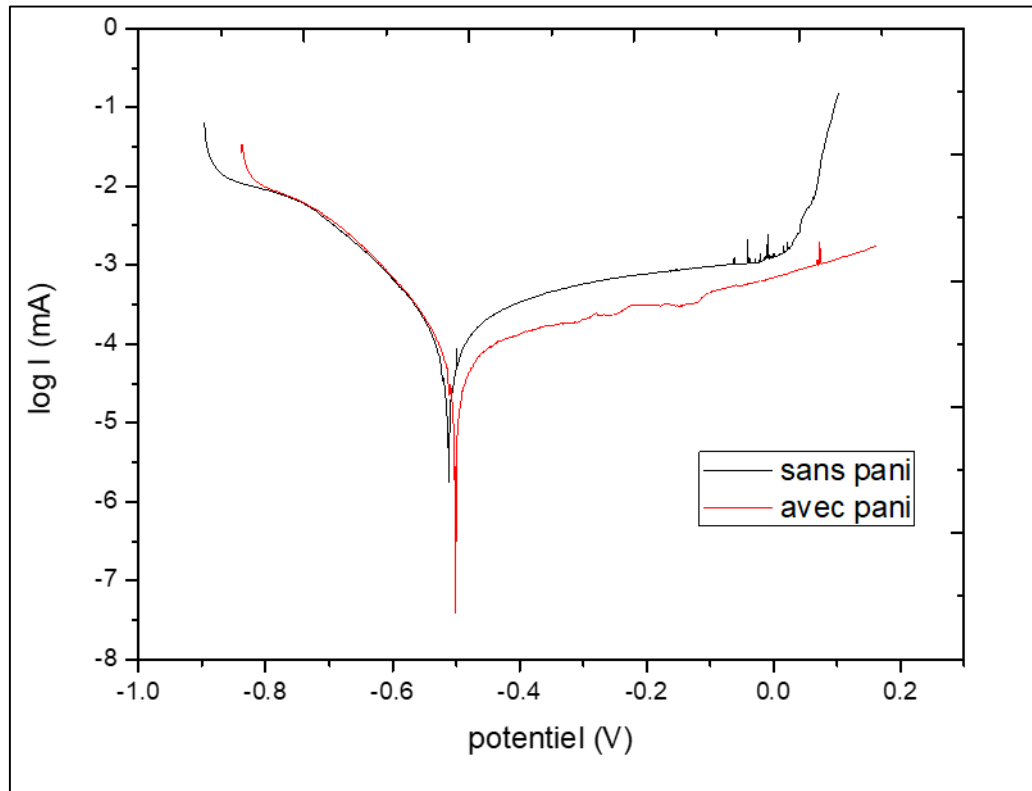


Figure.6 : Courbes de polarisation des échantillons sans et avec l'électrodéposition du Pani.

La réalisation de mesures de polarisation sur les mêmes échantillons précédents immergés dans une solution aqueuse de NaCl à température ambiante, s'effectue une fois le potentiel d'abandon atteint sa valeur à l'état stationnaire et donne par la suite les courbes de polarisation potentiodynamiques électrochimiques $\log i = f(E)$ illustrés dans la figure.6 et qui permettent de déterminer les paramètres cinétiques qui accompagnent le processus de corrosion étudié en utilisant l'extrapolation de Tafel.

Tableau. I : Paramètres électrochimiques du système en absence et en présence du revêtement

Échantillon	E_{corr} (mV)	I_{corr} (uA)	β_a (mV)	β_c (mV)	R_p (ohm)	V (mmpy)
Sans pani	-516.187	-0.516	123.4	307.5	143000	0.473 182e-3
Avec pani	-499.111	- 0.034	59.9	115.3	273160	0.114 101e-3

à base de polyaniline.

L'étude en mode potentiocinétique permet par un balayage de potentiel (-500mV/500mV) à vitesse constante de 10mv/s à distinguer divers domaines électrochimiques pour le matériau étudié.

Ces résultats sont obtenus à partir de la méthode de Tafel en utilisant le logiciel eclab et qui se repose sur l'extrapolation des droites cathodiques et anodiques de Tafel.

