

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de blida 1
Faculté des science département de chimie



Mémoire de fin cycle d'étude master en chimie

Option : chimie appliquée

Intitulée :

Synthèse et caractérisation des nanocomposites par polymérisation in-situ d'aniline en présence de WO_3 et déchets d'encre calciné.

Réaliser par : Koudri Mohamed Adlane.

Soutenu publiquement le : 09 juillet 2023 ; devant le jury composé de :

Jury	Nom et prénom	Grade	Organisme
Président	Y. BAL	Prof	USDB
Examineur	A.OURADI	MCA	USDB
Encadreur	S. HAMMANI	MCA	USDB

2022/2023

Dédicaces

Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut, tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect et la reconnaissance aussi, c'est tout simplement que je dédie ce mémoire à..

Mes très chers parents, tout mon respect et affection en témoignage de leur soutien, sacrifice, patience, ainsi que pour leurs conseils et orientations dans ma vie.

*Ma douce **maman MALIKA** mon chère **papa SMAIN** Pour les sacrifices que vous avez consentis pour mon instruction et mon bien être.*

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous m'a porté depuis mon enfance et j'espère que ta bénédiction m'accompagne toujours. Que ce modeste travail soit L'exaucement de tes vœux tant formulés, le fruit de tes innombrables sacrifices, bien que je ne vous acquitterais jamais assez.

Mes chère frères, Fayçal mon petit frère, mustapha mon grand frère, L'amour dans La famille quelle belle richesse, c'est un trésor à partager sans cesse. Chaque jour devrait comprendre de sa tendresse, des paroles douces qui coulent sans cesse.

Ma tante safia, merci d'avoir était très proche de moi et de nous accompagner depuis notre enfance.

Remerciement

Au terme de ce travail, je tiens à remercier en premier lieu le bon Dieu de m'avoir guidée et donnée la patience, la santé et surtout beaucoup de courage et de volonté pour accomplir mon stage et achever ce modeste travail pour enfin pouvoir le mettre entre vos mains.

« Quiconque ne remercie pas les gens, ne remercie pas Dieu »

*Il est agréable au moment de présenter ce travail d'adresser mes remerciements à monsieur **S.hammani** mon professeur avant qu'il soit mon encadreur est qui a bien voulu dirigé ce travail, pour tous ses conseils, ses encouragements.*

*Je désire remercier aussi **Mme.S.GUERZIZ** pour son aide c'est suggestions et son point de vu .*

*Je voudrais exprimer ma reconnaissance **aux enseignant** que j'ai côtoyer pendant tout mon parcours universitaire.*

Aux ingénieures de laboratoire de la faculté des sciences de l'université de blida 1, merci pour votre disponibilité.

*Mes amis de parcours **ilyes, nabil, hassene, abdelilah** qui était plus que des camarade.*

*J'exprime mes remerciements et mes gratitudes au **membre de jury** pour avoir accepté d'examiner et de juger et prendre part dans l'évaluation de ce modeste travail.*

Résumé :

L'utilisation des mélanges polymères/ nanoparticules dans ces dernières années sont en évolution continue pour la production de nouveau matériaux à haute performance et à forte valeur ajoutée. La polyaniline et le trioxyde de tungstène sont des semi-conducteurs très utilisés dans le domaine électronique et autres. L'objectif de ce travail est l'étude de l'effet des nanoparticules WO_3 et du déchet d'encre calcinée (DEC) sur les propriétés photocatalytiques et électriques du polyaniline. Pour la préparation des nano composites, nous avons procédé à la polymérisation in-situ du monomère aniline en présence de 7% WO_3 et DEC comme aditifs.

Les nano composites obtenu ont été caractériser par FTIR, XRF, UV-visible, MEB, conductimétrie et photocatalytiques. L'analyse microscopique a révélé que les deux charges forment des agrégats de différentes tailles dispersés sous forme hétérogène dans le polymère. La caractérisation par XRF montre que le WO_3 et mieux disperser dans le polymère avec un taux de 75% par rapport au DEC avec un taux de 66%, aussi l'EDS nous a révélé que les particules du WO_3 ont été encapsule par celle du DEC, la conductimétrie nous a démontré que l'ajout de nanocharges au polymère fait diminuer sa conductimétrie, pour la photocatalyse on a eu une activité avec le wo_3 contrairement au DEC et leur mélange.

Mot clés : pani , polymères ,DEC, WO_3 , nanocomposite ,photocatalyse

ملخص :

ان استخدام مخاليط البوليمر / الجسيمات النانوية في السنوات الأخيرة في تطور مستمر لإنتاج مواد جديدة عالية الأداء وذات قيمة مضافة عالية. يستخدم البوليانيلين وثالث أكسيد التنغستن على نطاق واسع في أشباه الموصلات في الإلكترونيات وغيرها. الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير جزيئات ثالث أكسيد التنغستن النانوية ونفايات الحبر المكلس نفايات الحبر المكلس على الخواص التحفيزية والكهربائية للبولي أنيلين. لتحضير المركبات النانوية ، أجرينا البلمرة للمونومير الأنيلين في وجود 7% ثالث أكسيد التنغستن و نفايات الحبر المكلس كمضافات

تم تمييز المركبات النانوية التي تم الحصول عليها من خلال التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه ، والتحليل الطيفي للأشعة السينية ، والتحليل الطيفي المرئي فوق البنفسجي ، والفحص المجهر الإلكتروني ، وقياس الموصلية ، والتحليل المجهر كشاف أن الحشوتين تشكلان مجاميع بأحجام مختلفة تتشنت تحت شكل غير متجانس في البوليمر ، والتوصيف بواسطة يوضح مطياف الأشعة السينية أن ثلاثي أكسيد التنجستن يتشنت بشكل أفضل في البوليمر بمعدل 75 ٪ مقارنة بنفايات الحبر المكس بمعدل 66 ٪ ، كما كشف التحليل الطيفي لجامعة قطر عند تشنت الطاقة لنا أن جزيئات ثالث أكسيد التنجستن مغلقة من خلال نفايات الحبر المكس ، أظهر لنا قياس الموصلية أن إضافة حشوات نانوية إلى البوليمر تقلل من قياس الموصلية ، أظهر لنا قياس الموصلية أن إضافة حشوات نانوية إلى البوليمر تقلل من قياس الموصلية ، بالنسبة للتحفيز الضوئي كان لدينا نشاط مع ثالث أكسيد التنجستن على عكس نفايات الحبر المكس وخليطها .

Abstract :

The use of polymer / nanoparticle mixtures in recent years has been in continuous evolution for the production of new high performance and high added value materials. Polyaniline and tungsten trioxide are widely used semiconductors in electronics and others. The objective of this work is to study the effect of WO₃ nanoparticles and waste calcined ink (DEC) on the photocatalytic and electrical properties of poly-aniline. For the preparation of the nanocomposites, we carried out the in-situ polymerization of the aniline monomer in the presence of 7% WO₃ and DEC as additives.

The obtained nanocomposites were characterized by FTIR, XRF, UV-visible, SEM, conductimetry and photocatalytics. Microscopic analysis revealed that the two fillers form aggregates of different sizes dispersed in heterogeneous form in the polymer. The characterization by XRF shows that the WO₃ and better disperse in the polymer with a rate of 75% compared to the DEC with a rate of 66%, also the EDS revealed to us that the particles of WO₃ were encapsulated by that of DEC , conductimetry has shown us that the addition of nanofillers to the polymer reduces this conductimetry, for photocatalysis we had an activity with wo₃ unlike DEC and their mixture.

Table de matière

INTRODUCTION GENERALE.....	1
Références bibliographiques :	3
Chapitre I : synthèse bibliographique :.....	4
I.1. Pourquoi la polyaniline ?	4
I.2 définitions et avantage des polymères conducteurs :.....	4
I.3.Différentes types des polymères conducteurs :	5
I.4.Dopage des polymères :	6
I.5.Méthode de Dopage des polymères :	7
I.5.1. dopage chimique :	7
I.6. La polyaniline :	8
I.6.1 Synthèse de la Polyaniline :.....	9
I.6.2 Voies de synthèse de Pani :.....	10
I.6.3 Dispersions colloïdales de polyaniline en milieu aqueux :	11
I.6.4 Dopage de Pani :	12
I.6.5 Les propriétés physico-chimique de la poly(aniline) :	13
I.7 Applications de la polyaniline :.....	14
I.7.1 Capteurs/Détecteurs chimiques : transduction en signal électrique ou optique :	14
I.9 Les oxydes de tungstène :.....	16
I.9.1 Généralités et définition	16
I.9.2 Structure :.....	17
I.9.3 Propriétés physiques :	20
I.9.4 Propriétés optiques et électriques :	21
I.10. Déchet d'encre calcinée :	23
I.10.1 Historique :	23
I.10.2 Définition de l'encre :	23
I.10.3 Les types oxydes de fer :.....	24
I.10.3.1 Oxyde ferreux ou la wüstite FeO :	25
I.10.3.2 Oxyde magnétique Fe₃O₄ :.....	25
I.10.3.3 Oxyde ferrique Fe₂O₃ :.....	25
I.10.4 Semi-conducteur et absorption optique des oxyde de fer :	26
I.10.5 Caractérisation de déchet de l'encre par spectroscopie par fluorescence des rayons X :.....	27
I.11. Photocatalyse	29
I.11.1 Définition	29
I.11.2 Principe	29

Références bibliographiques :	32
Chapitre II: PARTIS EXPÉRIMENTALE	39
Introduction :	39
II.1 Les produits utilisés :	39
II.2 Synthèse de la polyaniline :	41
II.3. Protocole de dopage du polyaniline :	41
II.3.1.dopage avec les nanocharge :	41
II.4. Préparation de film (polymère/nanocharge) est l'appliquée sur une pastille de PVC :	44
II.5 Test photo catalytique :	45
II.6. Méthode d'analyse et caractérisation	46
II.6.1 Fluorescence des rayons X :	46
II.6.2. Principe de fonctionnement du MEB :	47
II.6.3. caractérisation des semi- conducteurs (Méthode de quatre pointes).....	49
II.7...Mesure V/I sur une couche mince d'épaisseur e et de résistivité ρ :	50
II.8 La spectrophotométrie UV-Visible.....	50
II.8.1 Principe de la spectrophotométrie UV-visible	50
II.9. Spectroscopie Infra Rouge a Transformée de Fourier (IRTF) :	51
Reference bibliographique.....	53
Chapitre III :	54
III.1. Spectroscopie Infra Rouge a Transformée de Fourier (IRTF) :	54
III.2. Évolution de la morphologie par MEB :	55
III.3. La spectrophotométrie UV-Visible :	62
III.4. Analyse des résultats XRF :	65
III.5. Caractérisation électrique des nanocomposites (Méthode de quatre pointes).	67
III.6. Test photo catalytique :	69
Conclusion générale :	72
Reference bibliographique :	73

ABRÉVIATIONS

(PANI) polyaniline .

(DEC) déchet d'encre calciner

(WO₃) trioxyde de tungstène

(Fe₂O₃) l'oxyde ferrique.

(Fe₃O₄) l'oxyde ferro- ferrique.

(Fe-O) l'oxyde ferreux.

(APS) perosulfate damoniumme

(PANI-EB) l'éméraldine base

(PANI-ES) sels emeraldine

(FET) transistor à effet de champ

(OLED) les diodes électroluminescentes organiques

(FET) transistors à effet de champ

(MFC) Anode de pile à combustible microbienne

(BRGM) Bureau de Recherches Géologiques et Minières

(ReO₃) l'oxyde de rhénium

(BC) bande de conduction

(BV) bande valence

(XRF) Fluorescence des rayons X

(MEB) microscopie électronique à balayage

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : représente les familles de polymères conjugués et leurs structures chimiques.

Figure I-2 : Processus du dopage chimique réversible.

Figure I.3 : Formule générale de la polyaniline.

Figure I.4: Etats d'oxydation de la polyaniline caractérisés par la fraction des unités répétitives oxydées et réduites: (a) Leucoéméraldine base; (b) Eméraldine base; (c) Pernigraniline base.

Figure I.5 : Mécanisme de polymérisation de la polyaniline

Figure I.6 : L'oxydation de l'aniline avec le peroxydisulfate d'ammonium en milieu acide donne la forme éméraldine de la PANI. La pernigraniline protonée est un intermédiaire, l'acide sulfurique et le sulfate d'ammonium sont les sous-produits.

Figure I.7 : Dopage acide de l'éméraldine base (EB) et dopage oxydative de la leucoéméraldine (A- désigne un anion)

Figure I.8 : Dopage acide de l'éméraldine base selon les références.

Figure I.9 : Représentation de la structure WO₃. a) Structure cubique idéale b) Octaèdre de WO₆

Figure I-10: Diagramme d'orbitales moléculaires de WO₃.

Figure I-11: Représentation schématique des différentes phases de WO₃. Les sphères grises et rouges correspondent, respectivement, aux atomes de tungstène et d'oxygène

Figure I.12: Représentation schématique des niveaux électroniques dans WO₃.

Figure I.13 : Schéma illustrant les bandes de conduction (BC) et de valence (BV) à l'état neutre et coloré de l'oxyde de tungstène

Figure I.14 : Diagramme de phases du Fer et de ses oxydes .

Figure I.15: Les compositions de déchet de l'encre récupérée et calcinée.

Figure I.16 : Schéma simplifié d'une décomposition photochimique d'un colorant par le photocatalyseur PANI/WO₃

Figure II.1 : la représentation des dispersions des charges dans le milieu (A) milieu eau déminéraliser sans charge (B) (WO₃ et DEC) pour (2M / 1M) (C) WO₃ (D) (WO₃ et DEC) pour (1M / 2M) (E) DEC.

Figure II.2: représente la sédimentation des produits (1) 0 h (2) environ 4h (3) après 24h.

Figure II.3: procéder a rinçage sous vide ..

Figure II.4 : (a) les poudre mis a sécher (b) la poudre une fois sécher .

Figure II.5 : le dépôt du film sur une pastiez de PVC.

Figure II 6 : les étapes réaliser au cour de la photocatalyse (a) l'absorbance dans le noir (b) l'exposition a la lumière (c) les échantillons pris au cours du temp.

Figure II.7 : schéma de composition et de fonctionnement d'un tube à rx asma khalid and all, 2011

Figure II.8: L'analyseur XRF (Fluorescence X) portable X-200

Figure II.9 : Coupe d'une colonne Jeol 35CF (document CMTTC) et schéma de principe du microscope électronique à balayage.

Figure II.10: microscope électronique à balayage quanta 650.

Figure II.11: Principe de la détermination de la résistivité électrique par la méthode de quatre pointes.

Figure II.12: le procédé utiliser pour la mesure

Figure II.13: Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau

Figure II.14: les principaux éléments d'un spectromètre IRTF

Figure III.1 : les spectres IR pour les échantillons

Figure III.2 : Images MEB de la morphologie de pani / WO₃

Figure III.3 : Images MEB de la morphologie de pani / DEC

Figure III.4 : Images MEB et EDS de la morphologie de pani / [WO₃/DEC (1M/2M)]

Figure III.5: Images MEB et EDS de la morphologie de pani / [WO₃/DEC (2M/1M)]

Figure III.6 : Synthèse conventionnelle de la polyaniline et sa morphologie

Figure III.7 : Images MEB de la morphologie de la polyaniline selon le temps de polymérisation chimique

Figure III.8 : Spectre UV-visible du Pani pur et des nancomposites (Pani/DEC, Pani/WO₃, Pani/1WO₃/2DEC et Pani/2WO₃/1DEC et le calcul de l'énergie de la bande interdite

Figure III 9: Graphique de l'intensité d'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour le WO₃/PANI sous lumière visible

Figure III 10 : Graphique de l'intensité d'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour le PANI / (WO₃/DEC (1M/2M)) sous lumière visible

Figure III 11 : Graphique de l'intensité d'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour le PANI/DEC sous lumière visible.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Applications principales de la polyaniline et propriétés spécifiques associées.

Tableau I.2 : Température de fusion des accepteurs de liaisons hydrogène (HBA) , donneurs de liaisons hydrogène(HBD)et des DES qui en résultent, d'après Smith et al

Tableau I.3 : Tableau résumant les différents types de DES avec les formules générales et exemples

Tableau I.4 : les différentes phases cristallographiques du trioxyde de tungstène et leur domaine de température

Tableau I.5: Principales propriétés physiques de WO₃.

Tableau I.6 : Les compositions de déchet de l'encre déterminée par fluorescence des rayons X.

Tableau I.7 : Les différents éléments chimiques majoritaires qui composent le déchet d'encre (PN récupérée) avant et après la calcination.

Tableau II.1 : les caractéristique physico-chimique des produits utiliser

Tableaux III.1 : des valeur énergies de gap des différent échantillons

Tableau III.2 : Résultats des mesure conductimétries des différent échantillons

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

C'est dernière années, l'importance des polymères dans notre vie quotidienne a considérablement augmenté. On les trouve principalement dans les plastiques, les tissus, les peintures et les pièces de monnaie. Depuis qu'ils ont été investis dans des applications inadaptées en raison de leurs propriétés mécaniques et isolantes, ils ont progressivement remplacé les composites traditionnels et sont désormais de sérieux concurrents des métaux et des semi-conducteurs.

C'est vers la fin des années 1970 que trois scientifiques (Heeger, MacDiarmid et Shirakawa, Prix Nobel de Chimie en 2000), ont découvert qu'un polymère, le polyacétylène, pouvait être rendu conducteur presque comme un métal [1]. Cette majeure découverte marqua le début des "métaux synthétiques" [2-3].

Cette découverte a attiré l'attention de la communauté scientifique et ouvre la voie au développement de matériaux combinant à la fois les propriétés typiques des polymères, telles que la stabilité environnementale et le faible coût de synthèse, avec les propriétés conductrices des métaux. [4-5].

La poly aniline (pani) est un matériau de type polymère conjugué connu depuis 1832 sous le nom de noir d'aniline. Ce polymère a été massivement étudié et utilisé à partir des années 1980, dans le but de mettre au point des polymères électriquement conducteurs, stables et pouvant être mis en œuvre facilement, notamment par voie liquide, afin de former des films ou d'être intégrés dans des composants électroniques.

La poly aniline peut être obtenue aussi bien par voie chimique que par voie électrochimique.

La synthèse de la poly aniline (pani) remonte assez loin en arrière. En effet, Lethby l'obtint pour la première fois par synthèse électrochimique [6]. Ce n'est qu'au début du siècle dernier que Green et Wood Head, reprirent sa synthèse par oxydation de l'aniline avec le persulfate d'ammonium. S'ensuit alors un engouement pour ce polymère conducteur qui aboutira à l'attribution du prix Nobel de chimie en 2000 à MacDiarmid et al [7].

Les oxydes de tungstène, comme tous les oxydes semi-conducteurs, présentent, lorsqu'ils sont utilisés comme capteurs, des variations de résistance électrique suivant l'atmosphère gazeuse dans laquelle ils sont placés. Dans le cas de la détection d'un gaz réducteur, en milieu oxydant, les semi-conducteurs de type n (les porteurs majoritaires sont alors les électrons), tels que les oxydes de tungstène, sont couramment employés. L'adsorption d'un gaz réducteur sur ces oxydes conduit à l'augmentation de leur conductivité. Ce processus nécessite l'ionisation du gaz capté lors de son contact avec l'oxyde impliquant donc une activité catalytique de l'oxyde. Les trioxydes de tungstène, combinent cet aspect de catalyseur avec leurs propriétés de semi-

conducteurs. Ils sont donc très appréciés des industriels et ils sont actuellement utilisés essentiellement sous forme de couches minces. Cependant, dans le domaine particulier de la catalyse hétérogène, les structures cristallographiques particulières que peuvent prendre des objets nanométriques ainsi que le grand rapport surface sur volume peuvent être des atouts majeurs pour une meilleure réponse chimique. De récentes études [8] ont ainsi montré que des oxydes métalliques nanostructures ont de bien meilleures sensibilités comme capteur de gaz comparées aux films minces des mêmes oxydes métalliques.

Les déchets sont tous résidus d'un processus de production, ou de transformation qu'il va être contrôler, recycler...etc. L'intérêt de la gestion des déchets est de limiter les nuisances et les risques liés à leur caractère dangereux. L'encre après son utilisation contient beaucoup de matières organiques et inorganiques, qui posent un point d'interrogation afin de les débarrasser, La récupération de ces déchets permet de donner une deuxième vie, d'une part protéger l'environnement et d'autre part bénéficier économiquement de ce déchet.

L'oxyde de fer a été le sujet de nombreuses études. C'est un matériau de bon marché non toxique et qui a une grande stabilité chimique et mécanique. A l'état naturel, l'oxyde de fer a de nombreux types en l'occurrence l'oxyde ferrique (Fe_2O_3), l'oxyde Ferro-ferrique (Fe_3O_4) et l'oxyde ferreux (Fe-O), ont été utilisées dans bien d'autres domaines (physique-chimie-biologie). Les pigments de l'oxyde de fer sont employés dans les enduits, comme colorants dans la céramique, le verre, les plastiques, le caoutchouc [9].

Ce mémoire comporte trois parties. La première concerne l'état de l'art et le développement des procédés mis en œuvre dans la synthèse de notre polymère dopé, la deuxième partie qui concerne la méthode expérimentale et la troisième sur la discussion des résultats.

le premier chapitre présente un état de l'art de la nature physico-chimique de nos produits (réactif) ainsi que la vision théorique de la méthode expérimentale.

En entameront le deuxième chapitre, ou en mettras en œuvre la méthode expérimentale qui sera détaillés jusqu'à l'obtention de notre polymère.

Et on termine avec le troisième chapitre des résultats et discussions ou on confirme l'obtention et les modifications apportées à notre polymère .

Références bibliographiques :

- [1] The Royal Swedish Academy of Science. The Nobel Prize in Chemistry (2000) : Conductive Polymers, les polymères semi-conducteurs, (Marie Elise Ernould).
- [2] A.J. Heeger, Semiconducting and Metallic Polymers : The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, (2001)2591.
- [3] H. Shirakawa, The Discovery of Polyacetylene Film : The Dawning of an Era of Conducting Polymers (Nobel Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, (2001)2574.
- [4] A. Sakhria, F.X. Perrinb, A. Benabouraa, E. Aragonb, S. Lamouric, *Progress in Organic Coatings* 72, 473– 479 (2011).
- [5] B. N. Grgur and al. *J.Power Source*, 217, 193-198 (2012).
- [6] H. Lethby and J. *Chem. Soc.* 15, 161 (1862).
- [7] A. G. Green, A. E. Woodhead, *J. Chem. Soc., Trans.*, 97, 2388 -2403 (1910).
- [8] Qu, W. ; Wlodarski, W., A thin-film sensing element for ozone, humidity and temperature. *Sensors and Actuators B : Chemical* 2000.
- [9] Bazine. A « Elaboration Par Sol-Gel Et Caractérisation d'oxyde Metallique (Type : A-Fe₂O₃) Aux Propriétés Photocatalytiques ». *Physique, Université Des Frères Mentouri – Constantine*1.2017

Chapitre I : synthèse **bibliographique**

Chapitre I : synthèse bibliographique :

Nous entamerons ce chapitre par une description générale des polymères conducteurs qui sont des matériaux de nature organique appartenant à la famille des polymères spécifiques par leurs conceptions électriques. Nous parlerons de quelques polymères conducteurs existants et une attention particulière sera apportée à la polyaniline. Nous présenterons également un état de l'art concernant leurs applications, leurs propriétés électriques et le principe de conduction, qui sera de même pour le Trioxyde de tungstène et déchet d'encre calciner.

I.1. Pourquoi la polyaniline ?

La polyaniline (pani) est l'un des polymères conducteurs les plus intéressants avec une conductivité contrôlable qui varie entre les conductivités isolante, semi-conductrice et métallique et est facilement synthétisée chimiquement et électro chimiquement., est chimiquement stable, a une forte absorption dans le spectre visible et a une mobilité élevée des porteurs [1], ainsi que ses propriétés physiques sont contrôlées par les Deux états d'oxydation et de protonation. pani peut être utilisée comme une couche protectrice sur un métal contre la corrosion dans des milieux non acide [2]. Une autre application est l'électro activité des films pani. Les films pani ont trois états d'oxydation et leurs réactions redox impliquent l'ajout ou l'élimination de protons. [3]. On note aussi d'autres applications intéressantes de la pani telles que les électrodes organiques pour les supercondensateurs [4], capteurs de gaz [5] et de pH [6], les cellules solaires hybrides [7-8], ainsi de suite.

I.2 définitions et avantage des polymères conducteurs :

Les polymères conducteurs combinent les propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs et même des métaux d'une part et les propriétés mécaniques et la facilité de mise en œuvre des polymères d'autre part. Des efforts considérables ont été déployés pour créer ces matériaux organiques qui peuvent conduire l'électricité. [9-10]. Ils présentent plusieurs avantages par rapport aux matériaux inorganiques conducteurs [11, 12], comme être faciles à usiner pour la fabrication de composants électriques et électroniques et être légers, ce qui facilite grandement leur utilisation.

I.3. Différentes types des polymères conducteurs :

Les polymères conducteurs couvrent les familles des polymères conducteurs ioniques et des polymères conducteurs électroniques [13]. Les premiers sont utilisés comme électrolytes solides [14] ou comme membranes séparatrices dans les piles à combustibles [15]. Leur conductivité provient de la mobilité d'ions dispersés dans une matrice polymère, généralement amorphe. Les polymères conducteurs électroniques sont répartis en deux catégories les polymères conducteurs extrinsèques et intrinsèques [13]. Cependant, le premier ne semble pas très pertinent, ce sont des systèmes composites à base de polymères isolants contenant des charges conductrices (graphite, noir de carbone, poudre métallique, etc.). Valeurs de conductivité à 10 S cm^{-1} . limitées en préservant les propriétés mécaniques du polymère hôte.

Les polymères intrinsèques sont caractérisés par la présence d'un système π -conjugué dans leur chaîne principale. La présence de liaisons simples et doubles alternées, le chevauchement des orbitales, régions où la probabilité de trouver un électron dans le plan de la chaîne est non nulle, conduisent à la formation d'une superorbite dans laquelle la charge électrique et donc la circulation conductrice. dans la chaîne peut être assurée. Mais les polymères seuls ne sont pas nécessaires conducteur. En effet, la conductivité n'interfère que lors de l'introduction de "dérivés", des produits chimiques qui se lient au polymère créant un excès de charge dans la chaîne, assurant ainsi la conductivité électrique entre les chaînes. Les polymères conjugués sont connus depuis longtemps [16], mais n'ont été initialement pleinement étudiés que pour diverses raisons. En effet, ces polymères sont en grande partie insolubles et non transférables sous leur forme non substituée, et les méthodes de synthèse utilisées initialement ont abouti à des matériaux opaques présentant une multitude de défauts. Cela affecte non seulement sa reproductibilité des propriétés physico-chimiques, mais réduit également sa stabilité dans cas.

La grande majorité des polymères conducteurs appartient au groupe dit « polymères -conjugués ». Ils sont classés par familles :

- les systèmes polyéniques, comme le polyacétylène ;
- les systèmes aromatiques, comme le pol(p-phénylène) ;

- les systèmes mixtes aromatiques-vinyléniques, comme le poly(p-phénylène vinylène)
- les systèmes hétérocycliques aromatiques, comme le polythiophène, le polypyrrole, le Polyfurane .

La figure I-1 regroupe quelques familles de polymères conjugués et leurs structures chimiques.

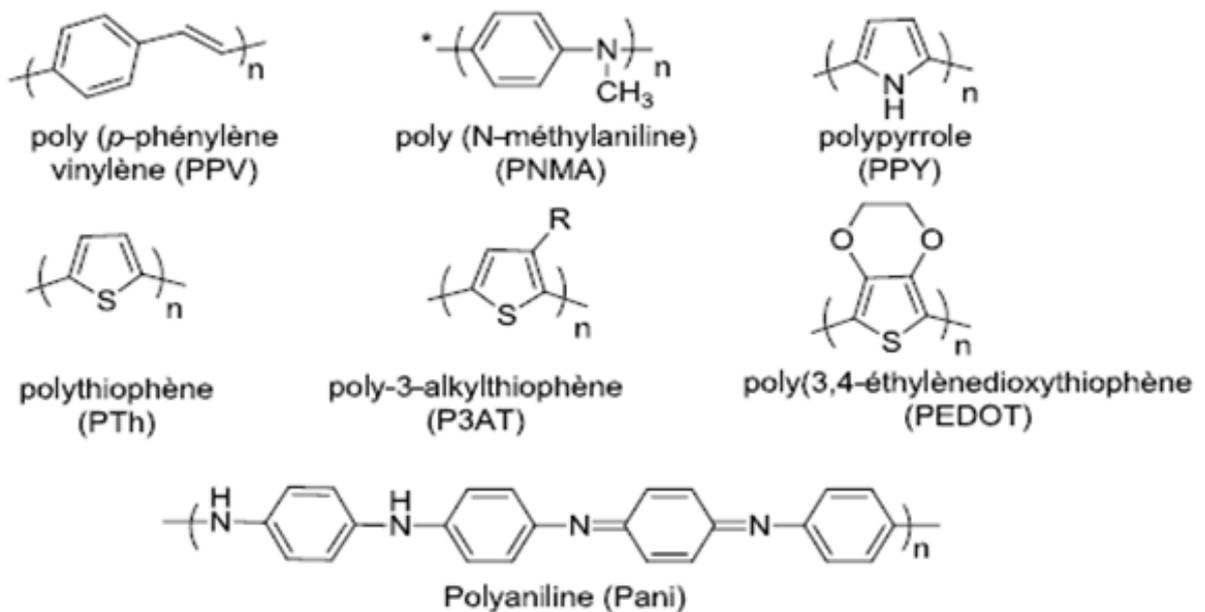


Figure I-1 : représente les familles de polymères conjugués et leurs structures chimiques.

I.4.Dopage des polymères :

Dans les semi-conducteurs à base de silicium, certains atomes de silicium sont remplacés par des ions électroniques en excès (par exemple le phosphore) ou déficients (par exemple le bore), ce qui leur donne le type N ou P. Le dopage des polymères conducteurs est similaire à celui des semi-conducteurs inorganiques et suit des voies complètement différentes. Procédures. Des polymères peuvent être ajoutés en ajoutant des réactifs chimiques qui oxydent (ou réduisent) le système, ce qui provoque le déplacement des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, ce qui rend le système plus conducteur.

I.5.Méthode de Dopage des polymères :

Il existe principalement deux types de dopage : le dopage « p », qui se caractérise par une oxydation, et le dopage « n », qui se caractérise par une réduction. Pour ces deux, il existe quatre principales méthodes de dopage des polymères conducteurs :

Dopage électrochimique, dopage photochimique par injection de charges dans l'interface métal/semi-conducteur, dopage chimique.

Dans ce travail on s'intéresse au dopage chimique.

I.5.1. dopage chimique :

Consiste :

- D'une part, à extraire des électrons de la chaîne polymère (par oxydation) ou à injecter des électrons dans la chaîne polymère (par réduction)
- Et d'autre part, à introduire au voisinage de celle-ci des contre-ions, appelés dopants, de façon à assurer l'électro-neutralité.

Selon la nature chimique du monomère (thiophène, aniline, pyrrole...) et le mode de synthèse choisi, il est possible d'obtenir le polymère directement sous sa forme conductrice (dopée) ou sous sa forme neutre (non dopée).

Contrairement au dopage des semi-conducteurs inorganiques, le dopage chimique est un processus réversible (Figure I-2).

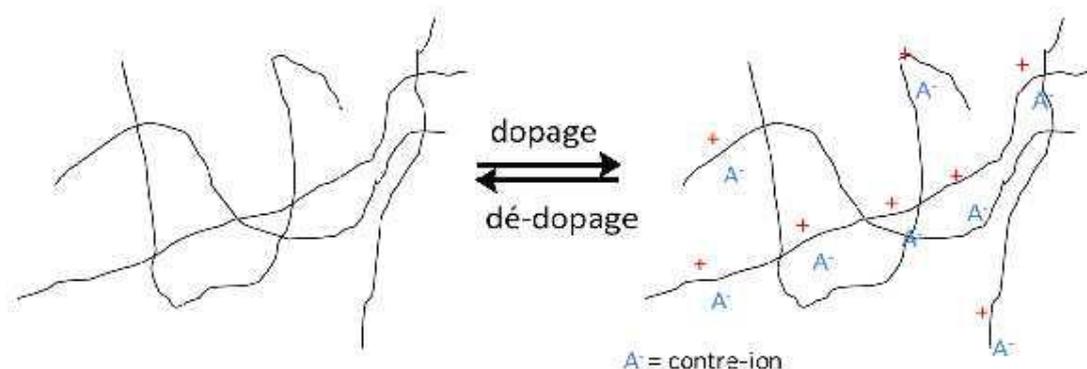


Figure I-2 : représentation schématique et théorique du dopage chimique .

I.6. La polyaniline :

La polyaniline a été particulièrement étudiée pour sa stabilité à l'air et surtout la possibilité de moduler ses propriétés chimiques, électrochimiques et spectrales en la substituant par des groupements divers. Ce produit est constitué d'unités amines ($-NH-$) et imines ($=N-$), elle est le polymère unique contenant un hétéroatome d'azote incorporé entre les anneaux phényles sur la longueur de la chaîne [17] ; elle peut être représentée sous la forme générale suivante [18] :

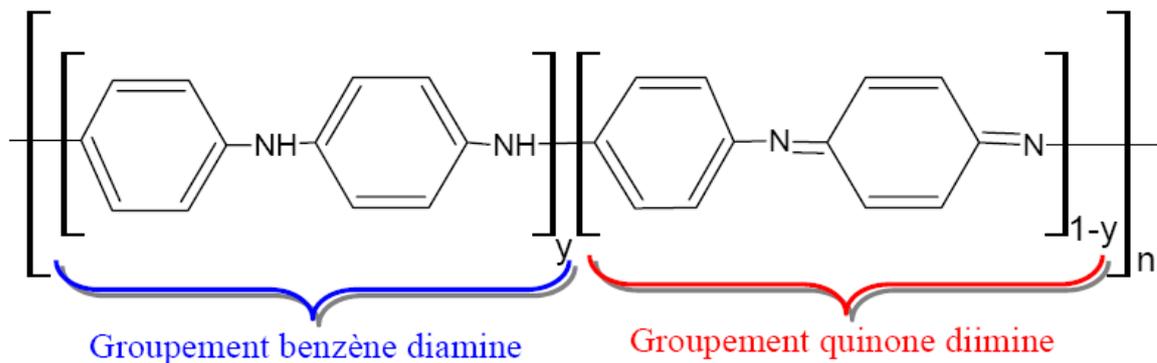


Figure I.3 : Formule générale de la polyaniline [18].

La PANI existe sous différents états d'oxydation selon le degré d'oxydation des atomes d'azote, les trois états principaux sont :

- La Leucoéméraldine $y = 1$: solide blanc composé d'enchaînement de 100% de motifs à l'état réduit de type benzène diamine. Ce solide s'oxyde à l'air.
- L'éméraldine 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 stable de la PANI.
- 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 [19]

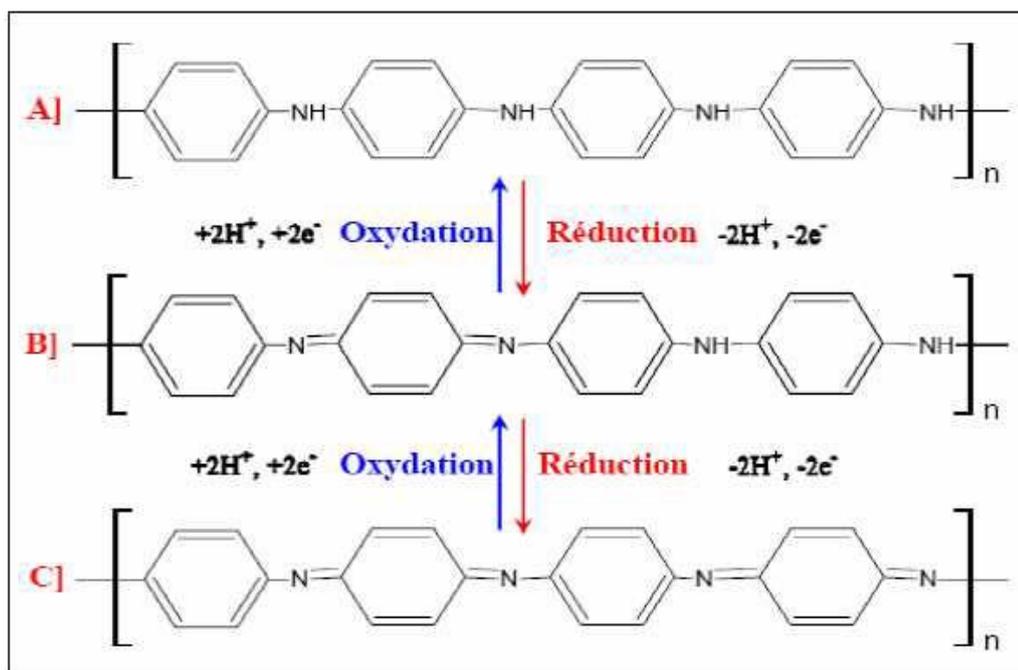


Figure I.4 : Etats d'oxydation de la polyaniline caractérisés par la fraction des unités répétitives oxydées et réduites : (a) Leucoéméraldine base ; (b) Eméraldine base ; (c) Pernigraniline base [49].

I.6.1 Synthèse de la Polyaniline :

La Polyaniline (pani) est principalement synthétisée par polymérisation oxydante par voie chimique, électrochimique [21 ,22] à partir de l'aniline ou par polycondensation [23]. Ce polymère peut être facilement préparé par polymérisation oxydante avec un rendement élevé, et une stabilité thermique [24].

La méthode électrochimique est facile à mettre en oeuvre pour réaliser des films homogènes, de faible épaisseur sur les substrats conducteurs. Mais, elle permet difficilement de contrôler le mode de polymérisation des monomères (aniline) et donc de contrôler la structure et la morphologie de polyaniline synthétisée. Les premiers articles décrivant la polymérisation électrochimique de l'aniline ont été édités dans le début des années soixante [25,26].

La méthode d'oxydation chimique met en jeu des réactions de condensation par réaction des monomères fonctionnels ; elle permet alors de contrôler les structures des polymères synthétisés. La méthode la plus utilisée est l'oxydation de la monomère aniline par le persulfate d'ammonium, en milieu aqueux, pour un pH de 1 à 3.

I.6.2 Voies de synthèse de Pani :

La Pani est synthétisée suivant de nombreuses stratégies. Dans le cas le plus classique, la Pani sous forme de poudre est préparée par voie chimique oxydative en milieu acide avec un agent oxydant tel que le persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ [27, 28,29]. La Pani peut être également obtenue par voie électrochimique [30, 31, 32]. Dans ce cas, le monomère est oxydé à l'interface de l'électrode de travail et la Pani est déposée sous forme de film mince sur l'électrode [31, 32]. Enfin, la polymérisation interfaciale a également été décrite. Dans cette synthèse, l'aniline et l'agent oxydant sont dissout dans deux phases non miscibles, la réaction de polymérisation se produit alors à l'interface entre ces deux phases [33-34].

La polymérisation de Pani s'effectue par le couplage de radicaux-cations issus de l'oxydation du monomère [35, 36] dont le mécanisme est illustré sur la Figure I.5. Tout d'abord, en milieu acide, la formation de l'anilinium se produit, permettant la solubilisation du sel (généralement en milieu aqueux). La présence de l'oxydant (étape 1) permet la génération d'un radical-cation qui peut adopter plusieurs formes mésomères, les radicaux-cations les plus réactifs se couplent (étape 2) pour former un dimère diction. La déprotonation (étape 3) puis réaromatisations (étape 4) génère le dimère qui s'oxyde à son tour et permet la croissance de la chaîne macromoléculaire. La polymérisation oxydative de l'aniline est une réaction exothermique [37].

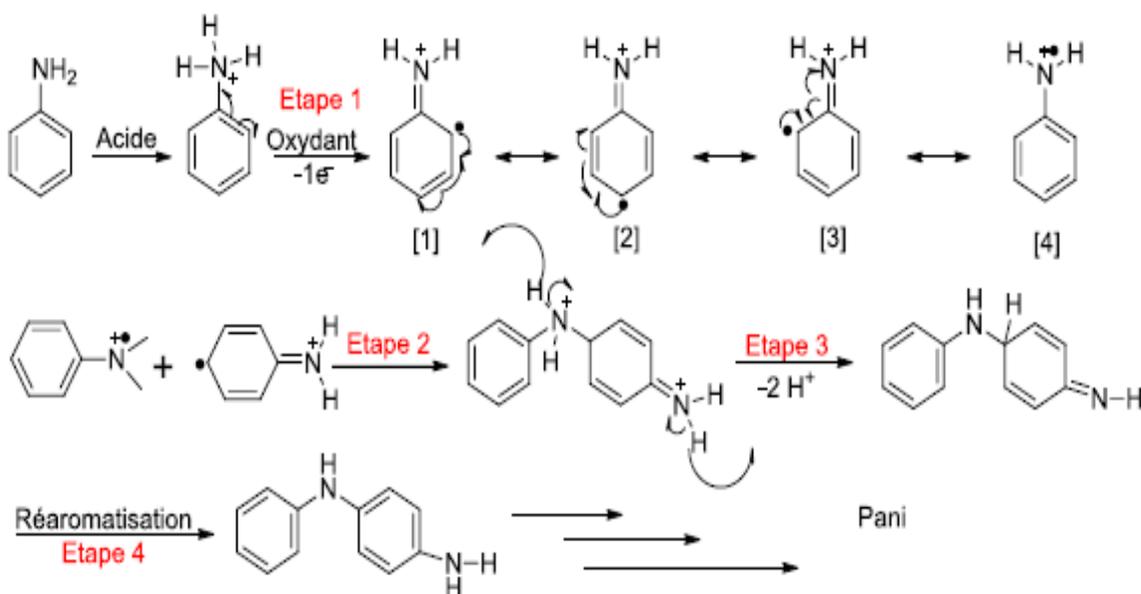


Figure I.5 : Mécanisme de polymérisation de la polyaniline [35]

Les propriétés de Pani dépendent du type d'oxydant et des conditions expérimentales (pH, concentration d'aniline, température, solvant, rapport molaire oxydant/aniline...) [38, 39]. La plupart des études réalisées sur la Pani produites par voie chimique sont réalisées à $\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ et en utilisant une solution aqueuse de persulfate d'ammonium dans une solution aqueuse acidifiée [40,41]. Ces conditions permettent de favoriser le couplage tête-queue et la formation de l'éméraldine (pani) en évitant les défauts de couplage. La synthèse de pani ayant de bonnes performances électrochimiques, de conductivité électrique élevée, une bonne stabilité thermique, de morphologie homogène... est un objectif à atteindre dans notre étude.

I.6.3 Dispersions colloïdales de polyaniline en milieu aqueux :

En vue d'applications anticorrosion, cette méthode présente l'inconvénient de nécessiter un post-traitement afin d'éliminer le stabilisant hydrophile. Une alternative consiste à préparer des suspensions colloïdales par polymérisation en émulsion de l'aniline [42], [43]. Dans cette méthode la polymérisation de l'aniline est effectuée dans une émulsion constituée d'eau, un agent oxydant hydrosoluble (tel que l'APS) et un solvant organique apolaire ou peu polaire (xylène, chloroforme ou toluène) en présence d'un acide protonique fonctionnel (tel que l'acide dodécylbenzène sulfonique). Cet acide joue le rôle à la fois de tensioactif et de dopant de la pani. Lorsque la réaction est effectuée, la diffusion d'aniline des gouttelettes aux micelles est supprimée. Les gouttelettes d'aniline ont alors un rôle structurant qui conduit à la formation de microsphères creuses [44].