Sur les courbes de polarisation l'extrapolation se fait au voisinage du potentiel de corrosion E_{corr} en permettant par la suite la détermination de la densité de courant de corrosion I_{corr} correspondant ,ainsi que les autres paramètres cinétiques liés au processus de corrosion y compris les pentes des droites cathodiques β_c , les pentes des droites anodiques β_a , la vitesse de corrosion V_{corr} et la résistance de polarisation R_p .

A partir des résultats obtenus dans le tableau.1 on peut constater pour l'échantillon revêtu ; une diminution de la densité de courant de corrosion I_{corr} et la vitesse de corrosion V_{corr} d'une part et l'augmentation de la résistance de polarisation R_p d'une autre part et par conséquent, la protection anticorrosion est assuré par le revêtement à base de polyaniline.

IV.3.2.Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (Diagrammes de Nyquist)

La perturbation du système électrochimique au voisinage du potentiel de corrosion à basse et à haute fréquence, nous a permis d'obtenir le tracé des différents diagrammes d'impédance(Diagramme de Nyquist) en absence et en présence du revêtement à base de polyaniline sur la figure .7 :

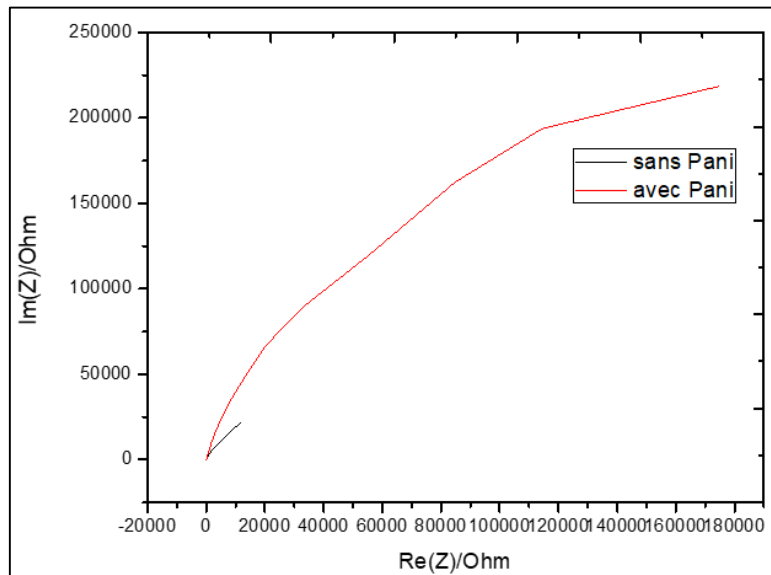


Figure.6 : Diagrammes d'impédance de Nyquist du système électrochimique en absence et en présence du revêtement à base de polyaniline.

A partir de ces diagrammes, on marque la présence d'un quart d'une seule boucle capacitive indiquant le déroulement d'un transfert de charge.

En calculant les différentes valeurs des paramètres électriques à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences en se basant sur le schéma électrique équivalent, on arrive à regrouper les valeurs obtenues dans le tableau.2 :

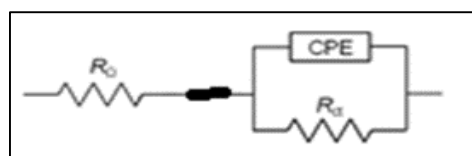


Figure.8 : Circuit équivalent utilisé pour ajuster les tracés de Nyquist des échantillons.

R1 (ohm)	R2 (ohm)	C (F)	
sans Pani	1 e3	100	0.1e-6
Avec Pani	35,32.e3	154,2	0,141 8e-3

Une nette amélioration des deux résistances (de transfert de charge et de la solution) est constatée pour l'échantillon revêtu par rapport à l'échantillon non revêtu.

En ce qui concerne l'effet capacitif une réduction importante est constatée pour l'échantillon revêtu.

Conclusion

Conclusion générale

Les polymères conducteurs constituent aujourd'hui un domaine de recherche et d'innovation important au sein des nouvelles technologies. Ils sont utilisés à grande échelle dans de nombreuses applications pouvant être très variée. Pour les rendre encore plus attractifs dans leurs domaines d'utilisation, il est nécessaire de trouver des moyens permettant d'améliorer leurs propriétés électriques à long terme.

Cette étude apporte une contribution à la synthèse chimique et électrochimique de la polyaniline, un dopage chimique est réalisé par introduction du cobalt à différentes concentrations. Une poudre dopée a été récupérée et caractérisée par différentes méthodes : spectroscopie infrarouge, spectroscopie UV-visible et la diffraction RX.