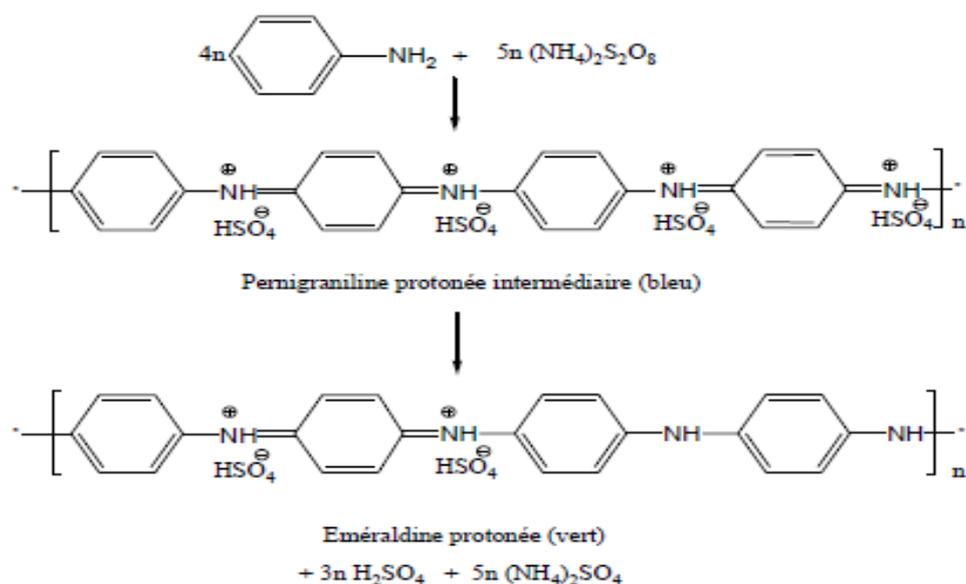


Figure I.6 : L'oxydation de l'aniline avec le peroxydisulfate d'ammonium en milieu acide donne la forme éméraldine de la pani. La pernigraniline protonée est un intermédiaire, l'acide sulfurique et le sulfate d'ammonium sont les sous-produ

I.6.4 Dopage de Pani :

Le dopage acide de l'éméraldine base ainsi que le dopage p de la leucoéméraldine donne lieu au sel d'éméraldine [45, 46] comme le montre la Figure I.7.

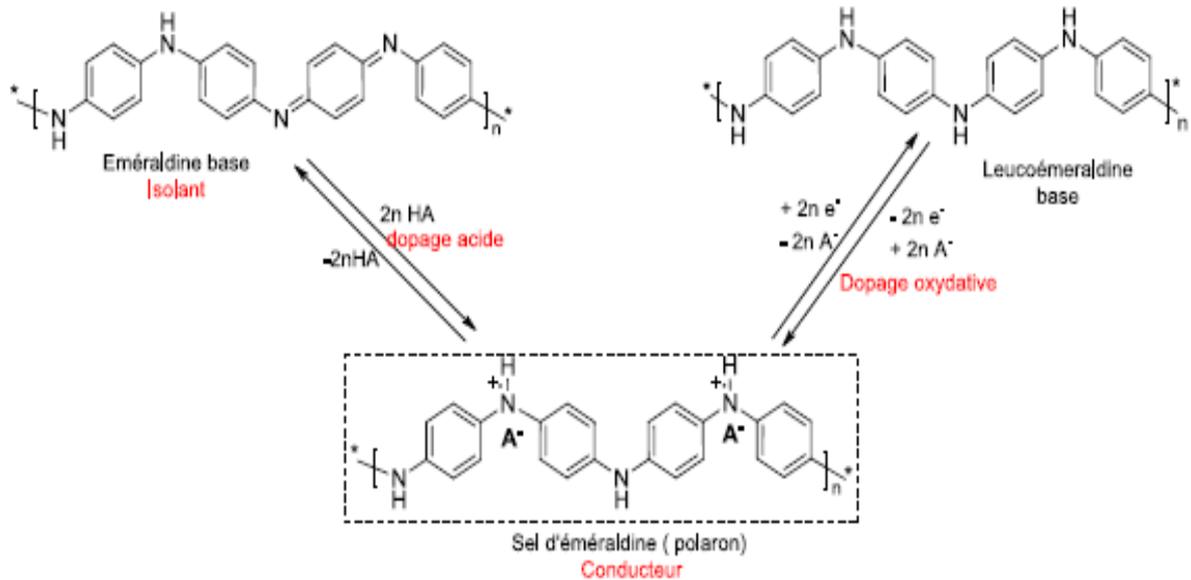


Figure I.7 : Dopage acide de l'éméraldine base (EB) et dopage oxydative de la leucoéméraldine (A- désigne un anion) [45, 46].

Le dopage de la polyaniline éméraldine base peut s'effectuer par un dopage acide. Ce dopage est accompagné d'une modification du nombre d'électrons π . Le mécanisme du dopage acide est visualisé sur la Figure 1.8. La protonation s'effectue sur les sites imines ($-\text{N}=\text{}$) qui ont un pK_a de 2,5. La chaîne de Pani subit un réaromatisations qui transforme la Pani en une chaîne possédant des cycles énergiquement équivalents du type benzénique. La forme polaronique est obtenue après passage par l'espèce bipolaronique (contenant des cycles quinoïdes), qui est moins stable dans le cas de ce type de polymère contrairement à la plupart des autres polymères conjugués aromatiques [47-48].

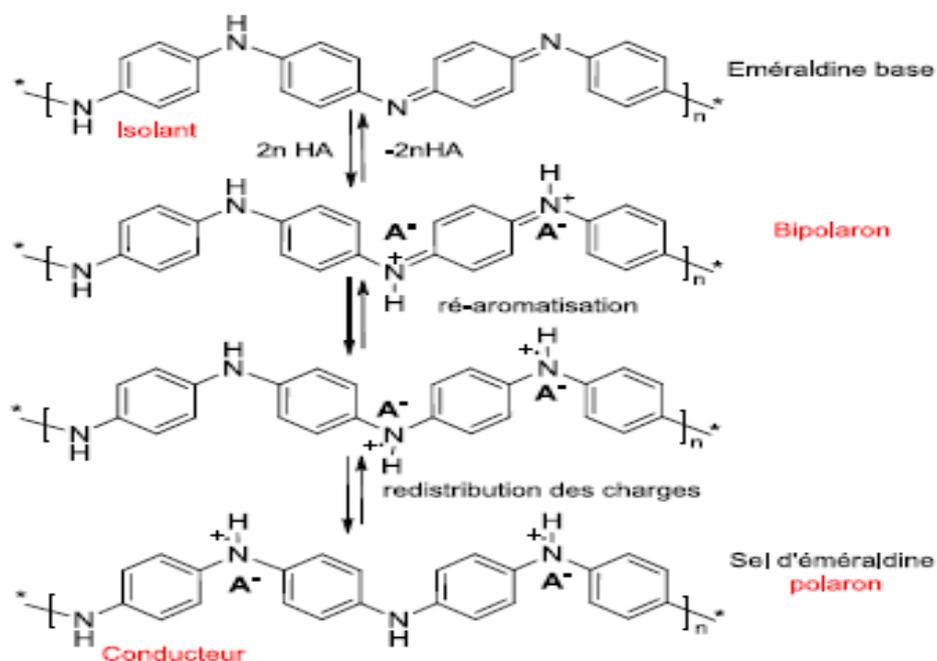


Figure I.8 : Dopage acide de l'éméraldine base selon les références [45, 46].

I.6.5 Les propriétés physico-chimique de la poly(aniline) :

Quoi qu'il soit à l'état neutre ou conducteur, la poly(aniline) est un polymère simple et peut être coûteux à produire. Pour son utilisation industrielle, la polyaniline doit posséder une excellente stabilité à l'air et doit être facile à mettre en œuvre, la stabilité chimique et thermique du PANI-EB et PANI-ES furent démontrées plusieurs fois dans la littérature [49,50] mais la mise en œuvre de ce polymère demeure difficile en raison de problèmes d'infusibilité et d'insolubilité. Comme la plupart des autres polymères conducteurs, la poly(aniline) possède un système π -conjugué aromatique qui rend sa structure très rigide de plus la présence de fortes interactions inter-chaînes accentue la rigidité du système, de sorte que la polyaniline est insoluble dans la plupart des solvants organiques, seulement dans le N-méthylepyrrolidone [51], certains solvants aminés [52], ainsi que l'acide sulfurique concentré [53].

Alors, il demeure très difficile de dissoudre la poly(aniline) protonée dans un autre solvant. Une des raisons associées à ce phénomène est le taux de cristallinité très élevé du polymère lorsqu'il est dopé. Des études en diffraction X confirmèrent un pourcentage de cristallinité très élevé de 50% pour le PANI-ES, comparativement à un taux quasiment nul pour la PANI-EB [54]. Or il est connu qu'il est plus difficile de dissoudre les structures cristallines que les structures amorphes des polymères.

I.7 Applications de la polyaniline :

La polyaniline 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 [55], [56] permet d'atteindre une large gamme de conductivité allant de 10^{-12} à 10^3 $S.cm^{-1}$. 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. La polyaniline possède des propriétés analogues aux semi-conducteurs inorganiques et peut donc à ce titre potentiellement les remplacer dans les dispositifs électroniques et optoélectroniques usuels, comme les cellules photovoltaïques, les transistors à effet de champ (FET), les diodes électroluminescentes organiques (OLED), les condensateurs, etc. La PANI est également entrée dans la formulation de peintures, encres, adhésifs conducteurs pour diverses applications en tant que revêtement conducteur, traitement anticorrosion, ou encore comme blindage électromagnétique ou antistatique.

I.7.1 Capteurs/Détecteurs chimiques : transduction en signal électrique ou optique :

Ces dispositifs sont basés sur le fait que lorsqu'une interaction moléculaire se crée entre la PANI et certaines molécules, la conformation de la chaîne de polymère est modifiée ce qui provoque un changement significatif des propriétés optiques ou électriques du matériau [57]. Ainsi, la polyaniline peut être utilisée dans des indicateurs d'humidité car la conductivité électrique augmente avec le taux d'humidité [58], [59]. De même, l'adsorption de gaz fait varier la conductivité de la PANI qui peut alors être utilisée comme détecteur de gaz (NH_3 , NO_2 , H_2S , SO_2 , CO_2 , éthanol, amines) [60],[61]. Selon la nature de la PANI utilisée, il est également possible de détecter des ions métalliques et des molécules biologiques [62]. Parmi les détecteurs biologiques, on peut mentionner les détecteurs de sucres tels que le glucose ou des neurotransmetteurs comme la dopamine [63], [64].

Les applications principales de la polyaniline sont résumées dans le Tableau 1.1. L'aspect associé à la protection des métaux contre la corrosion sera décrit dans le prochain paragraphe.

Propriétés spécifiques	Applications	Reference
Conducteur électrique	Peintures, encres, adhésifs conducteurs	[65]
	Textile antistatique	[66]
	Matériaux de décharge électrostatique	[67]
Viscosité augmente sous Champ électrique	Matériau électro-rhéologique (ER)	[68]
Conductivité électrique ou changement de couleur après exposition à des liquides ou vapeurs acide, basique ou neutre	Capteur de gaz : NH ₃ , CO ₂ , NO ₂ , CO, Cl ₂ , O ₃	[69]
	Capteur de gaz toxique, de composés organiques volatils	[70]
	Capteur chimique, humidité, pétrole	[71]
	Capteur pH, mercure, biocapteur	[72]
	Détecteur vitamine C, bactéries	[73]
Changement de couleur en Fonction du pH de milieu	Indicateur « Acide-Base »	[74]
Capacité à accumuler et Transformer l'énergie (y compris les fréquences Optiques) et par conséquent, pour mémoriser (effacer) des informations	Electrode pour batteries rechargeables	[75]
	Anode de pile à combustible microbienne (MFC)	[76]
	Écran électro chrome et fenêtre intelligente	[77]

Tableau I.1 : résumée des principales applications de la polyaniline et propriétés spécifiques associées.

I.9 Les oxydes de tungstène :

I.9.1 Généralités et définition

En 1781, C. Scheele, un Suédois, a isolé le tungstate H_2WO_4 alors qu'il travaillait sur $CaWO_4$. Le minéral s'appelait alors "wolfram" (en suédois pour roche lourde) et fut renommé scheelite en 1821. En 1783, le chimiste espagnol J. f. De Elhuyar est communément crédité de la découverte du tungstène, et le même acide tungstique a été isolé de la wolframite $(Fe,Mn) WO_4$. Ils ont commencé par une réduction avec du carbone et ont donné à l'élément résultant le nom de tungstène (d'où le symbole W) [78].

Le tungstène est le plus couramment utilisé sous forme de carbure de tungstène en raison de sa dureté, avec 55% de la consommation utilisée dans la fabrication de machines-outils, d'outils de coupe, d'outils de forage, de stylos ou de munitions. La production d'acier au tungstène (acier rapide, acier inoxydable spécial) représente 14 % de la consommation de ce métal. Le tungstène métal représente 13% de la consommation et est utilisé dans les filaments, les contacteurs électroniques, les résistances chauffantes des fours industriels, etc. Les alliages et superalliages de tungstène (2,5 % de la consommation) sont utilisés pour fabriquer des pièces devant résister à des températures élevées, comme les aubes de turbine et les écrans thermiques pour les applications spatiales.

Le tungstène est un métal rare, sa teneur dans l'écorce terrestre est estimée à 10^{-6} en masse. La production mondiale était de 80 800 tonnes en 2012, assurée à 84% par la Chine. Le BRGM (Bureau de Recherches Géologiques et Minières) évalue la criticité du tungstène comme étant "très forte" (échelon le plus élevé), ce paramètre tient compte de l'importance stratégique pour l'industrie française et des risques sur les approvisionnements. Le trioxyde de tungstène, WO_3 , est un oxyde dont le métal de transition se trouve en configurations électronique $5d^0$.

I.9.2 Structure :

Le trioxyde de tungstène possède la même structure cristalline que l'oxyde de rhénium (ReO_3). Dans cette structure, les atomes de tungstène sont localisés aux sommets d'un cube alors que les atomes d'oxygène sont situés au milieu des arêtes du cube. Chaque atome métallique est entouré de six atomes d'oxygène (Figure I.13).

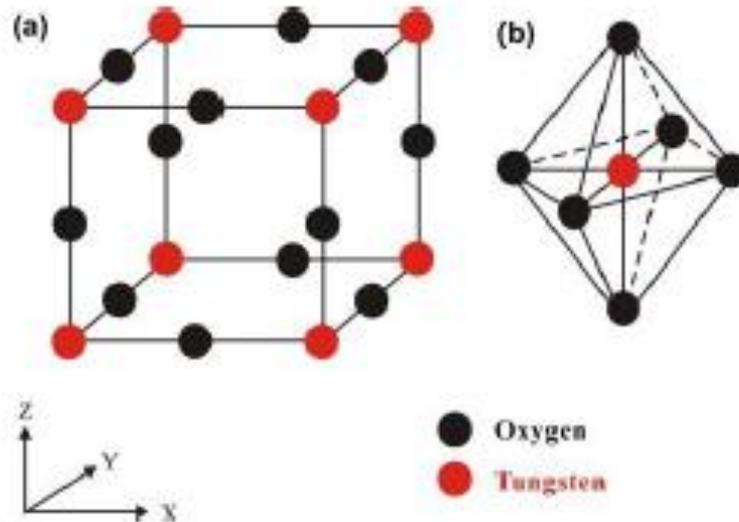


Figure I.9 : Représentation de la structure WO_3 . a) Structure cubique idéale.

b) Octaèdre de WO_6 . [79]

Chaque atome de tungstène est entouré de six atomes d'oxygène, eux-mêmes reliés linéairement à deux atomes de tungstène (figure I-9). En conséquence de cet agencement, le niveau $W5d$ est divisé en niveaux eg et t_{2g} (figure I-10). La séparation survient parce que les orbitales eg pointent directement sur l'électronégatif O , alors que les orbitales t_{2g} pointent loin des atomes voisins les plus proches, dans l'espace vide, et sont donc inférieurs en termes d'énergie. De même, les orbitales $O2p$ se répartissent comme indiqué dans la partie droite de la (figure I-10). Les orbitales $2p\sigma$ pointent directement vers les ions électropositifs W les plus proches alors que les orbitales $2p\pi$ pointent dans l'espace vide. Les orbitales $W5d$ et les orbitales $O2p$ sont fortement hybridées et en corrélation les unes avec les autres. Ainsi, les niveaux eg et t_{2g} sont partiellement délocalisés. La bande de valence est constituée des états d'orbitales moléculaires a_{1g} , t_{1u} , eg et t_{2g} alors que les états d'orbitales moléculaires t_{2g}^* , eg^* , t_{1u}^* et a_{1g}^* définissent le bas de la bande de conduction.

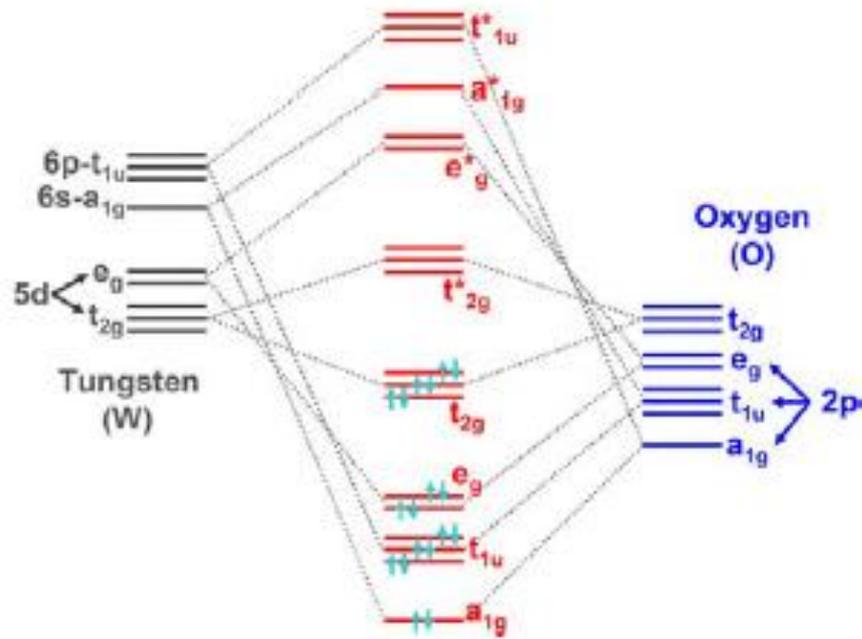


Figure I-10: Diagramme d'orbitales moléculaires de WO_3 . [80]

L'oxyde de tungstène peut se présenter sous plusieurs formes cristallines (Figure I-11) issues de la structure cubique idéale de type pérovskite composée d'octaèdres WO_6 . À l'équilibre thermodynamique, la stabilité de ces phases dépend de la température et de la teneur en oxygène. La phase monoclinique $\epsilon\text{-WO}_3$ est stable en-dessous de $-50\text{ }^\circ\text{C}$ avant de se transformer en phase triclinique $\delta\text{-WO}_3$ stable entre -50 et $17\text{ }^\circ\text{C}$. La phase monoclinique $\gamma\text{-WO}_3$ est stable à température ambiante dans la gamme $17 - 330\text{ }^\circ\text{C}$. La phase orthorhombique $\beta\text{-WO}_3$ est obtenue entre 330 et $740\text{ }^\circ\text{C}$ et la phase quadratique $\alpha\text{-WO}_3$ est stable pour des températures supérieures à $740\text{ }^\circ\text{C}$. Par ailleurs, les formules des trois premières phases sont WO_3 (α) $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ (β) et $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ (γ), correspondant respectivement aux stœchiométries O/W de 3, 2,9 et 2,72. [81]

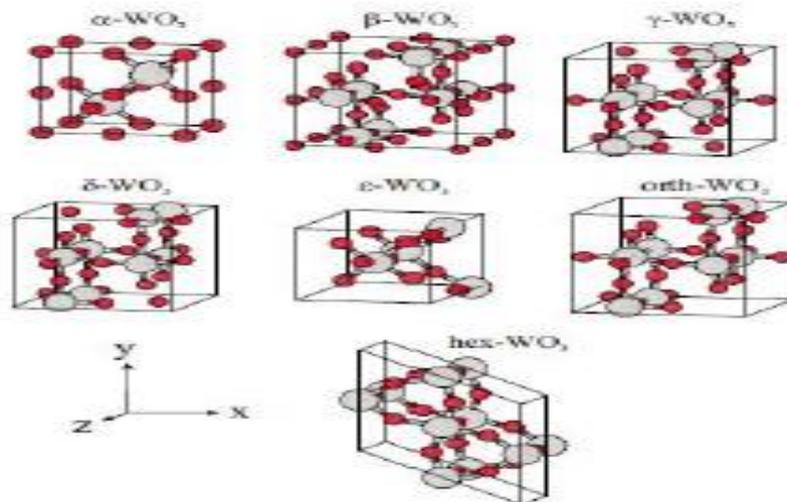


Figure I-11: Représentation schématique des différentes phases de WO_3 . Les sphères grises et rouges correspondent, respectivement, aux atomes de tungstène et d'oxygène.[82]

Tableau I.4 : les différentes phases cristallographiques du trioxyde de tungstène et leur domaine de température.[83][84][85][86]

Phase	symétrie	groupe d'espace	domaine de stabilité
$\alpha-WO_3$	Tétragonale	$P4/mmm$	1010 – 1170 K
$\beta-WO_3$	Orthorhombique	$Pnmb$	600 – 1170 K
$\gamma-WO_3$	Monoclinique	$P2_1/n$	290 – 600 K
$\delta-WO_3$	Triclinique	$P1^-$	230 – 290 K
$\epsilon-WO_3$	Monoclinique	Pc	0 – 230 K
$h-WO_3$	Hexagonale	$P6/mmm$	Conditions particulières de synthèse

I.9.3 Propriétés physiques :

Les propriétés physiques des oxydes de tungstène dépendent de leur état de cristallinité, de la taille des cristallites (en cas d'oxyde cristallin), de leur degré d'oxydation et de la présence de défauts. Les propriétés au sein même des différentes phases de WO_3 peuvent varier de manière importante du fait des variations des paramètres de maille (angles et longueur des liaisons WO) [87]. Quelques propriétés de $\gamma\text{-WO}_3$, phase monoclinique stable à température ambiante figurent dans le Tableau I.4 .

Masse molaire	231.84 g mol ⁻¹
Configuration électronique	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²
Densité	7.2 g cm ⁻³
Températures de fusion	1743 K [88]
Conductivité thermique	1.63 W m ⁻¹ K ⁻¹ [89]
Indice de réfraction	2.5 valeur moyenne : [90, 91] 2.35 à 400 nm - 2.17 à 600 nm [92] 2.31 à 650 nm - 2.38 à 650 nm (WO ₃ amorphe) [93] 2.5 à 450 nm - 2.1 à 650 nm [94] 2.0 à 500 nm [95] 2.10 à 400 nm - 1.85 à 600 nm [96] (WO ₃ amorphe)
Gap optique	2.4 - 2.8 eV [97]

Tableau I.5: Principales propriétés physiques de WO_3

I.9.4 Propriétés optiques et électriques :

Les propriétés optiques et électroniques de WO_3 présentent des intérêts pour de nombreuses applications (écrans d'affichage, smart-Windows, etc.). Ces propriétés varient selon les phases de WO_3 et sont également influencées par les défauts dans la structure, par l'intercalation d'ions, ou encore par le processus de synthèse des oxydes. La manière avec laquelle ces paramètres jouent sur les propriétés optiques et électroniques ne sont pas complètement comprises malgré la quantité importante d'études expérimentales et théoriques sur ce sujet. La structure électronique de WO_3 est étroitement liée à ses propriétés structurales, qui peuvent être, comme nous l'avons vu, très différentes d'une phase à l'autre. Cela induit une gamme de propriétés électroniques étendue pour les oxydes de tungstène. La Figure I.10 montre une représentation schématique des niveaux électroniques dans WO_3 . La bande de valence (BV) est pleine tandis que la bande de conduction (BC) est vide. Les transitions électroniques se font principalement entre les bandes $\text{O}2p$ et $\text{W}5d$.

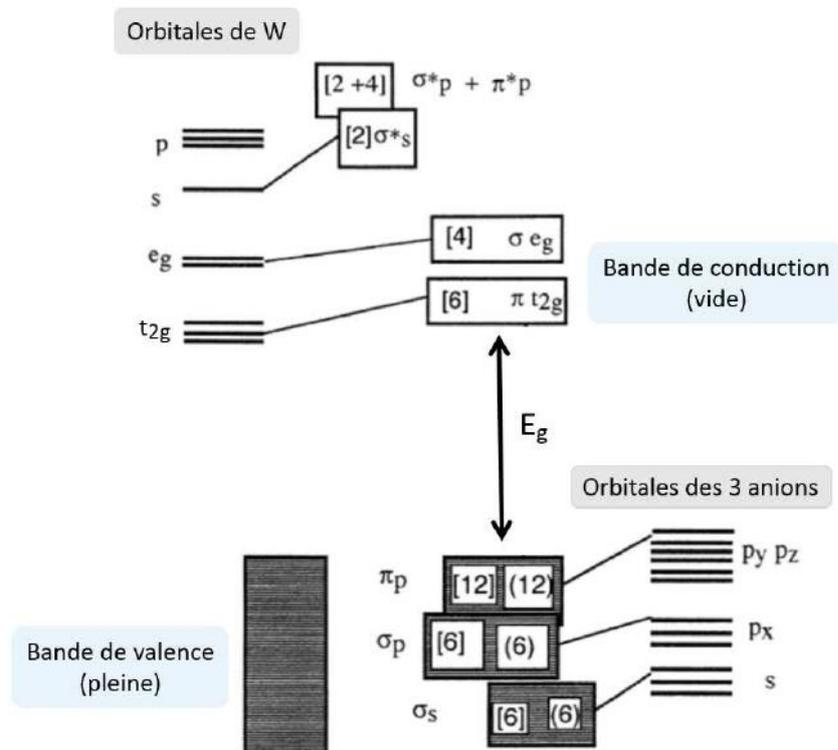


Figure I.12: Représentation schématique des niveaux électroniques dans WO_3 . [86]

Dans ces deux exemples (sous-stœchiométrie et intercalation électrochimique), la coloration bleue de WO_3 est causée par la création de cations w_5^+ du fait de l'injection d'électrons par les lacunes d'oxygènes ou par les atomes de sodium, proportionnelle au coefficient stœchiométrique x , respectivement dans $WO_{3-\delta}$ et Na_xWO_3 . Dans le cas de l'intercalation par voie électrochimique, les x électrons injectés vont se situer sur x niveaux w_5^+ d1 placés juste au-dessous de la bande de conduction (BC) de l'oxyde de tungstène (Figure I.13). Ainsi, un transfert électronique intra-bande de faible énergie entre w_5^+ et w_6^+ , accompagné d'une absorption de photons dans le rouge, engendre une coloration bleue du matériau dans le visible. Cette absorption correspond à un large « pic polaronique » centré autour de 1,3 eV (950 nm) . [98]

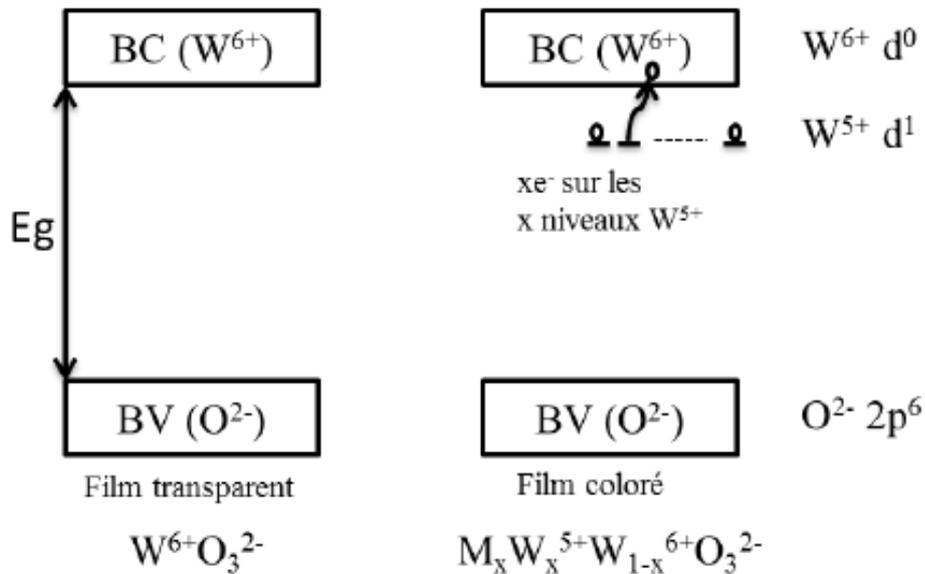


Figure I.13 : Schéma illustrant les bandes de conduction (BC) et de valence (BV) à l'état neutre et coloré de l'oxyde de tungstène. [99]

I.10. Déchet d'encre calcinée :

I.10.1 Historique :

Au Moyen-Âge, où le vecteur était une longue plume d'oiseau (pennne) dont l'extrémité était chauffée pour être durcie puis taillée, l'encre la plus utilisée se composait d'un mélange de tanins (composés phénoliques) contenus dans la noix de galle de chêne, d'eau et de vin ou d'eau de vie qui servaient de solvants (l'éthanol contenu dans le vin ou l'eau de vie favorisait la dissolution des tanins), de gomme arabique (extraite des acacias et notamment de l'Acacia senegal qui est un mimosa) qui servait de liant en augmentant la viscosité de la préparation, d'un sel métallique (sulfate de cuivre ou sulfate de fer(II)) et un peu de sucre candi pour un rendu brillant. Le mélange sulfate de fer (II) tanin donnait un tannate de fer (II) peu coloré ; sous l'action de l'air il y avait oxydation et formation de tannate de fer (III) de couleur marron foncé. La couleur de l'encre assez peu visible lors de l'application s'intensifiait peu à peu. Ces encres ont été utilisées assez longtemps et on ajoutait souvent du noir de fumée pour la rendre plus visible.

I.10.2 Définition de l'encre :

L'encre est une solution, une suspension ou une pâte, colorée, qui sert à écrire, à dessiner ou à imprimer ; cette définition, très générale, correspond à une multitude de préparations. On donne également le nom d'encre au liquide foncé que projettent les céphalopodes (calmars, seiches...) pour se protéger en cas de danger.

On distingue deux grandes catégories d'encre :

- Les encres liquides dont la substance colorante est dissoute dans de l'eau ou un solvant organique. Elles sont surtout utilisées en imprimerie dans les imprimantes à jet d'encre, les stylos à plume ou à bille et certains types de marqueurs [100].
- Les encres grasses dont la substance colorante est un pigment que l'on disperse dans un liant dans lequel il est insoluble ; ce sont essentiellement les encres d'imprimerie et certains types de marqueur [100].

Les composants de base des encres des imprimantes sont les pigments, les colorants, les polymères, oxyde de fer, la silice amorphe, des huiles, solvant, les agents de contrôle de charge, les tensioactifs et autres additifs organiques/inorganiques.

Le déchet d'encre est un composé solide qui prend une forme amorphe, et n'a pas d'odeur, obtenu après l'évaporation du solvant des encres des photocopieuses.

I.10.3 Les types oxydes de fer :

Les ions de fer se présentent sous deux valences : Les ions ferreux (Fe^{2+}) et les ions ferriques (Fe^{3+}). Ces ions s'hydrolysent en fonction du pH et/ou de la température pour former, par des mécanismes d'olation-oxolation, différentes phases suivant les conditions de réaction (Figure I.14) [101]

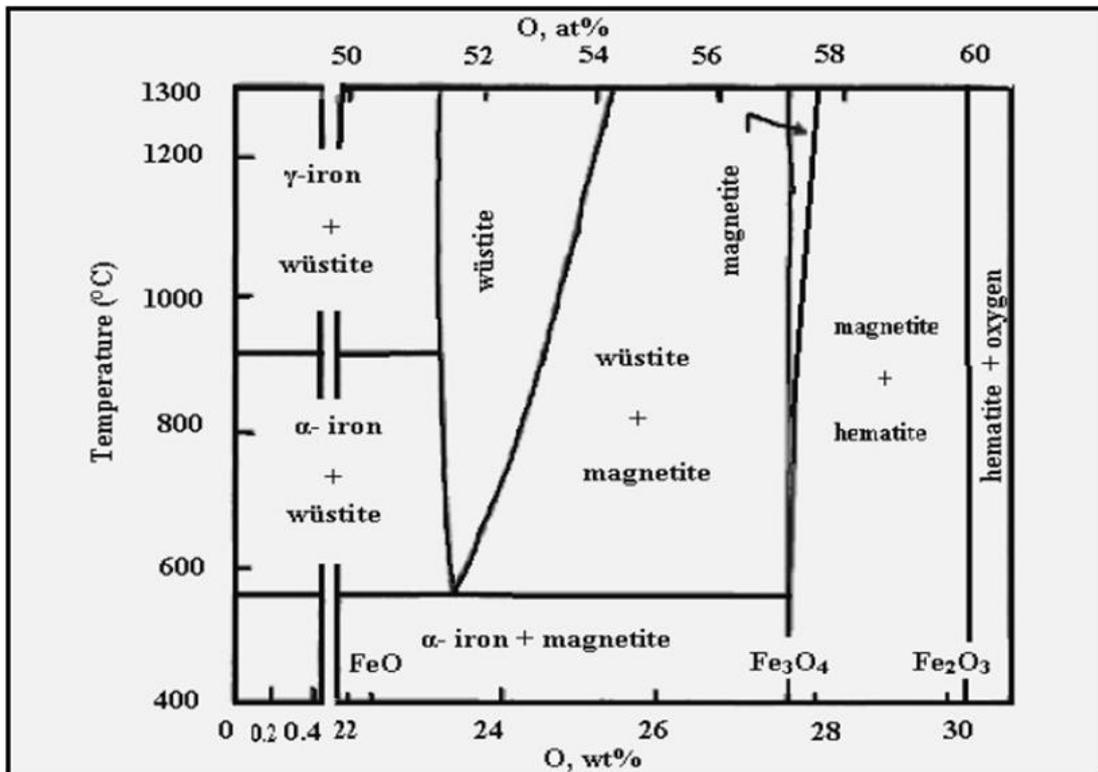


Figure I.14 : Diagramme de phases du Fer et de ses oxydes [102] .

I.10.3.1 Oxyde ferreux ou la wüstite FeO :

La wüstite FeO sous sa forme minérale, n'est en fait présente dans la nature que sous une forme sous stœchiométrique $Fe_{1-x}O$, x étant de l'ordre de 5% au moins (la forme stœchiométrique a cependant pu être stabilisée en laboratoire).

Elle cristallise dans la structure sel gemme du NaCl de paramètre de maille 0.433 nm, est isolante (bande interdite 2.4 eV) [103].

I.10.3.2 Oxyde magnétique Fe₃O₄ :

La magnétite Fe₃O₄ est connue depuis la plus haute antiquité : selon Aristote [138] également appelé oxyde magnétique en raison de ses propriétés magnétiques très importantes, est une poudre de couleur noire.

I.10.3.3 Oxyde ferrique Fe₂O₃ :

L'oxyde de fer(III) (Fe₂O₃) également appelé oxyde ferrique, se présente sous quatre phases :

A. L'hématite α -Fe₂O₃

L'hématite α -Fe₂O₃ tire son nom de la couleur rouge sang de ses éclats et couches minces (les monocristaux sont noirs). Sa structure cristalline est du type corindon. L'hématite est constituée d'un empilement compact d'atomes d'oxygène,

les cations Fe³⁺ occupant les 2/3 des sites octaédriques. La structure peut ainsi être décrite comme un empilement d'octaèdres, les cations étant aux centres et les atomes d'oxygène aux sommets [104].

B. β -Fe₂O₃

Il a une structure cubique à faces centrées. Cette phase est métastable et redonne la phase α -Fe₂O₃ au-dessus de 500 °C.

C. La maghémite γ -Fe₂O₃

La maghémite γ -Fe₂O₃ est obtenue par oxydation complète de la magnétite, uniquement sous forme de polycristal, dans le même réseau spinelle inverse et peut être considérée comme une forme non-stœchiométrique de la magnétite.

D. ϵ -Fe₂O₃

Il a une structure rhomboédrique. Les propriétés de cette phase sont intermédiaires entre celles des phases α et γ . Un matériau à taux élevé de phase ϵ peut cependant être obtenu par traitement thermique d'une phase γ . La phase ϵ est métastable, redonnant de la phase α au-dessus de 500°C à 750°C.

I.10.4 Semi-conducteur et absorption optique des oxyde de fer :

Les matériaux sont caractérisés par deux bandes d'énergies :

- La bande de valence, qui correspond à une bande d'énergie entièrement remplie d'électrons de valence qui ne participent pas à la conduction de l'électricité,
- La bande de conduction, qui est une bande vide et définie comme le premier niveau énergétique au-dessus de la bande de valence où accèdent les électrons excités.

L'écart d'énergie qui sépare la bande de valence et la bande de conduction est appelée

Énergie de bande interdite. La conductivité électrique est la capacité d'un matériau à déplacer un électron de la bande de valence à la bande de conduction, permettant ainsi le passage du courant électrique.

Il existe deux classes de matériaux selon leur capacité de transfert de la charge à 0 K :

les conducteurs et les isolants. Les conducteurs permettent le passage du courant électrique. Dans leur cas, les deux bandes d'énergies se chevauchent. Les isolants ne permettent pas le passage du courant électrique. L'énergie de leur bande interdite est de l'ordre 3,5 à 6 eV [100].

Une autre classification distingue les isolants qui conduisent l'électricité dès que la température augmente et se comportent donc comme les conducteurs, ce sont les semi-conducteurs. La différence entre un semi-conducteur et un isolant est due à la largeur de la bande interdite. L'énergie de la bande interdite des semi-conducteurs est inférieure à celle des isolants [100].

Les propriétés optiques d'un semi-conducteur, dans le domaine visible, ultraviolet ou infrarouge, sont fortement liées à l'énergie de la bande interdite. Pour exciter optiquement un semi-conducteur, on le soumet à un rayonnement lumineux avec une énergie de photon supérieure à l'énergie de la bande interdite, ce qui induit un phénomène d'absorption de l'énergie incidente. Notons que la longueur d'onde est inversement proportionnelle à l'énergie

de la bande interdite. Ainsi, la limite correspondante d'absorption en longueur d'onde vaut l'inverse de la limite en énergie.

I.10.5 Caractérisation de déchet de l'encre par spectroscopie par fluorescence des rayons X :

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon.

Les résultats d'analyses par la fluorescence des rayons X de déchet de l'encre sont illustrés dans le tableau suivant :

Tableau I.6 : Les compositions de déchet de l'encre déterminée par fluorescence des rayons X. [104]

Eléments Principaux	Pourcentage (%)	Oligo-éléments	Pourcentage (ppm)
Fe	74.72	Si	4932.9
Ti	3.40	Mn	4457.6
Ca	3.05	Zn	4234.7
Ce	1.91	P	1520.6

D'après le tableau, on peut dire qu'il y a deux types d'éléments : les éléments principaux exprimés en pourcentage et les oligo-éléments exprimés en partie par million (ppm).

On remarque que le fer (Fe) est l'élément majoritaire de l'encre récupérée avec un pourcentage 74.72%.

Les résultats d'analyses par la fluorescence des rayons X des échantillons avant et après calcination sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau I.7. : Les différents éléments chimiques majoritaires qui composent le déchet d'encre (PN récupérée) avant et après la calcination.[104]

Composes	Avant calcination (%)	Après calcination (%)
CaO	3.029	3.006
TiO ₂	3.881	3.905
Fe ₂ O ₃	/	78.259
CeO ₂	1.616	1.629
Fe ₃ O ₄	88.535	/

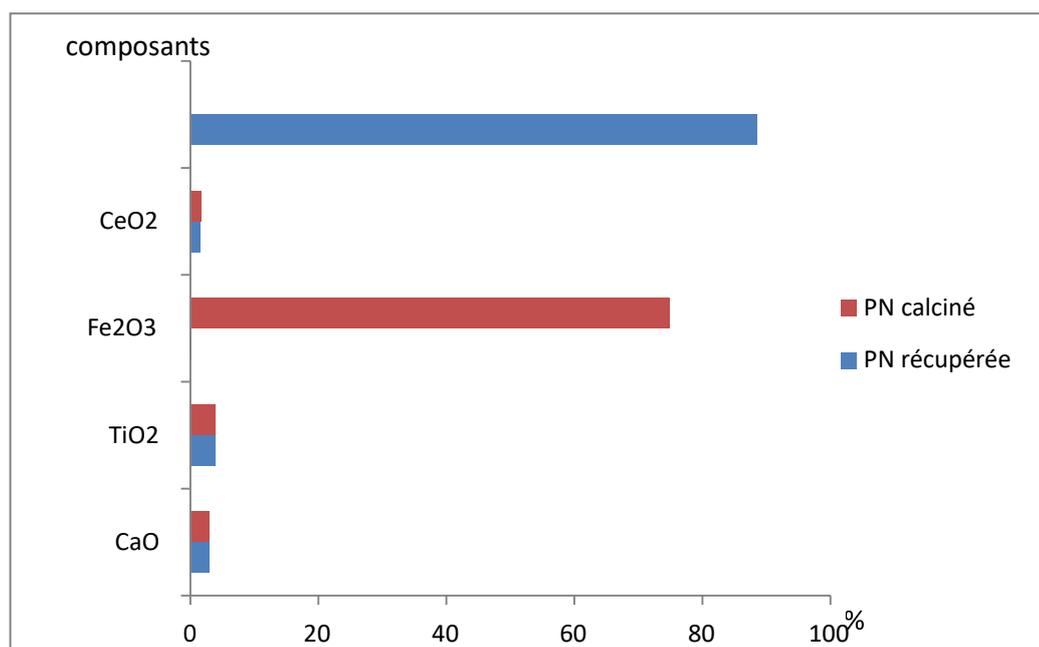


Figure I.15: Les compositions de déchet de l'encre récupérée et calcinée [104]

D'après la figure, nous pouvons dire que :

- Fe_3O_4 est l'élément distinctif de déchet d'encre récupéré de l'encre de photocopieuse et l'élément majoritaire.
- Fe_2O_3 est l'élément distinctif de déchet d'encre calcinée et l'élément majoritaire.
- Les pourcentages de CeO_2 , TiO_2 et CaO restent constant avant et après calcination.

Ce qui montre une fois de plus que la calcination joue un rôle important dans la transition de l'oxyde de fer (Fe_3O_4 au Fe_2O_3).

On remarque aussi que le pourcentage de Fe_3O_4 dans le déchet de l'encre avant calcination est supérieur au Fe_2O_3 dans la poudre calcinée.

I.11. Photocatalyse

I.11.1 Définition

La photocatalyse est le catalyseur (semi-conducteurs) sont produits par l'absorption de photons (rayonnement optique).

Un agent oxydant capable de décomposer les molécules organiques. elle est dite Hétérogène lorsque le photocatalyseur est dans un état physique différent de celui du contaminant Ne pas manger ou modifier. Dans notre cas photocatalyseur en phase solide Utilisé dans les solutions aqueuses.

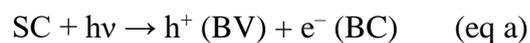
I.11.2 Principe

L'adsorption est la première étape nécessaire dans le processus photocatalytique ; c'est un phénomène physico-chimique, qui se traduit par une interaction entre une molécule adsorbable (adsorbat) et la surface d'un solide (le catalyseur hétérogène). Elle est due à des phénomènes de diffusion et à des interactions entre la surface de l'adsorbant et les molécules adsorbables. Elle est donc favorisée sur des matériaux ayant d'importantes surfaces spécifiques. Les forces responsables de ce phénomène, agissant entre l'adsorbant et l'adsorbat, peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant ainsi à deux types d'adsorption : l'adsorption chimique ou " chimisorption" et l'adsorption physique ou " physisorption".

La photocatalyse hétérogène peut être mise en œuvre dans différents milieux. En phase gazeuse, en phase aqueuse ou directement en surface. Semblable à la catalyse hétérogène classique, le processus global peut être divisé en six étapes indépendantes [105] :

1. Transfert des réactifs du milieu vers la surface du catalyseur
2. Adsorption des réactifs à la surface du catalyseur
3. Activation du catalyseur
4. Réaction dans la phase adsorbée
5. Désorption des produits
6. Evacuation des produits de la région de l'interface catalyseur/milieu.

La réaction photocatalytique se produit en phase adsorbée sur le catalyseur activé par la lumière. La seule différence avec la catalyse classique est le mode d'activation du catalyseur, dans lequel l'activation thermique est remplacée par une activation photonique. Quand un photocatalyseur semi-conducteur (SC) du type chalcogénure (oxydes (TiO₂, ZnO, ZrO₂, CeO₂, ...), ou sulfure (CdS, ZnS, ...))[106], est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite E_g ($h\nu \geq E_g$), il y a absorption de ces photons et création, dans l'ensemble du volume du solide, de paires électron-trou, qui se dissocient en photo-électrons dans la bande de conduction et en photo-trous dans la bande de valence (eq a) :



L'stimulation photonique du catalyseur apparaît comme la première étape de l'activation du système catalytique total. Le photon efficace peut être considéré comme un réactif et le flux photonique comme une étape spécifique, l'étape électromagnétique. L'énergie photonique est utilisée pour l'absorption de photons par le catalyseur et non par les réactifs. L'activation du processus passe ainsi par l'stimulation du catalyseur solide et non par celle des réactifs : il n'y a pas de processus photochimique dans la phase adsorbée, mais seulement un régime de photocatalyse hétérogène. Une réaction photocatalytique est donc décrite comme une réaction d'oxydo-réduction catalysée par un catalyseur semi-conducteur, à la surface duquel sont adsorbés les réactifs.