La spectroscopie UV-vis et FTIR montrent que la structure des chaînes dorsales de PANI-Co évolue très peu par rapport à celui de PANI. La spectroscopie d'absorption UV-visible nous a permis de mettre en évidence l'effet du dopage sur les propriétés optiques des matériaux.

La spectroscopie IR nous a permis d'estimer la nature de la liaison polyaniline-métal par déplacement de certaines bandes de la polyaniline et apparition de nouvelles bandes de faibles intensités.

Les diffractogrammes DRX de PANI et PANI-Co montrent que le Co^{2+} a un effet sur la cristallinité de PANI mais la faible concentration de dopant dans la polymérisation in situ de la P ne favorise pas la formation des nanoparticules de Co.

L'étude électrochimique a pour but d'utiliser l'électrodéposition pour l'élaboration de la polyaniline déposée sur un acier afin d'augmenter la résistance mécanique et chimique.

Les résultats ont montré que :

Le revêtement de la PANI électro déposés sur l'acier montre bien que le dépôt est très dur par rapport à la partie nue du substrat.

D'après le test de corrosion le dépôt PANI présente une meilleure résistance à la corrosion par rapport à l'acier.

L'électrodéposition est une technique prometteuse pour produire des revêtements de très efficace dans la lutte contre l'usure et la corrosion.

Le revêtement à base de polyaniline contribue dans la protection de l'alliage métallique en donnant un comportement résistif à la corrosion.

Référence :

- [1] G. Champetier, C. Sadron «Macromolécules», Encyclopédie universalis, Paris, 1985, pp : 130.
- [2] Meriantiphaine. 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 de l'Université du Maine Spécialité : Chimie et Physico-chimie des Polymères.(2009).
- [3] M. Fontanille et Y. Gnanou « Chimie Physico-chimie des Polymères » Dunod, Paris, 2002, pp : 586.
- [4] O. Belaidi « Etude d'un réseau de polymères à base d'Ethyl Hexyl Acrylate (EHA) et de Tri Propylene Glycol Diacrylate (TPGDA) : Cinétique de gonflement dans des solvants isotropes – Diagrammes de phases expérimentaux », mémoire de magister, Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen, Algérie (2007).
- [5] O, H. Annad, « Synthèse et caractérisation d'un polymère fonctionnel (semiconducteur) », mémoire de master, Université Mohamed khider - Biskra, Algérie (2019).
- [6] N. Nemiche «Synthèse et caractérisation de copolymères séquencés à séquences hydrophiles de poly (1,3-dioxolane), de poly (éthylène glycol) et de poly (N-vinylpyrrolidone)», mémoire de magister, Université Ahmed Ben Bella - Oran, Algérie (2013).
- [7] D. A. Tomalia, H. Bake, J. Dewald, J. Kallos, G. Martin, S. Roeck, J. Ryder, P. Smith «A New Class of Polymers: Starburst-Dendritic Macromolecules», Article, Polymer Journal,P 17-117 (1985).
- [8] S. Adkins, M. Burmeister, "Analytical Biochemistry", Article, vol 240, P 17-234, (1996).
- [9] S. Hamel «Elaboration et caractérisation de pastilles de polymères acryliques réticulés obtenus par photo-polymérisation UV-Application à la rétention de molécules de faible poids moléculaire », mémoire de master, Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen, Algérie (2016)
- [10] Gower MD, Shanks RA, The effect of varied monomer composition on adhesive Performance and peeling master curves for acrylic pressure sensitive adhesives, J Appl Polym Sci, Vol 93, P 2909-2917, (2004).
- [11] : G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, Atti Accad. Naz. Lincei Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend. 25 (1958) 12.
- [12] : M. Hatano, S. Kambara, S. Okamoto, Paramagnetic and electric properties of polyacetylene, J. Polym. Sci. 51 (1961) 26–29.
- [13] : S. Maiti, Recent trends in conducting polymers: Problems and promises, Ind. J. Chem., 33A (1994) 524–539.