Les réactions photocatalytiques font intervenir un ou plusieurs composés chimiques, un photocatalyseur et un flux de photons. Par conséquent, la concentration en réactif, en catalyseur et le flux lumineux sont des facteurs, dont l'influence sur la cinétique des réactions photocatalytiques ont fait l'objet de nombreuses études [107,108] . En dehors de ces trois

facteurs, les paramètres physico-chimiques qui influent sur la cinétique photocatalytique sont par exemple : l'oxygène dissous, la température, le pH, la présence de composés inorganiques ou de métaux dissous [109] .

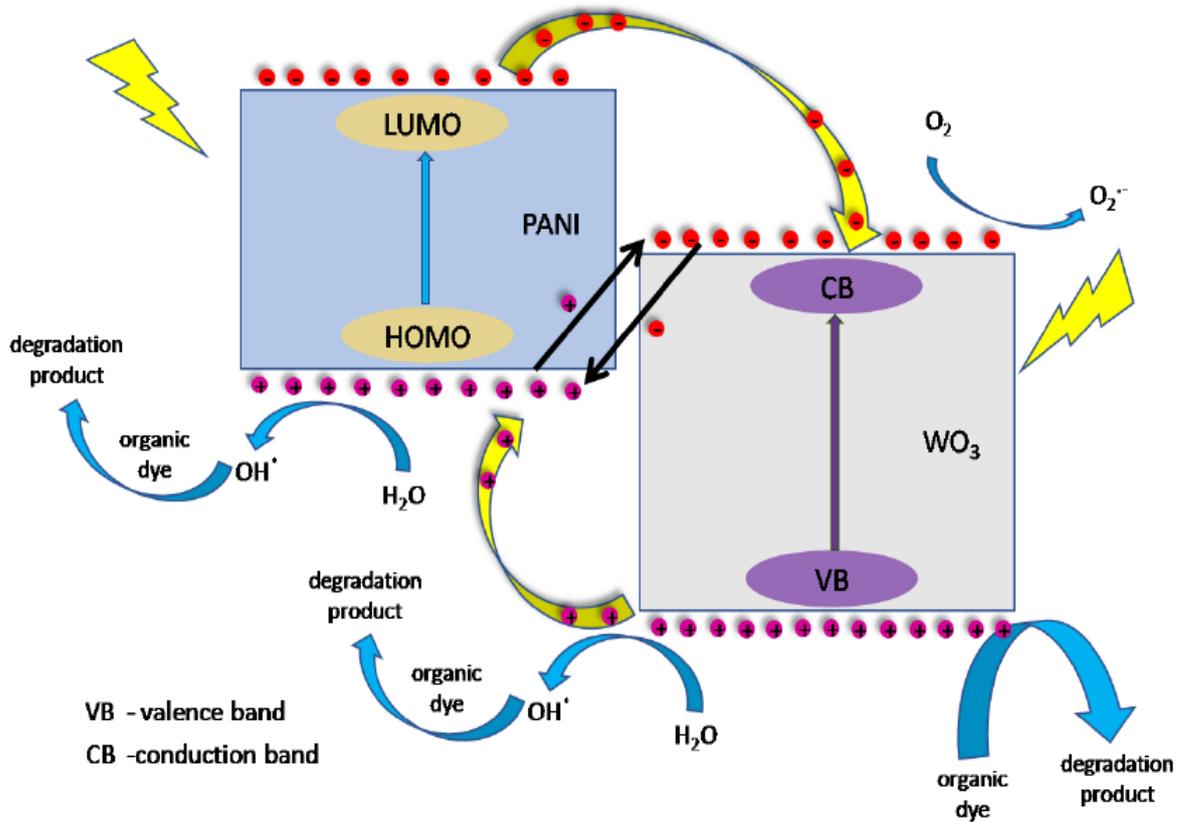


Figure I.16 : Schéma simplifié d'une décomposition photochimique d'un colorant par le photocatalyseur pani/WO₃[110]

Références bibliographiques :

- [1] M. Roe, J. Ginder, P. Wigen, A. Epstein, M. Angelopoulos et A. MacDiarmid, Photoexcitation of polarons and molecular excitons in emeraldine base, *Phys Rev Lett* 60, 2789 (1988).
- [2] A. Mirmohseni et A. Oladegaragoze, Anti-corrosive properties of polyaniline coating on iron, *Synth Met* 114, 105 (2000).
- [3] A. Diaz et J. Logan, Electroactive polyaniline films, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 111,111 (1980).
- [4] K. Ryu, K. Kim, N. Park, Y. Park et S. Chang, Symmetric redox supercapacitor with conducting polyaniline electrodes, *J Power Sources* 103, 305 (2002).
- [5] A. Kukla, Y. Shirshov et S. Piletsky, Ammonia sensors based on sensitive polyaniline films, *Sens Actuators B Chem* 37, 135 (1996).
- [6] Z. Jin, Y. Su et Y. Duan, An improved optical pH sensor based on polyaniline, *Sensors and Actuators B Chemistry* 71, 118 (2000).
- [7] Z. Liu, J. Zhou, H. Xue, L. Shen , H. Zang et W. Chen, Polyaniline/TiO₂ solar cells, *Synthetic Metals* 156, 721 (2006).
- [8] Z. Liu, W. Guo, D. Fu et W. Chen, p-n heterojunction diodes made by assembly ofITO/nanocrystalline TiO₂/PANI/ITO *Synthetic Metals* 156, 414 (2006).
- [9] R. S. Potember, R. C. Hoffman, H. S. Hu, J. E. Cocchiaro, C. A. Viands, R. A. Murphy, T. O. Poehler, *Polymer*, 28, 574 (1987).
- [10] M. Aldissi, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 1, 24(1989).
- [11] E. Genies, "Des plastiques conducteurs". *Pour la science*. Avril (1988).
- [12] J. C. Dubois, P. Michel, *Polymères Conducteurs, Techniques de l'Ingénieur, Traité Electronique*, E1860, 1–13 (1993).
- [13] *Handbook of Solid State Batteries and Capacitors* (Ed. M Z A Munshi) Intermedics Inc., USA, 740 (1995).
- [14] P. Stevens, F. Novel-Cattin, A. Hammou, C. Lamy, M. Cassir, *Piles à Combustible, Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie électrique*, D3340, 1–28 (2000).
- [15] A. G. Green, A. E. Woodhead, *J. Chem. Soc., Trans.*, 97, Part I, 2388–2403 (1910).
- [16] H. Shirakawa, E. J. Louis, A.G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 16, 578–580 (1977).

- [17] A. Pron, P. Rannou, *Polymer science* 27 (2002) 135.
- [18] Sandrine MARTINS, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble I, chapitre I, (2007)
- [19] Jimmy Bouchard, mémoire de maître ès sciences, l'Université Laval, Canada, (2000).
- [20] J.P. Bonnet, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble I, Chapitre II, , (2004).
- [21] PAYERNE Renaud, thèse doctorat, Université JOSEPH FOURIER – Grenoble I (2004).
- [22] 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.
- [23] N. V. Bhat, D. T. Seshadri, S. Radhakrishnan, *Textile Research Journal*, (2004).
- [24] Krzytof Bienkowski, thèse de doctorat, université de JOSEPH FOURIER-Grenoble I (2006).
- [25] Hubert Pages, thèse de doctorat, université de TOURS (2001)
- [26] J.P. Bonnet, Synthèse et mise en oeuvre de polyaniline conductrice à stabilité thermique améliorée, Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I, Chapitre II, (2004).
- [27] J. Li, H. Xie, Y. Li, J. Liu and Z. Li, *J. Power Sources* 196 (2011) 10775.
- [28] J.-C. Chiang and A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.* 13 (1986) 193.
- [29] H. Gomez, M. K. Ram, F. Alvi, P. Villalba, E. Stefanakos and A. Kumar, *J. Power Sources* 196 (2011) 4102.
- [30] W.-S. Huang, B. D. Humphrey and A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1* 82 (1986) 2385.
- [31] S. Bhadra, N. K. Singha and D. Khastgir, *J. Appl. Polym. Sci.* 104 (2007) 1900.
- [32] L. Duic, Z. Mandic and F. Kovacicsek, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 32 (1994) 105.
- [33] H. Gao, T. Jiang, B. Han, Y. Wang, J. Du, Z. Liu and J. Zhang, *Polymer* 45 (2004) 3017.
- [34] H. Guan, L.-Z. Fan, H. Zhang and X. Qu, *Electrochim. Acta* 56 (2010) 964.
- [35] A. A. Syed and M. K. Dinesan, *Talanta* 38 (1991) 815.
- [36] Z. Zhang, Z. Wei and M. Wan, *Macromolecules* 35 (2002) 5937.
- [37] I. Sapurina and J. Stejskal, *Polym. Int.* 57 (2008) 1295.
- [38] M. D. Catedral, A. K. G. Tapia, R. V. Sarmago, J. P. Tamayo and E. J. d. Rosario, *Science Diliman* 16 (2004) 41.
- [39] N. Bicak, B. F. Senkal and E. Sezer, *Synth. Met.* 155 (2005) 105.
- [40] S. A. Nabi, A. Akhtar, M. D. A. Khan and M. A. Khan, *Desalination* 340 (2014) 73.

- [41] W. Wu, D. Pan, Y. Li, G. Zhao, L. Jing and S. Chen, *Electrochim. Acta* 152 (2015) 126.
- [42] P. Banerjee, S. N. Bhattacharyya, and B. M. Mandal, —Poly(vinyl methyl ether) Stabilized Colloidal Polyaniline Dispersions, *Langmuir*, vol. 11, no. 7, Jul. 1995.
- [43] P. J. Kinlen, J. Liu, Y. Ding, C. R. Graham, and E. E. Remsen, —Emulsion Polymerization Process for Organically Soluble and Electrically Conducting Polyaniline, *Macromolecules*, vol. 31, no. 6, Mar. 1998.
- [44] Z. Wei and M. Wan, —Hollow Microspheres of Polyaniline Synthesized with an Aniline Emulsion Template, *Adv. Mater.*, vol. 14, no. 18, Sep. 2002.
- [45] S. Bhadra, D. Khastgir, N. K. Singha and J. H. Lee, *Prog. Polym. Sci.* 34 (2009) 783.
- [46] G. Ćirić-Marjanović, *Synth. Met.* 177 (2013) 1.
- [47] M. C. Bernard and A. Hugot-Le Goff, *Electrochim. Acta* 52 (2006) 595.
- [48] J. M. Ginder, A. F. Richter, A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein, *Solid State Commun.* 63 (1987) 97.
- [49]- Tsocheva D., Zlatkov T., Terlemezyan L., *J. Thermal Anal.*, 53,895 (1998)
- [50]-Angelopoulos M., Asturias C.E., Ermer S.P., Ray E., Scherer E.M., Mac Diarmid A G., Akhtar M.A., Epstein A.J., *Molec.Cryst. Liq. Cryst.*, 160,151 (1988)
- [51]- Haa C.C., Shackleton L.W., Elsenbaumei R L., Symposium on Electrical, Optical, and Magnetic Properties of Organic Solid State Materials, Boston, MA, , Dec. 6 (1991)
- [52]- Andreatta A., Cao Y., Chiang J.C., Heeger A.J., Smith P., *Synth. Met.* 26,383 (1988)
- [53]- Pouget J.P., Jozefowicz M.E, Epstein A.J., Tang X., Mac Diarmid A.G, *Macromolecules*, 24,779 (1991)
- [54]- Bonne J.P., Synthèse et mise en œuvre de poly aniline conductrice à stabilité Thermique améliorée, Thèse de l'Université Joseph Fourier Grenoble I,(2004)
- [55] B. Wessling, —Dispersion as the link between basic research and commercial applications of conductive polymers (polyaniline), *Synth. Met.*, vol. 93, no. 2, Mar. 1998.
- [56] M. S. Cho, S. Y. Park, J. Y. Hwang, and H. J. Choi, —Synthesis and electrical properties of polymer composites with polyaniline nanoparticles, *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 24, no. 1–2, Jan. 2004.
- [57] J. Huang, S. Virji, B. H. Weiller, and R. B. Kaner, —Polyaniline Nanofibers: Facile Synthesis and Chemical Sensors, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 2, Jan. 2003.
- [58] M. Nechtschein, C. Santier, J. P. Travers, J. Chroboczek, A. Alix, and M. Ripert, —Water effects in polyaniline: NMR and transport properties, *Synth. Met.*, vol. 18, no. 1–3, Feb. 1987.
- [59] K. Ogura, T. Saino, M. Nakayama, and H. Shiigi, —The humidity dependence of the electrical conductivity of a soluble polyaniline–poly(vinyl alcohol) composite film, *J. Mater. Chem.*, vol. 7, no. 12, Jan. 1997.

- [60] M. Bouhadid, N. Redon, H. Plaisance, J. Desbrières, and S. Reynaud, —Effect of Humidity on Ammonia Gas Sensitivity of Intrinsically Conducting Composite Films, *Macromol. Symp.*, vol. 268, no. 1, Jul. 2008.
- [61] J. L. Wojkiewicz, V. N. Bliznyuk, S. Carquigny, N. Elkamchi, N. Redon, T. Lasri, A. A. Pud, and S. Reynaud, —Nanostructured polyaniline-based composites for ppb range ammonia sensing, *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 160, no. 1, Dec. 2011.
- [62] Z. M. Tahir, E. C. Alocilja, and D. L. Grooms, —Polyaniline synthesis and its biosensor application, *Biosens. Bioelectron.*, vol. 20, no. 8, Feb. 2005.
- [63] E. Shoji and M. S. Freund, —Potentiometric Saccharide Detection Based on the pKa Changes of Poly(aniline boronic acid), *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 42, Oct. 2002.
- [64] Y. Ma, N. Li, C. Yang, and X. Yang, —One-step synthesis of water-soluble gold nanoparticles/polyaniline composite and its application in glucose sensing, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 269, no. 1–3, Nov. 2005.
- [65] Y. Yoshioka and G. E. Jabbour, —Desktop inkjet printer as a tool to print conducting polymers, *Synth. Met.*, vol. 156, no. 11–13, Jun. 2006.
- [66] D. Bowman and B. R. Mattes, —Conductive Fibre Prepared From Ultra-High Molecular Weight Polyaniline for Smart Fabric and Interactive Textile Applications, *Synth. Met.*, vol. 154, no. 1–3, Sep. 2005.
- [67] A. Ohtani, M. Abe, M. Ezoe, T. Doi, T. Miyata, and A. Miyake, —Synthesis and properties of high-molecular-weight soluble polyaniline and its application to the 4MBcapacity barium ferrite floppy disk's antistatic coating, *Synth. Met.*, vol. 57, no. 1, Apr. 1993.
- [68] M. S. Cho, Y. H. Cho, H. J. Choi, and M. S. Jhon, —Synthesis and Electrorheological Characteristics of Polyaniline-Coated Poly(methyl methacrylate) Microsphere: Size Effect, *Langmuir*, vol. 19, no. 14, Jul. 2003.
- [69] H. Bai, Q. Chen, C. Li, C. Lu, and G. Shi, —Electrosynthesis of polypyrrole/sulfonated polyaniline composite films and their applications for ammonia gas sensing, *Polymer*, vol. 48, no. 14, Jun. 2007.
- [70] J.-S. Kim, S.-O. Sohn, and J.-S. Huh, —Fabrication and sensing behavior of PVF2 coated-polyaniline sensor for volatile organic compounds, *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 108, no. 1–2, Jul. 2005.
- [71] R. Nohria, R. K. Khillan, Y. Su, R. Dikshit, Y. Lvov, and K. Varahramyan, —Humidity sensor based on ultrathin polyaniline film deposited using layer-by-layer nano-assembly *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 114, no. 1, Mar. 2006.
- [72] C. Muthukumar, S. D. Kesarkar, and D. N. Srivastava, —Conductometric mercury [II] sensor based on polyaniline–cryptand-222 hybrid, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 602, no. 2, Apr. 2007.
- [73] J. Ren, F. He, L. Zhang, C. Su, and Z. Liu, —A new B-PAn-P system for the detection of bacteria population, *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 125, no. 2, Aug. 2007.

- [74] A. A. Syed and M. K. Dinesan, —Polyaniline: Reaction stoichiometry and use as an ion-exchange polymer and acid/base indicator, *Synth. Met.*, vol. 36, no. 2, Jun. 1990.
- [75] A. . MacDiarmid, L. . Yang, W. . Huang, and B. . Humphrey, —Polyaniline: Electrochemistry and application to rechargeable batteries, *Synth. Met.*, vol. 18, no. 1–3, Feb. 1987.
- [76] Y. Qiao, C. M. Li, S.-J. Bao, and Q.-L. Bao, —Carbon nanotube/polyaniline composite as anode material for microbial fuel cells, *J. Power Sources*, vol. 170, no. 1, Jun. 2007.
- [77] A. Watanabe, K. Mori, Y. Iwasaki, Y. Nakamura, and S. Niizuma, —Electrochromism of polyaniline film prepared by electrochemical polymerization, *Macromolecules*, vol. 20, no. 8, Aug. 1987.
- [78] Y. S. Zou et al., « Structural and optical properties of WO₃ films deposited by pulsed laser deposition », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 583, p. 465-470, janv. 2014.
- [79] Qi, K.; Wei, J.; Sun, M.; Huang, Q.; Li, X.; Xu, Z.; Wang, W.; Bai, X. Real-Time Observation of Deep Lithiation of Tungsten Oxide Nanowires by In Situ Electron Microscopy. *Angew. Chem.* 2015, 127 (50), 15437–15440.
- [80] Wriedt, H. A. The O-W (oxygen-Tungsten) System. *Bull. Alloy Phase Diagr.* 1989, 10 (4), 368–384.
- [81] Migas, D. B.; Shaposhnikov, V. L.; Rodin, V. N.; Borisenko, V. E. Tungsten Oxides. I. Effects of Oxygen Vacancies and Doping on Electronic and Optical Properties of Different Phases of WO₃. *J. Appl. Phys.* 2010, 108 (9), 093713.
- [82]. Salje, E., The orthorhombic phase of WO₃. *Acta Crystallographica B* 1977, 33, (2), 574-577.
- [83]. Schröder, F. A., Contributions to the chemistry of Mo and W. The structures of the triclinic and orthorhombic modifications of WO₃. *Acta Crystallographica A* 1976, 32, (2), 342-344.
- [84]. Woodward, P. M.; Sleight, A. W.; Vogt, T., Structure refinement of triclinic tungsten trioxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 1995, 56, (10), 1305-1315.
- [85]. Gerand, B.; Nowogrocki, G.; Guenot, J.; Figlarz, M., Structural study of a new hexagonal form of tungsten trioxide. *Journal of Solid State Chemistry* 1979, 29, (3), 429-434.
- [86] J. F. Marucco : *Chimie des solides*. EDP Sciences, 2004.
- [87] E. Lassner et W. D. Schubert : *Tungsten : Properties, Chemistry, Technology of the Elements, Alloys, and Chemical Compounds*. Springer US, 1999.
- [88] H. Wang, Y. Xu, M. Goto, Y. Tanaka, M. Yamazaki, A. Kasahara et M. Tosa : Thermal conductivity measurement of tungsten oxide nanoscale thin films. *Materials Transactions*, 47(8):1894–1897, 2006.
- [89] S. Sawada et G. C. Danielson : Optical Indices of Refraction of WO₃. *Phys. Rev.*, 113:1008–1013, 1959.

- [90] C. G. Granqvist : Chapter 2 - bulk crystalline tungsten oxide. In C. G. Granqvist, éditeur : Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, pages 19 – 27. Elsevier Science B. V., Amsterdam, 1995.
- [91] C. Charles, N. Martin, M. Devel, J. Ollitrault et A. Billard : Correlation between structural and optical properties of WO₃ thin films sputter deposited by glancing angle deposition. Thin Solid Films, 534:275 – 281, 2013.
- [92] T. Nishide et F. Mizukami : Control of refractive index of sol-gel tungsten oxide films. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 6(3):263–267, 1996.
- [93] M. C. Rao et O. M. Hussain : Optical Properties of Vacuum Evaporated WO₃ Thin Films. Research Journal of Chemical Sciences, 1(1):76–80, 2011.
- [94] M Rubin, K von Rottkay, SJ Wen, N Ozer et J Slack : Optical indices of lithiated electrochromic oxides. Solar Energy Materials and Solar Cells, 54(1-4):49–57, AUG 1998.
- [95] K Bange : Colouration of tungsten oxide films : A model for optically active coatings. Solar Energy Materials and Solar Cells, 58(1): 1–131, 1999.
- [96] M. Park, J. H. Seo, H. Song et K. M. Nam : Enhanced Visible Light Activity of Single-Crystalline WO₃ Microplates for Photoelectrochemical Water Oxidation. The Journal of Physical Chemistry C, 120(17):9192–9199, 2016.
- [97] Ozkan, E.; Lee, S.-H.; Tracy, C. E.; Pitts, J. R.; Deb, S. K. Comparison of Electrochromic Amorphous and Crystalline Tungsten Oxide Films. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 2003, 79 (4), 439–448.
- [98] Limaye, M. V.; Chen, J. S.; Singh, S. B.; Shao, Y. C.; Wang, Y. F.; Pao, C. W.; Tsai, H. M.; Lee, J. F.; Lin, H. J.; Chiou, J. W.; Yang, M. C.; Wu, W. T.; Chen, J. S.; Wu, J. J.; Tsai, M. H.; Pong, W. F. Correlation between Electrochromism and Electronic Structures of Tungsten Oxide Films. RSC Adv. 2014, 4 (10), 5036–5045.
- [99] Lévy, F., 1995, Traité des matériaux. 18. physique et technologie des semiconducteurs, Première Edition, Presse polytechniques et universitaire romandes, Lausanne.
- [100] Anne BLAYO « Composition et caractéristiques des encres, formulation des encres pour l'impression »,2007.
- [101] O. Bezencenet, «Propriétés et couplage d'échange dans le système modèle : Co/ α -Fe₂O₃ (0001)», Thèse de doctorat, Université Paris-VI. (2008).
- [102] A. Bataille « Etude des propriétés physiques des films de Fe₃O₄ épitaxiés et de la polarisation en spin à l'interface Fe₃O₄/-Al₂O₃". Matière Condensée [cond- mat]. Université Paris Sud - Paris XI, 2005 . Français.
- [103] B. Mauvernay « Nanocomposites d'oxydes de fer en couches minces. Etudes de leur élaboration et de leurs propriétés en vue de leur utilisation comme matériaux sensibles pour la détection thermique. » Thèse de doctorat, l'université de Toulouse, 2008.