- [14] : DAIKH Samia. Synthèse, caractérisation et fonctionnalisation de matériaux hybrides conducteurs à base de l'aniline et l'aniline substituée avec des oxydes métalliques. Thèse de Doctorat. Université MS de Mascara, 2019.
- [15] : J.C. Dubois, P. Michel, Polymères conducteurs, Techniques de l'ingénieur, Traité d'électronique, E1860, (1993) 1.
- [16] : Clery, D., Science 1994, 263,1700.
- [17] : C.Querner, « Synthèse et inorganiques à base d'architectures –conjuguées et de nanocristaux de semi-conducteurs II-VI », thèse de doctorat, Université du Joseph Fourier 2005,p: 18.
- [18] S. Etienne et L. David, Introduction à la physique des polymers, Paris, 2002.
- [19] : O. Stéphane, J.C. Vial, T Ouisse, LSP Grenoble ; (2002).
- [10] : Voisin, P. Lithographie de nouvelle génération par nanoimpression assistée par UV : étude et développement de matériaux et procédés pour l'application microélectronique. Thèse de l'Université Joseph Fourier de Grenoble, France 2007.
- [21] : Hernandez, R. ; Diaz, A. F. ; Waltman, R. ; Bargon, J. Surface characteristics of thin films prepared by plasma and electrochemical polymerizations. Journal of Physical Chemistry 1984, 88, 3333-3337.
- [22] : Y .Ito, H.Shirakawa, S.iked, J.Polym.Sci, 13(1975),1943.
- [23] : T. Yamamoto, K.Saneshika, A.Yamamoto.Bull.Chem.Soc.Jap, 56(1983), 1497-1502.
- [24] :J. H. Edwads, et al, Tolmacheva, Anal. Chem, 56(1996) ,1000.
- [25] :A. A.Syed, M.K. Dinesan, Review, Talanta 38(8) (1991), 815.
- [26] :M. Zhou, J.Heinze, J.Phy.Chem, B, 103(1999), 8443.
- [27] : B. Ballarin, R. Seeber, D. Tonelli, D. Andreani, P. Costa Bizzarri, C. Della Casa, E.Salatelli, Synth. Met., 88(1997).
- [28] : Su, W. P. ; Schrieffer, J. R. ; Heeger, A. J. Soliton excitations in polyacetylene. Physical Review B 1980, 22, 2099-2111.
- [29] : S.MADANI, “ Etude comparative de polymères conducteurssynthétisés par voie chimique et électrochimique”, Mémoire De mastere,Sétif: Université Ferhat Abbas Sétif, 2005, PP .
- [30] :S.MADANI, “ Etude comparative de polymères conducteurssynthétisés par voie chimique et électrochimique”, Mémoire De mastere,Sétif: Université Ferhat Abbas Sétif, 2005, PP

- [31] : Yu. L.T, Borredon. M.S, Jozefowicz. M, Belorgey. G, Buvet. R, J.Polym.Sci; 1987, vol. 10 p. 2931
- [32] : Aniline. European Union Risk Assessment Report. Vol. 50. European Chemical Bureau ; 2004 (<http://ecb.jrc.it>).
- [33] : Aniline. Fiche de données de sécurité, avril 2006. MerckSchuchardt.
- [34] : G. RAMYA, C. RENUGADEVI, CHEPURI R.K. RAO, D.C. TRIVEDI, "Investigations on Pyridine-3-Sulphonic Acid Doped Polyaniline and Polypyrrole: Metalloading Through Dopant Molecules", reactive and functional polymers, Vol.68,2008, pp 701–709.
- [35] : K. Lee, S. Cho, S.H.Park, A.J. Heeger, C.W. Lee, S.H.Lee., Metallic Transport in polyaniline, Nature, 441, (2006) 65.
- [36] : P. Rannou, Poly (aniline): Synthèse, mise en œuvre ET vieillissement, Thèse de L'Université Joseph Fourier-Grenoble I, chapitre I, (1998) p 26.
- [37] : M. Nazef, Mémoire de magister, Université de Boumerdès (2005), 70 Pages.
- [38] : Nicolas-Debarnot, D. and Poncin-Epaillard, F., "Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors", Analytica Chimica Acta, V.475, (2003), 1-15.
- [39] : Jimmy Bouchard, mémoire de maître ès sciences, l'Université Laval, Canada, (2000).
- [40] : J.P. Bonnet, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble I, Chapitre II, (2004) p40.
- [41] : G. D'Aprano, Étude des effets électroniques et stériques dans les dérivés alkyle et alkyloxy de la polyaniline, Thèse de doctorat, Université de Montréal, 1994.
- [42] : A. J. Epstein, J. M. Ginder, F. Zuo, R. Bigelow, H. S. Woo, D. B. Tanner, A. F. Richter, W. S. Huang, A.G.MacDiarmid, Synth. Met., 1987, 18, 303.
- [43] : A.G. MacDiarmid, Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 40, 2581
- [44] : N. Harfouche « Electrodeposition de revêtements composites à base de polyaniline pour des applications de batterie lithium-ion et de protection contre la corrosion », thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas - Sétif, Algérie (2016).
- [45]: X.X. Zhang, J.P. Sadighi, T.W. Mackewitz, S.L. Buchwald, Efficient Synthesis of Well Defined, High Molecular Weight, and Processible Polyanilines under Mild Conditions via Palladium-Catalyzed Amination, J. Am. Chem. Soc., 122, (2000)7606.
- [46]: H. NAARMANN, " Conducting Polymers ", In: D.E. HUDGIN, "Handbook of Polymer Synthesis ", 2ème édition, New York: Marcel Dekker, 2005, pp 731-773.