- [104] TAMAOUCHT Soumia, LAKEL Selma « Contribution à l'étude du déchet de l'encre calcinée. » Mémoire de fin d'études En vue de l'obtention du diplôme MASTER, Université Blida 1, 2020.
- [105] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today*, 53 (1999) (1) 115-129
- [106] S. Šegota, L. Čurković, D. Ljubas, V. Svetličić, I. F. Houra, N. Tomašić, Synthesis, characterization and photocatalytic properties of sol–gel TiO₂ films, *Ceramics International* 37 (2011) (4) 1153-1160
- [107] PERAL J., DOMENECH X., OLLIS D.F., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.*, 1997,70: 117-140.
- [108] ROBERT D., PISCOPO A., WEBER J.V., *Solar Energy*, 2004, 77: 553-558.
- [109] PAZ Y., *Comptes Rendus Chimie*, 2006,9:774-787.
- [110] Szkoda, M., Zarach, Z., Trzcíński, K. et Nowak, AP (2020). Une exfoliation aqueuse de WO₃ comme voie de fabrication des contre-ions—Amélioration des propriétés photocatalytiques et capacitives du composite polyaniline/WO₃. *Documents*, 13(24), 5781.

Chapitre II: PARTIE **EXPÉRIMENTALES**

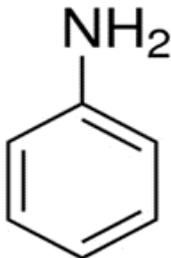
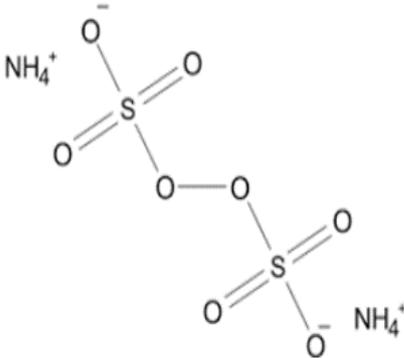
Chapitre II: PARTIE EXPÉRIMENTALE

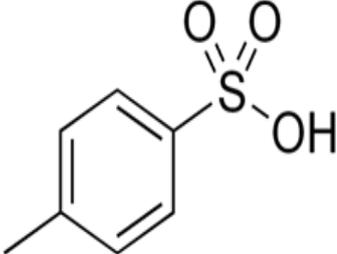
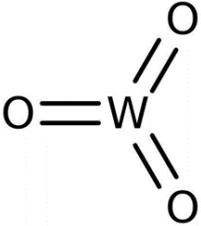
Introduction :

Ce chapitre est consacré à la description du matériel et des méthodes expérimentales employées pour la synthèse chimique de la polyaniline /nanocharge. Ce chapitre est également dédié à la description des méthodes de caractérisation des échantillons par spectroscopies FTIR et UV-VIS, MEB-EDS ainsi que la mesure de la conductivité.

II.1 Les produits utilisés :

Tableau II.1 : les caractéristique physico-chimique des produits utilises.

Le nom	Caractère physico-chimique	Pictogramme de sécurité
Aniline (PRS) 	Formule : C ₆ H ₅ NH ₂ Masse molaire : 93,13 g/mol Nom IUPAC : Phenylamine Masse volumique : 1,02 g/cm ³ Point de fusion : -6,3 °C Point d'ébullition : 184,1°C	
Persulfate d'ammonium (biochem chemopharma) 	Masse molaire : 228,18 g/mol Formule : (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ Masse volumique : 1,98 g/cm ³ Point de fusion : 120 °C Solubilité : dans l'eau à 20 °C: bonne (582 g·L ⁻¹) Nom IUPAC : peroxodisulfate d'ammonium	

<p>Acide paratoluènesulfonique</p> 	<p>Nom IUPAC : acide 4-méthylbenzènesulfonique. Formule : C₇H₈O₃S Masse molaire : 172,202 g/mol T° fusion : 106 °C T° ébullition : 185 à 187 °C Masse volumique : 1,24 g·cm⁻³ à 20 °C</p>	
<p>Acide chlorhydrique (honeywell) (fulka)</p> $\text{H}_3\text{O}^+ \text{Cl}^-$	<p>Formule : HCl Masse molaire : 36,461 g/mol H 2,76 %, Cl 97,23 % T° fusion : -30 °C à 37 °C T° ébullition : 48 °C, 38 % HCl Nom IUPAC : acide chlorhydrique.</p>	
<p>Trioxyde de tungstène</p> 	<p>Formule : WO₃ Masse molaire : 231,84 g/mol Masse volumique : 7,16 g/cm³ Point de fusion : 1 473 °C Masse volumique : 7,16 g·cm⁻³</p>	
<p>Déchets d'encre calciner à 700 °C</p>	<p>\</p>	<p>\</p>

II.2 Synthèse de la polyaniline :

Méthode de synthèse :

La synthèse de la polyaniline est réalisée en utilisant une concentration molaire du monomère égale à 1 M et un rapport molaire oxydant (APS) / monomère égal à 1 aussi.

La synthèse se déroule comme suit : 4,6 g d'aniline et 0,3 g de bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) sont mélangés dans 80 ml d'eau déminéralisé, en suite 1,22 g du persulfate d'ammonium (APS) est dissouts dans 20 ml d'eau déminéralisé. Ces deux solutions sont ensuite maintenues à basse température (environ 5°C) pendant 30 min avec agitations, puis ont mélange les deux solutions (on ajouton la solution de l'APS à la périmer solution) rapidement et on laisse sous agitation pendant 1 h dans un bain de glasses. [1]

II.3. Protocole de dopage du polyaniline :

II.3.1.dopage avec les nanocharge :

Afin de réaliser ce là, nous avons gardé le même Protocol de synthèse du pani sauf que nous avons ajouté les nanocharges a un taux de 7 %.

Les expériences étaient comme suit pour les deux méthodes :

1. Le dopage avec une seul charge soit (WO_3 ou DEC), les deux charges était dissoute dans le milieu réactionnelle, dans les 50 ml de avant l'ajoute de l'aniline et on laisse sous agitation pendant 30 minute.
2. Dopage avec une association des deux charges soit (WO_3 et DEC) (1M / 2M) et (2M / 1M) respectivement qui dissout de la même manière que précédemment.
3. Par la suit on ajoute au milieu l'aniline et ont laissé sous agitation pendant 30 min.
4. Puis on poursuit les étapes comme ils ont détaillé dans II.2.

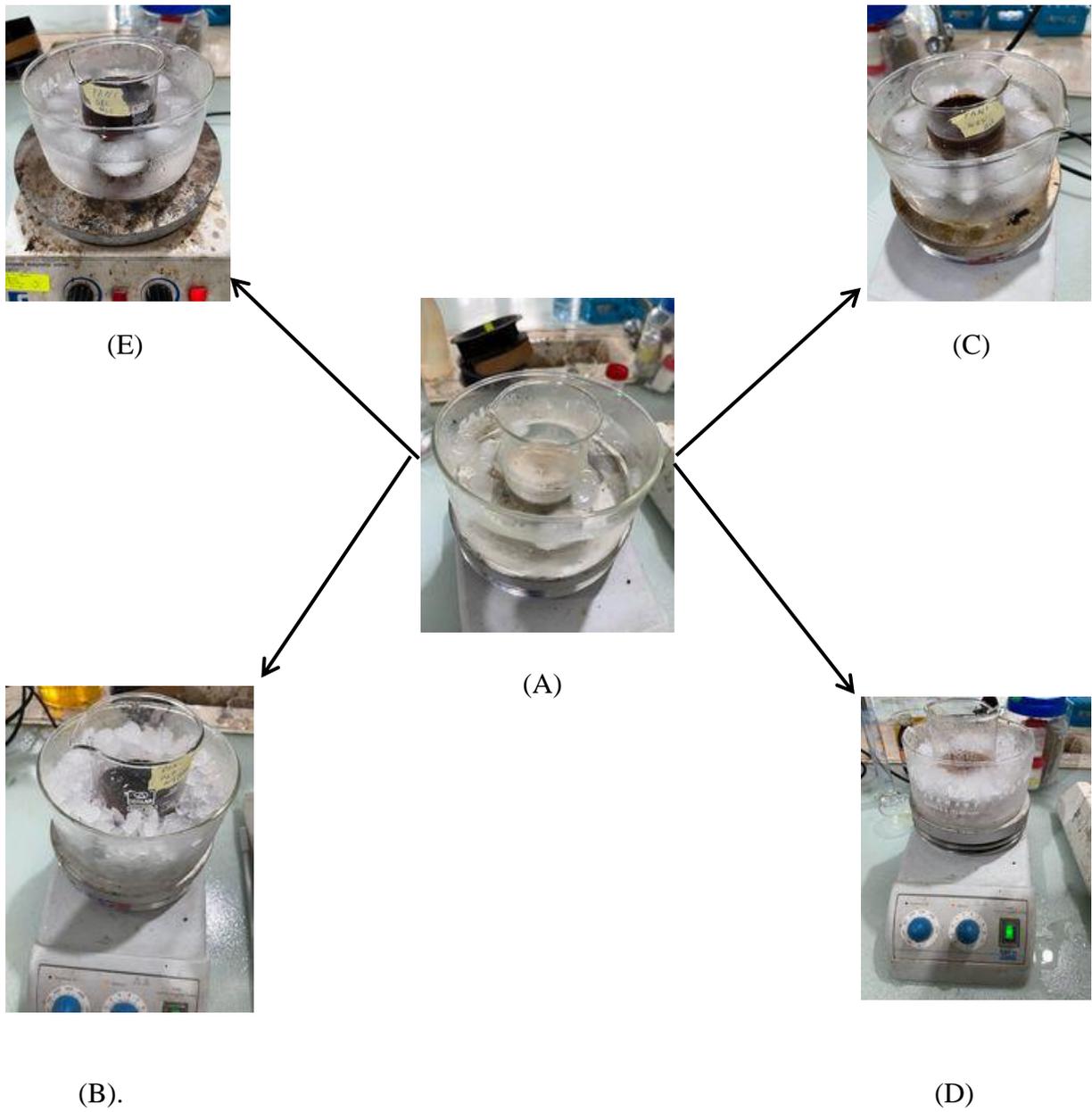


Figure II.1 : la représentation des dispersions des charges dans le milieux (A) milieux eau déminéraliser sans charge (B) (WO_3 et DEC) pour (2M / 1M) (C) WO_3 (D) (WO_3 et DEC) pour (1M / 2M) (E) DEC.

une fois les synthés fin (après avoirs laisses pendant 1h sous agitation) , ont laisse les produits obtenu ce sédimerter pendant 24h , puis en récupère les précipiter est on procède a un rinçage a sous vide avec l'eau et éthanol qui se déroule comme suit (Figure II.3) :

- On commence par un rinçage avec l'eau distiller jusqu'à ce que le filtras arrive au Ph de l'eau distiller.
- Puis toujours sous vide en procède a un rinçage avec de l'éthanol absolu (4 a 5 fois).

Une fois les rinçages terminer en mis a sécher dans une étuve les poudre obtenu à 70°C comme le montre la (Figure II.4).

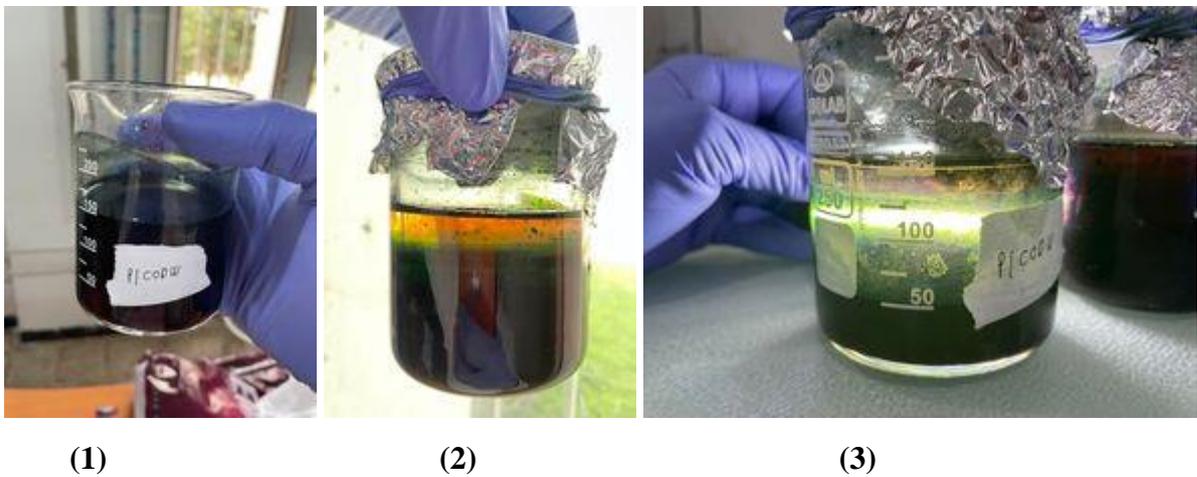


Figure II.2: représente la sédimentation des produits (1) 0 h (2) environ 4h (3) après 24h.

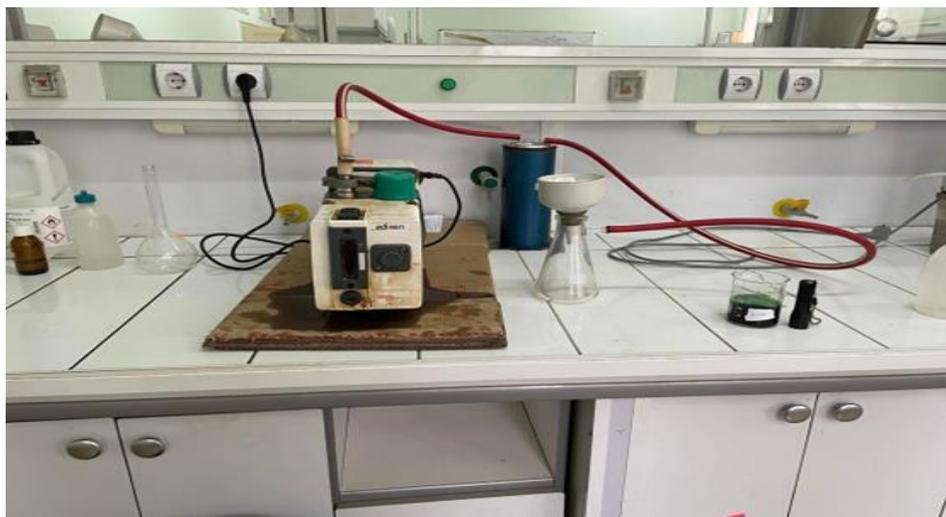
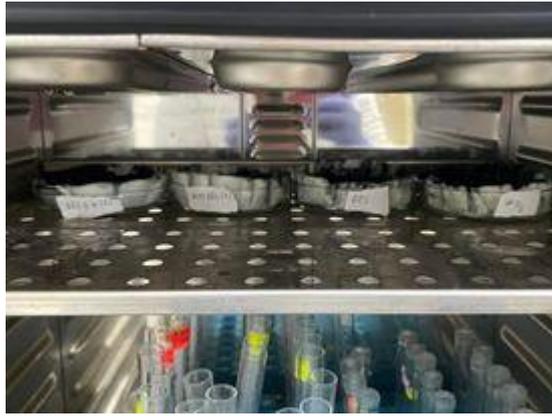


Figure II.3: procéder a rinçage sous vide.



(a)



(b)

Figure II.4 : (a) les poudre mis a sécher (b) la poudre une fois sécher.

II.4. Préparation de film (polymère/nanocharge) est l'appliquée sur une pastille de PVC :

Dans un bécher, on prépare un mélange de L'APTS et l'éthanol (jusqu'à ce que les cristaux de l'APTS devienne un gel) puis on ajoute notre poudre de polymère puis on agite bien le mélange jusqu'à ce qu'il prend une couleur vert foncée, une fois fait ont égalisé d'une façon la plus uniforme possible sur une pastille de PVC (de surface de 2 ou 3 cm^2) et on mis a sécher dans une étuve a 70°C jusqu'à solidification du gel, le résultat dans la figure II.5.



Figure II.5 : le dépôt du film sur une pastille de PVC.

II.5 Test photo catalytique :

Protocole suivie :

Les tests photo catalytiques ont été effectués pour les échantillons WO_3 / pani, DEC/ pani et (WO_3 /DEC (1M/2M)) / pani . Les expériences de photocatalyse ont été étudiées sous lumière visible pour son efficacité photocatalytique . Une solution de bleu de méthylène a été utilisée pour analyser l'efficacité photocatalytique pour observer son taux de dégradation tous les 15 min) .

Une solution de colorant bleu de méthylène à 10 ppm.de 100 ml puis on ajouter 1,43 g de composer polymère charge puis on les garde dans l'obscurité pendant 1h sous agitation afin d'obtenir équilibre adsorption-désorption.

Avant de le mettre sous la lumière visible, 2 ml de solution d'échantillon ont été prélevé pour traiter une mesure d'absorbance afin d'obtenir une valeur d'absorbance de 0h.

La source de lumière visible est soutenue par une source de lumière ultraviolette avec une ampoule lumière de 85W/200v/50Hz.

Ensuite, mettez la solution d'échantillon sous lumière visible pendant 1 heures et toutes les 15 min 2 ml de solution d'échantillon ont été pipeté pour tester son intensité d'absorbance via spectrophotomètre uv-visible.

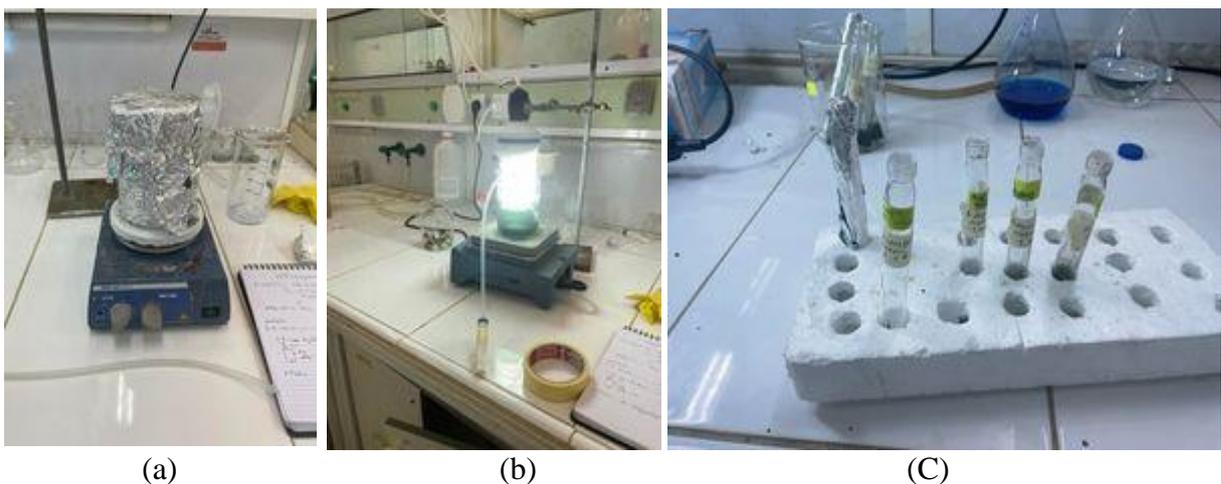


Figure II 6 : les étapes réaliser au cours de la photocatalyse (a) l'absorbance dans le noir (b) l'exposition à la lumière (c) les échantillons pris au cours du temp.

II.6. Méthode d'analyse et caractérisation

II.6.1 Fluorescence des rayons X :

L'analyse élémentaire par fluorescence de rayons X, ou XRF, fonctionne selon le principe suivant : Un faisceau d'excitation primaire est généré par un tube à rayons X Figure, ci-contre.

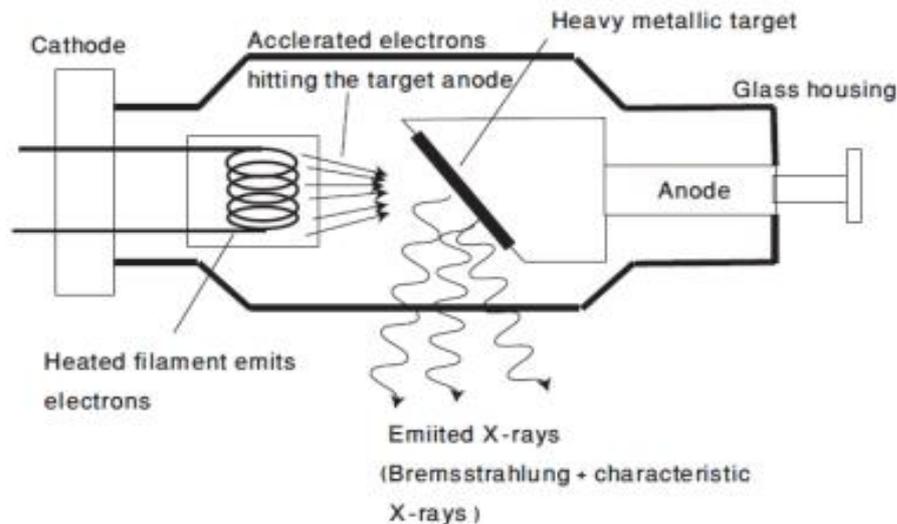


Figure II.7 : schéma de composition et de fonctionnement d'un tube à rx asma khalid and all, 2011

Dans ce tube, un courant à haute tension accélère les électrons émis par une cathode qui vont percuter une cible, souvent une fenêtre métallique, du côté anodique du tube. On génère alors des rayons X par Bremsstrahlung ou rayonnement de freinage contenant quelques raies caractéristiques du métal de composition de l'anode.[2] Ce faisceau primaire de photons est projeté sur la surface d'un échantillon à analyser. Les rayons X pénètrent alors la matière et interagissent avec elle. Il existe différents types d'interactions entre photons et matière. L'effet Photoélectrique ou de fluorescence X Lors de cette interaction, un électron des orbitales internes de l'atome est arraché, ce qui laisse l'atome excité (ou ionisé) et peu stable. Pour retrouver sa stabilité, l'atome ionisé fait redescendre un électron d'une orbitale supérieure et émet donc un rayon X (photon). Ces photons émis par la matière qui se désexcite se nomment rayonnement secondaire ou rayonnement de fluorescence X. [3] Il se trouve que chaque atome émet des photons d'énergies différentes, propres à la nature élémentaire de cet atome et à ses couches de transition. La probabilité qu'un photon arrache un électron à un atome augmente à mesure que l'énergie du photon est proche de l'énergie liant l'électron à cet atome [4].