- [47] : W.J. Dressick, C.S. Dulcey, J.H. Georger, G.S. Calabrese, J.M. Calvert, Covalent binding of Pd catalysts to ligating self- assembled monolayer films for selective electroless metal deposition, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 210-220.
- [48] : N. V. Bhat, D. T. Seshadri, S. Radhakrishnan, *Textile Research Journal*, (2004).
- [49] : M. Hasik, E. Wenda, A. Bernasik, K. Kowalski, J.W. Sobczak, E. Sobczak, E. Bielanska, Poly (o-toluidine) as the matrix for incorporation of palladium species from PdCl₂ aqueous solutions, *Polymer* 44(2003) 7809–7819.
- [50] : Hubert Pages, thèse de doctorat, université de TOURS (2001).J.P. Bonnet, Synthèse et mise en œuvre de polyaniline conductrice à stabilité thermique améliorée, Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I, Chapitre II, (2004) p40.
- [51] : O.P. Dimitriev, Doping of polyaniline by transition-metal salts, *Macromolecules* 37 (2004) 3388–3395.
- [52] : A.Q. Zhang, C.Q. Cui, J.Y. Lee, and F.C. Loh, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1098.
- [53] : M. Higuchi, D. Imoda, and T. Hirao, Redox Behavior of Polyaniline–Transition Metal Complexes in Solution, *Macromolecules* 29(1996) 8277–8279.
- [54]: W. Dhaoui, M. Hasik, D. Djurado, A. Bernasik, A. Pron, Redox behaviour of polyaniline-palladium catalytic system in the presence of formic acid, *Synth. Met.* 160 (2010) 2546–2551.
- [55]: A. Drelinkiewicz, M. Hasik, S. Quillard, C. Paluszkiwicz, Infrared and Raman studies of palladium—nitrogen-containing polymers interactions, *Journal of molecular structure* 511-512 (1999) 205–215 .
- [56]: A. I. Belloul, K. Aougbi « élaboration et caractérisation de polyaniline (pani) dopé sur des couches minces de carbure de silicium amorphe » Mémoire de master, université Mohamed bougera-Boumerdès, Algérie (2016).
- [57] : P. Rapta, A. Vargovâ, J. Polovkovâ, A. Gatial, L. Omelka, P. Majzlik, M. Breza, *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94, 1457.
- [58]: Noureddine El Kamchi, thèse de doctorat, Université Lille1 science et technologie, Juin 2012.
- [59]: Tiphaine MERIAN, these de doctorat, université de Maine,Mai 2009.
- [60]: Gizdavic-Nikolaidis, M. and Bowmaker, G.A., Iodine vapour doped polyaniline. *Polymer*, 2008. 49 (13-14): p. 3070-3075.
- [61] : Geniès.E.M ; A. Boyle ; M. Lapkowski; C. Tsintavis, *Synthetic Metals*, 1990, 36, 139.
- [62] : C. D. Dimitrakopoulos, D. J. Mascaró, *Organic thin-film transistors : A review of recent advances*, *IBM Journal of Research and Development*, 45 (2001).