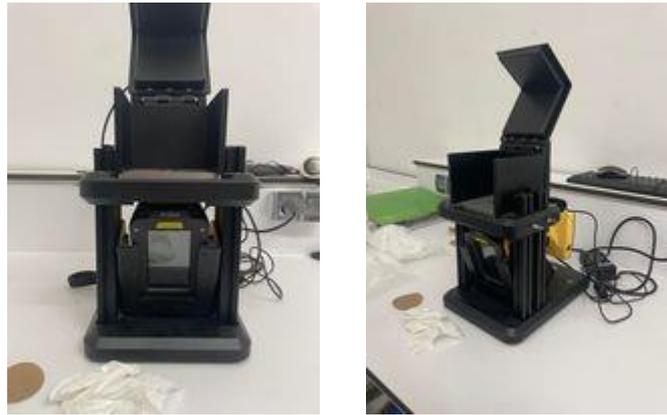


Figure II.8: L'analyseur XRF (Fluorescence X) portable X-200

II.6.2. Principe de fonctionnement du MEB :

Le principe de la microscopie électronique à balayage est de synchroniser le mouvement du faisceau d'électrons focalisé sur l'échantillon avec le mouvement du faisceau d'électrons sur l'écran cathodique. [5].

Lorsqu'un faisceau d'électrons d'énergie E_0 pénètre dans un échantillon solide, une série d'interactions élastiques et inélastiques se produit. En particulier, les interactions élastiques avec le noyau provoquent un changement plus ou moins rapide ("diffusion") de la direction des électrons incidents. Ces interactions se traduisent par des "orbitales d'électrons" de longueur finie et de forme aléatoire pour chaque électron. Les interactions inélastiques provoquent une perte progressive d'énergie, principalement par le transfert des orbitales atomiques aux électrons, provoquant une excitation et une ionisation des atomes présents. Il est également, dans une moindre mesure, causé par les pertes de rayonnement (bremsstrahlung) lors des interactions avec les noyaux atomiques. souvent aussi appelé bremsstrahlung).

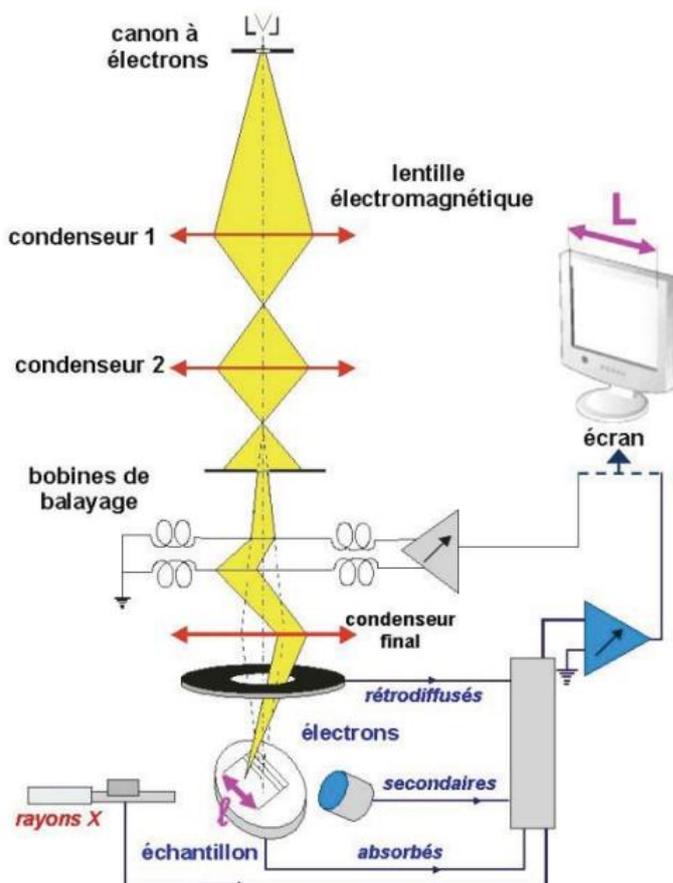


Figure II.9 : Coupe d'une colonne Jeol 35CF (document CMT) et schéma de principe du microscope électronique à balayage.



Figure II.10: microscope électronique à balayage quanta 650.

II.6.3. caractérisation des semi- conducteurs (Méthode de quatre pointes).

La méthode des 4 points peut être utilisée aussi bien pour les matériaux épais que pour les couches minces (peintes ou isolées au mastic sur support isolant). C'est une technique qui fonctionne très bien pour des couches implantées à la surface du substrat. Mesurez rapidement tous les types de résistance semi-conducteur. Implémentez la méthode de résistance métallique à quatre points en utilisant quatre points. (Généralement un alliage de tungstène) est placé sur la surface de l'échantillon (Fig. II.12). Les deux points externes (1 et 4) sont utilisés pour taper i . Les bornes (2 et 3) sont utilisées pour la chute de tension V . Notez que la différence entre les différents pics est 'S'. Constante générale.[6]

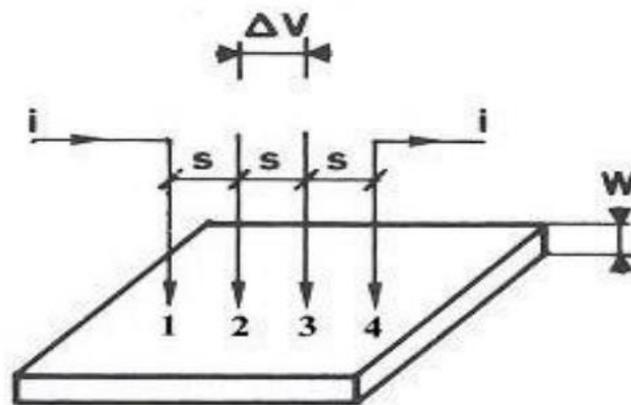


Figure II.11: Principe de la détermination de la résistivité électrique par la méthode de quatre points.[7]

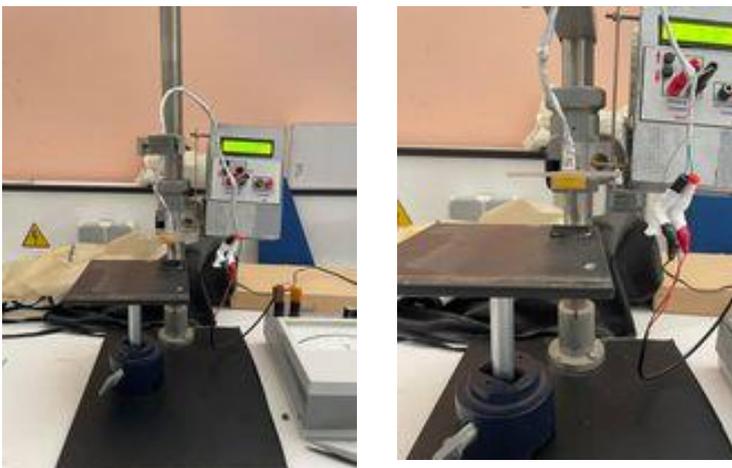


Figure II.12: le procédé utiliser pour la mesure de la résistance

II.7...Mesure V/I sur une couche mince d'épaisseur e et de résistivité ρ :

Si l'épaisseur est négligeable par rapport aux autres dimensions, on peut construire un

Modèle bidimensionnel de la conduction qui donne :
$$\frac{V}{I} = K \cdot \frac{\rho}{e}$$

K étant un coefficient sans dimension caractéristique de la géométrie 2D (forme des contours, position des contacts) (valeur pratique : $1/K = 4.532$).

Le rapport ρ/e caractérise la couche, on le note R_{\square} . On a alors :
$$\frac{V}{I} = K \cdot R_{\square}$$

II.8 La spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application comprise entre 200 et 800 nm, en effet pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes [7].

Le résultat correspond à des spectres d'émission ou d'absorption [8], qui ressemble à des courbes de variation d'absorption en fonction de la longueur d'ondes, il est obtenu par un spectrophotomètre à une lumière sensiblement monochromatique, ou le chromophore est le site dont la structure de l'élément à étudier possède l'aptitude à absorber les photons UV ou visible. Il est caractérisé par la longueur d'onde la plus absorbée (λ_{\max}), et l'aptitude la plus importante à absorber les photons à cette longueur d'onde (ξ_{\max}) [9].

II.8.1 Principe de la spectrophotométrie UV-visible

Le spectrophotomètre est un appareil permettant de mesurer l'absorbance d'une solution, pour différentes longueurs d'ondes. Pour cela, il fait passer un rayon d'une longueur d'onde choisie à travers une cuve contenant la solution à étudier (figure II.13). Les molécules de la solution absorbent plus ou moins le rayon lumineux, on définit alors l'absorbance pour cette longueur d'onde [10]

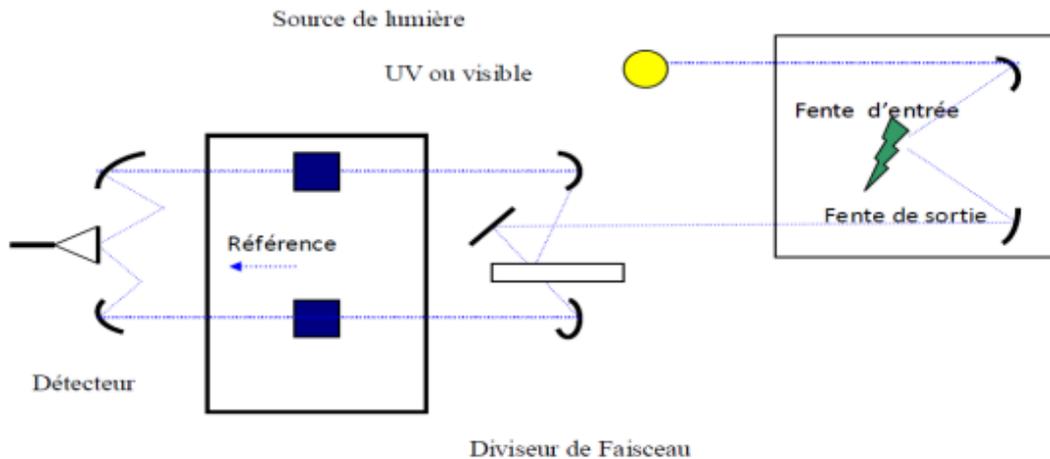


Figure II.13: Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [10]

Les molécules qui présentent un spectre d'absorption UV-visible sont celles qui absorbent des photons dont l'énergie correspond à des longueurs d'onde se situant dans le domaine 190 nm – 800 nm. Lorsque des molécules absorbent des photons de l'UV-Visible, l'énergie des électrons de valence augmentent. Le phénomène d'absorption dans le domaine UV-Visible est lié aux variations de l'énergie moléculaire de transitions électroniques [11].

Préparation des échantillants pour l'analyse :

Nous échantillon (nanocomposite) , en été dissoute dans l'eau distiller a une concentration de 0,1%.

II.9. Spectroscopie Infra Rouge a Transformée de Fourier (IRTF) :

La spectroscopie IR est une technique d'analyse permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans un échantillon et d'en caractériser les groupements moléculaires afin d'obtenir de nombreuses informations sur la conformation et les éventuelles interactions. Dans le cas de molécules biologiques, elle permet de détecter des variations spectrales liées à différents constituants macromoléculaires comme les acides nucléiques, les lipides, les glucides ou encore les protéines présentes dans le spécimen étudié, de façon qualitative et quantitative. Notons que seule une molécule ayant une variation de son moment dipolaire, peut être active en IR.

La région infrarouge est localisée entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 μm à 1000 μm . Il comprend 3 zones : le proche infrarouge (0,8 à 2,5 μm soit 12500-4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge (2,5 à 25 μm soit 4000-400 cm^{-1}) et le lointain infrarouge (25 à 1000 μm soit 400-10 cm^{-1}).

Le spectre infrarouge représente l'absorbance « A » en fonction de la longueur d'onde « λ » qui est traditionnellement exprimée sous la forme du nombre d'onde « ν ».

$$\nu = 10^4 / \lambda \quad \text{en cm}^{-1} \quad \text{Avec } \lambda \text{ en } \mu\text{m}.$$

Spectromètre IRTF

Un spectromètre IRTF comporte essentiellement 5 parties comme montré dans la Figure II.14:

- Une source lumineuse polychromatique, type Globar®
- Un interféromètre, un dispositif permettant de moduler le signal et générer les interférences
- Un compartiment échantillon
- Un détecteur ou capteur photosensible
- Un convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique.

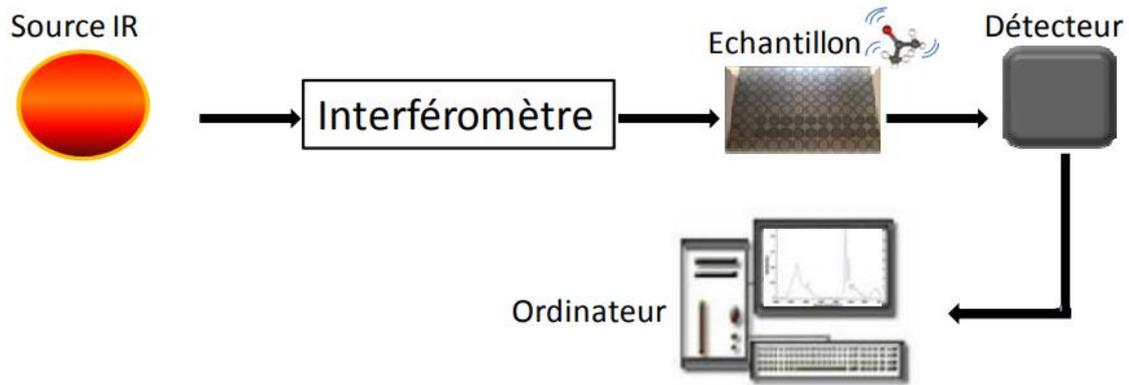


Figure II.14: les principaux éléments d'un spectromètre IRTF.

préparation de l'échantillon en pastille avec le KBr :

l'échantillon à l'état poudre est incorporé à un support qui n'absorbe pas dans l'IR moyen, ici le bromure de potassium.

Un mélange homogène à environ 1% de poudre nanocomposite /poudre KBr est préparé puis finement broyé. Il est déposé dans un moule, puis soumis à une très forte pression dans une presse. Il est ensuite extrait du moule sous la forme d'une pastille.

References bibliographiques

- [1] Flower-like Fe₂O₃/polyaniline core/shell nanocomposite and its electroheological properties 19 March 2016
- [2] Asma Khalid, Aleena Tasneem Khan and Muhammad Sabieh Anwar, 2011
- [3] NORAN Instruments, 1999. p.12
- [4] NORAN Instruments, 1999. p.11-12
- [5] H. PAQUETON, J. RUSTE, Microscopie électronique à balayage. Principe et équipement. Techniques de l'Ingénieur, P 865v2 (2006)
- [6] S. Rahman, 'Elaboration et caractérisation des couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron', thèse de Doctorat, Université de Biskra, 2008
- [7] Yahiaoui N., Mémoire de magister « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif », Université Mouloud Mammerim Tizi Ouzou, 2012.
- [8] Ramdani S., Soltana F., mémoire ingénieur « Détermination simultanée de l'aluminium et du fer par spectrophotométrie dérivée à l'aide de la méthode Zero-Crossing », Université A. M Bejaia, 2003.
- [9] Meyer et Denier « spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultraviolet », Bull. Un. Phys. 784. P (895 – 908), 1996.
- [10] Benaissa A., thèse doctorat « Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif », Université Mentouri Constantine, 2011.
- [11] Lamia Boukemara, mémoire magister « étude de l'adsorption des ions phosphate sur des oxy-hydroxydes cas de l'hydroxyde de fer, Université Mentouri de Constantine, 2009.

Chapitre III : résultats **et discussions**

Chapitre III :**INTRODUCTION**

L'objet de ce chapitre est la présentation et la discussion de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus. Nous présentons d'abord les résultats de la caractérisation qui a été obtenus par: la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR), la spectrophotométrie (UV-visible) et analyse par XRF ainsi Microscope Électronique à Balayage et la mesure de la conductivité par Méthode de quatre pointes.

III.1. Spectroscopie Infra Rouge a Transformée de Fourier (IRTF) :

La figure III. 1 représente les spectres IR du pani pur, (DEC) de déchet d'encre calcinée et des nano composites (pani WO₃ /DEC) .

Le spectre du polyaniline seul présente une bande caractéristique à 3447 cm⁻¹ correspondant à la vibration d'élongation de la liaison N – H de l'amine secondaire. la bande située à 1636 cm⁻¹ est attribuée à la fonction imine C=N, le pic à 1508 cm⁻¹ est due à la vibration d'élongation de la liaison C=C du quinone (N=Q=N), les 2 pics situés à 1444 et 1412 cm⁻¹ sont attribués à la vibration d'élongation C=C du cycle benzénique (N-B-N) et les deux pics à 1295 et 1252 cm⁻¹ correspondent à la vibration d'élongation de la liaison C - N du cycle aromatique secondaire. Les pics situés à (1146 et 1042 cm⁻¹) et (818,733 et 690 cm⁻¹) sont attribués aux vibrations de déformations des liaisons C – H aromatiques dans et hors plan respectivement [1].

Le spectre FTIR des nanocomposites pani /WO₃/DEC présentent les mêmes bandes caractéristiques du polyaniline avec un léger déplacement de certaines bandes vers les plus grandes longueurs d'ondes par rapport au polymère non dopé. ce qui peut être expliqué par les interactions des charges (WO₃ /DEC) -polymère (pani) [1].

On remarque aussi l'apparition de deux nouveaux pics de faible intensité vers 2366 et 2328 cm⁻¹ dans les échantillons (pani / DEC, pani /2WO₃/1DEC et pani /1WO₃/2DEC) qui se réfère à l'un des composant du DEC.

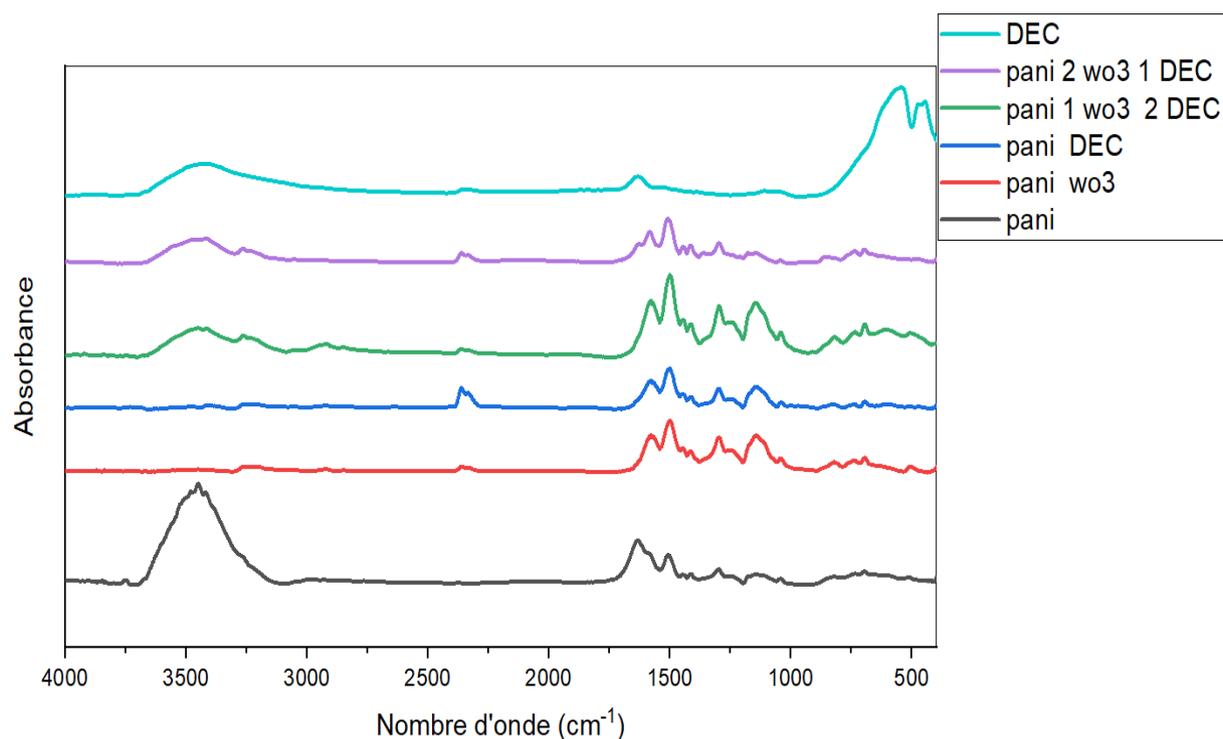


Figure III.1 : Spectres IR pour les échantillons : DEC, pani/

III.2. Évolution de la morphologie par MEB :

Les figures ci-dessous représente l'évolutions de la morphologie des différent nanocomposite préparer (pani/WO₃, pani/DEC, pani/ WO₃/DEC (1M/2M), pani/ WO₃/DEC (2M/1M). L'analyse de ces micrographes montre que l'ensemble des échantillons représente la dispersion des nanoparticules WO₃ et DEC dans la matrice pani. Les micrographes représentent pani/ WO₃ on une taille moyenne des nanoparticule WO₃ de l'ordre de 170 nm.