- [63]: I. Negadi, I. Alikadi « Synthèse et applications de nanofibres de polyaniline », mémoire de master, université Belhadj Bouchaib - Ain Témouchent, Algérie (2017).
- [64]: Zotti, G., Cattarin, S., and Comisso, N., Cyclic potential sweep electropolymerization of aniline: The role of anions in the polymerization mechanism. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1988. 239, p. 387-396.
- [65]: Breitenbach, M. and Heckner, K.-H., Elektrochemische Untersuchungen der Bildungseigenschaften von polyanilinfilmen auf Platin- und Kohlelektroden. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1973, 43, p. 267-286.
- [66]: F. Guan, « Fabrication of patterned polyaniline microstructure through microcontact printing and electrochemistry » *Applied Surface Science*, 230 (2004).
- [67]: Alan G. MacDiarmid, "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 2001. 40 (14): p. 2581-2590.
- [68]: G. Alan. M. Diarmid, « Synthetic Metals » A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 40 (2001).
- [69]: N. Harfouche « Electrodeposition de revêtements composites à base de polyaniline pour des applications de batterie lithium-ion et de protection contre la corrosion », thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas - Sétif, Algérie (2016).
- [70]: Wessling, B. (1998). Dispersion as the link between basic research and commercial Applications of conductive polymers (polyaniline). *Synthetic Metals*, 93(2), 143-154.
- [71]: Cho, M. S., Park, S. Y., Hwang, J. Y., & Choi, H. J. (2004). Synthesis and electrical properties of polymer composites with polyaniline nanoparticles. *Materials Science and Engineering : C*, 24(1-2), 15-18.
- [72]: Martins, S. (2007). Tetra (aniline) ET poly (aniline) dopés par des acides nalcane sulfoniques: structures et propriétés électroniques (Thèse de Doctorat, Chair Of Polymer Chemistry and Technology).
- [73]: G. Newman, *Phys. Status Solidi b*. Vol. 105 (1981) 605-612.
- [74]: M. Nadal, M. Schuhmacher, J. Domingo, Vol. 321, pp.59-69, (2004).
- [75]: S. Cobo, J. Heidkamp, P.-A. Jacques, J. Fize, V. Fourmond, L. Guetaz, B. Jusselme, R. Salazar, V. Ivanova, H. Dau, S. Palacin, M. Fontecave, V. Artero, A Janus cobalt-based catalytic material for electro-splitting of water, *Nature Materials* 11 (2012) 802.
- [76]: G. Brandt, *Dissertatio de Semi-Metallis*, *Acta literaria et scientiarum Sueciae*, vol. IV, 1735, p. 1-12. Uppsala, 1742.
- [77]: LO. Simon, Harbak H, bennek cobalt metabolism and toxicology-abrief update 2012
- [78]: Brügel. W. *An Introduction to Infrared Spectroscopy*. Methuen & Co. Ltd., 1962.

- [79]: Brown.J.M. Molecular Spectroscopy. Oxford University Press, 1998.
- [80]: « Analyse Spectrochimique », Encyclopédie Universalis, Corpus 17, 25.
- [81]: Guinier, André. X-ray crystallographic technology. Hilger and Watts, 1952.
- [82]: Blundell, T. L., & Patel, S. High-throughput X-ray crystallography for drug discovery. Current opinion in pharmacology, 2004, vol. 4, no 5, p. 490-496.
- [83] : N. Kobayashi, H. Lam, W.A. Nevin, P. Janda, C.C. Leznoff, T. Koyama, A. Monden, H. Shirai, Journal of the American Chemical Society 116 (1994) 879.
- [84] : S.K. Dhawan, N. Singh, D. Rodrigues, Science and Technology of Advanced Materials 4 (2003) 105.
- [85] : Hasik, M., Kurkowska, I., & Bernasik, A. (2006). Polyaniline incorporating cobalt ions from CoCl_2 solutions. Reactive and Functional Polymers, 66(12), 1703–1710..2006.07.004.
- [86 A.G. Darwish¹, A.M. Ghoneim¹, M.Y. Hassaan², O.S. Shehata³, G. M. Turkey¹.
“Synthesis and Characterization of Polyaniline/ Mn_3O_4 /Reduced Graphene Oxide Nanocomposite”
- [87]: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.04.031>.
- [88]: DOI:10.1016/j.reactfunctpolym.2006.07.004.