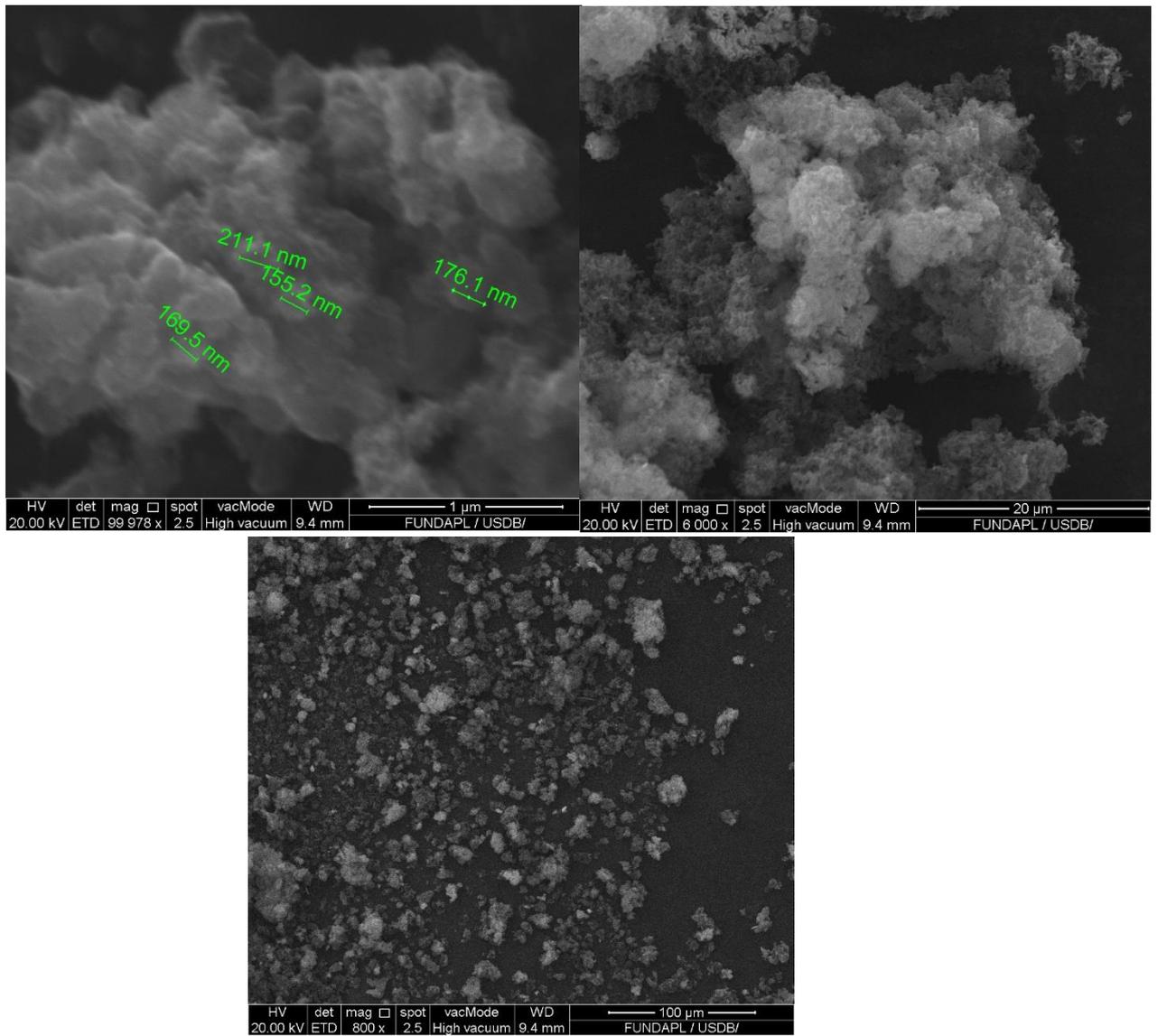


Figure III.2 : Images MEB de la morphologie de pani/ WO₃

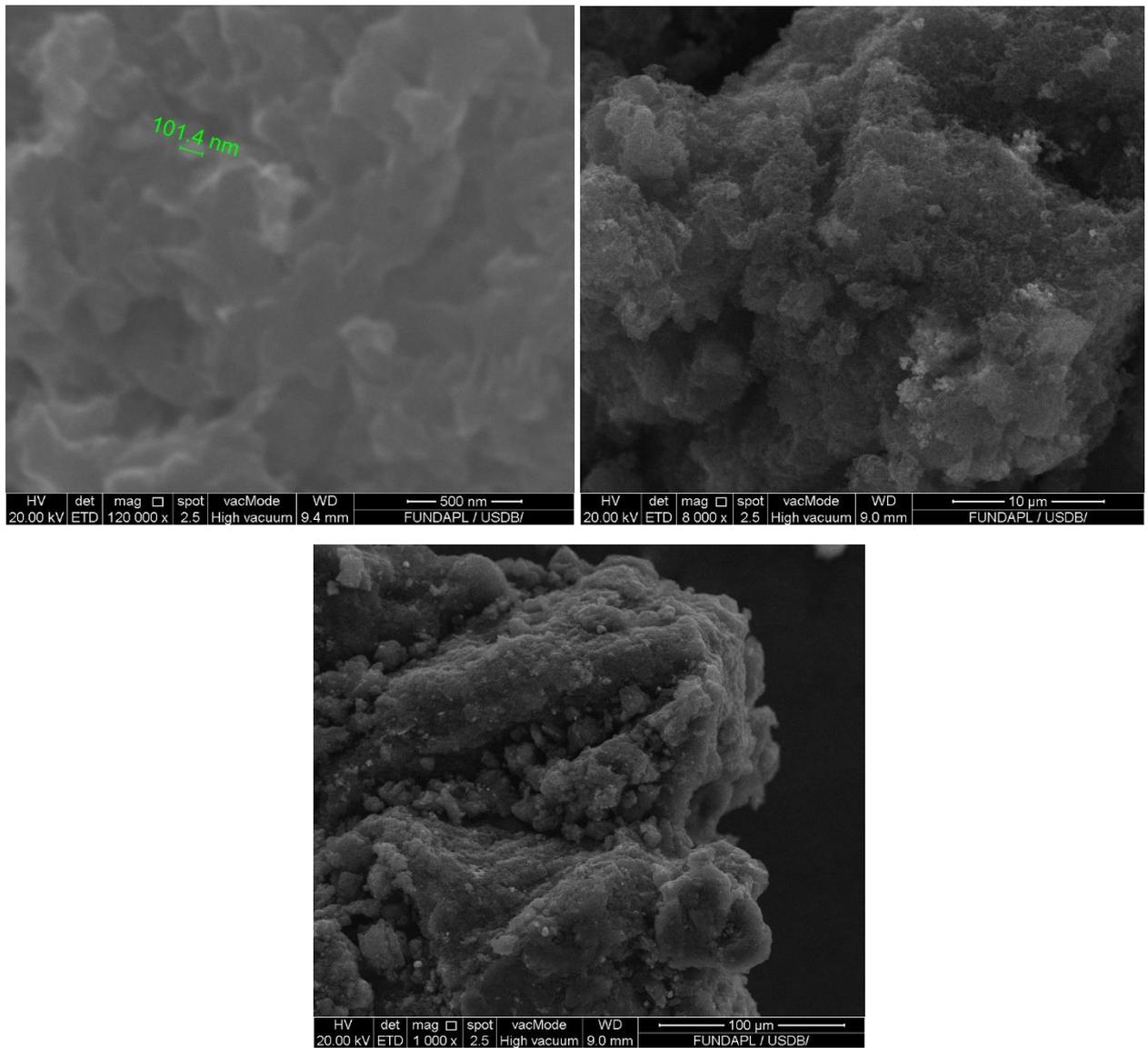


Figure III.3 : Images MEB de la morphologie de pani / DEC

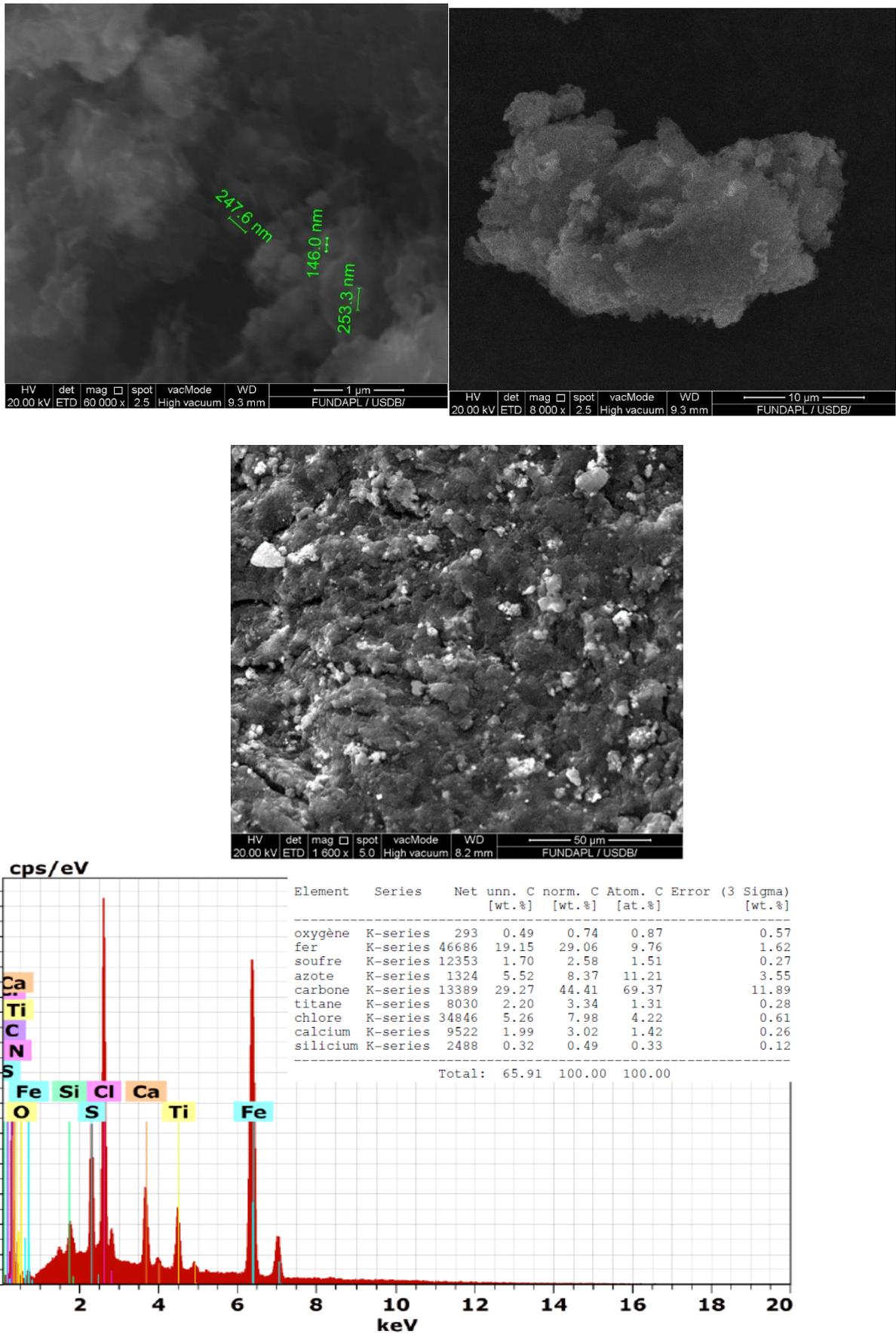


Figure III.4 : Images MEB et EDS de la morphologie de pani / [WO₃/DEC (1M/2M)]

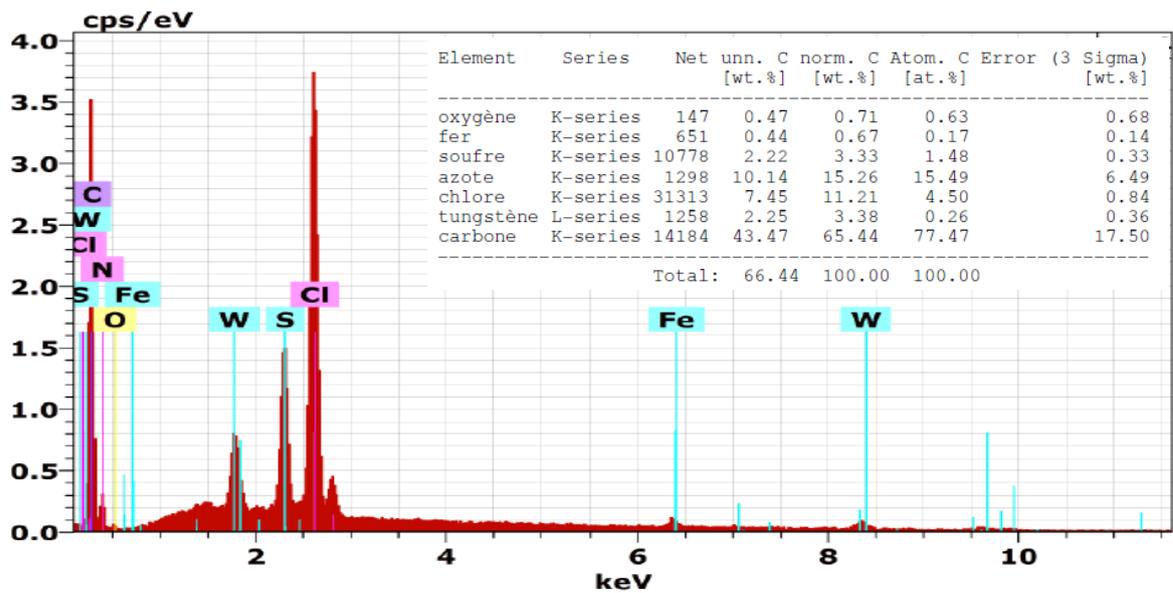
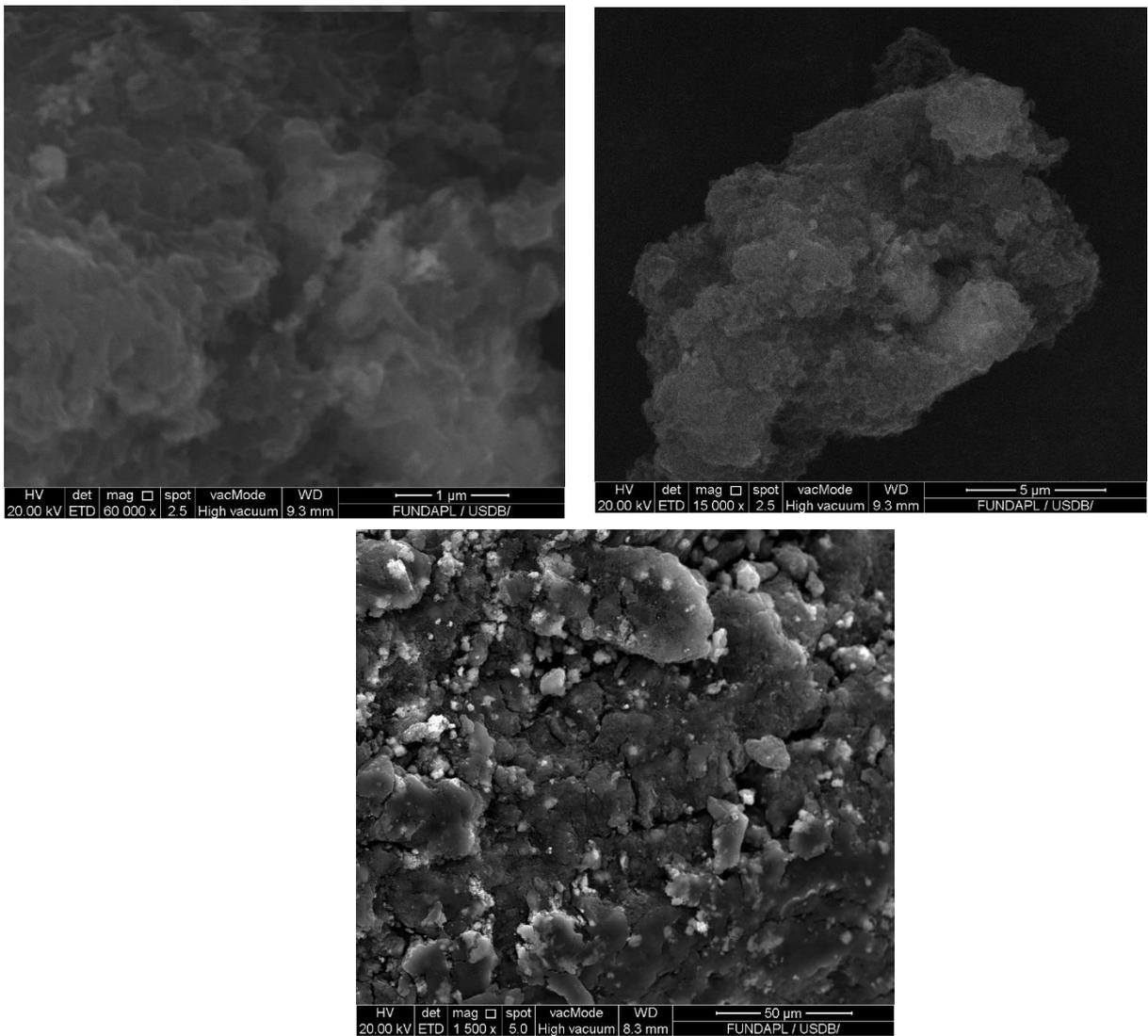


Figure III.5: Images MEB et EDS de la morphologie de pani / [WO₃/DEC (2M/1M)]

On se basant sur les études effectuées par Huang et al [2,3], et pour mieux expliquer les différents facteurs influençant la morphologie des nano composite, on propose une représentation rapide de ces travaux : la polymérisation par oxydation chimique conventionnelle de l'aniline est effectuée dans une solution aqueuse dans laquelle l'aniline est dissoute dans la polymérisation est initiée par l'ajout goutte à goutte, dans la solution acide, d'un oxydant, le (persulfate d'ammonium). La morphologie du produit fini se présente sous forme d'aggrégats obtenus par l'agglomération de grosses particules de forme irrégulière [2,3] (figure III.6).

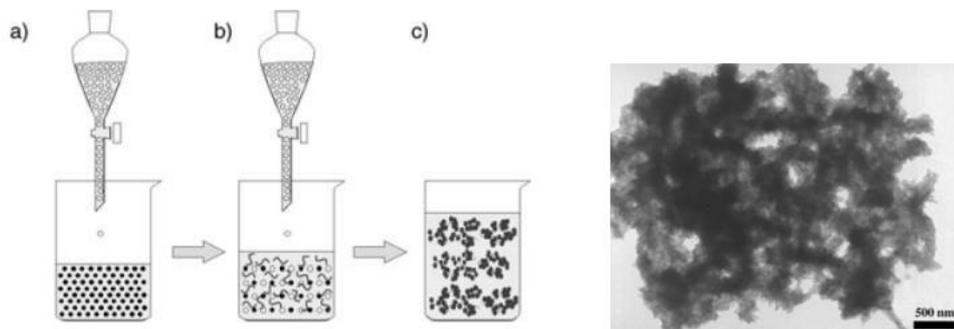


Figure III.6 : Synthèse conventionnelle de la polyaniline et sa morphologie [2,3]

Récemment, Huang et al. [2,3] ont proposé deux approches de synthèse de nanofibres de polyaniline à partir de la polymérisation conventionnelle, sans avoir recours à des empreintes. En étudiant la morphologie du produit à différents temps de synthèse, ils ont montré que des nanofibres de polyaniline se forment durant les premiers stades du processus de polymérisation avec des diamètres de 30-35 nm (Figure III.7a). Au fur et à mesure que le persulfate d'ammonium (APS) est introduit dans la réaction, les nanofibres deviennent enchevêtrées en raison d'une croissance secondaire du polymère (Figure III.7 b), pour se transformer, en fin de réaction, en agglomérats de forme irrégulière contenant quelques nanofibres (Figure III.7 c).

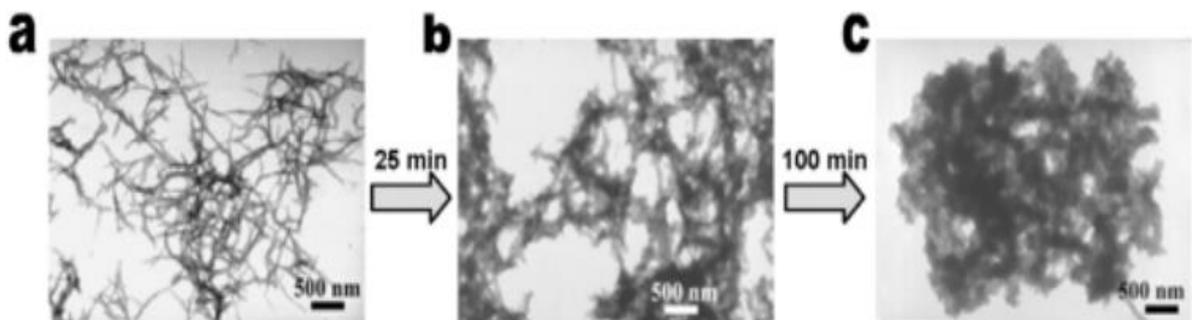


Figure III.7 : Images MEB de la morphologie de la polyaniline selon le temps de polymérisation chimique [2].

Les images MEB des figure (III-2,3,4,5) ont révélé que les échantillons préparés sont composés de grappes de particules agglomérées avec quelques pores visibles. Cette agglomération est due à la faible température de préparation adoptée [4].

A travers les images (MEB) on peut voir que les nanoparticules sont intégrées dans la matrice PANI. Les particules sont réparties de manière aléatoire sur toute la surface de l'échantillon, la majorité des particules se retrouvent agglomérées due à la forte interaction entre ces différentes nanoparticules (WO_3/DEC). Le caractère aléatoire des particules conduit à des postes vacants et les espaces entre eux, peuvent être appelés pores. Les pores sont responsables du comportement de détection d'humidité observé [5].

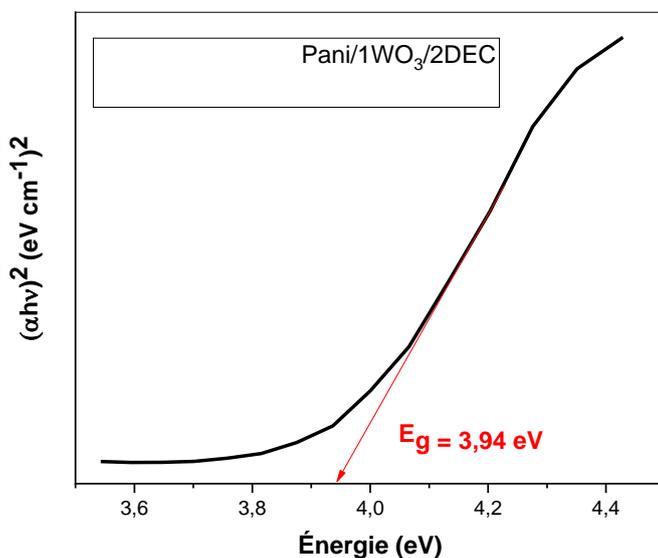
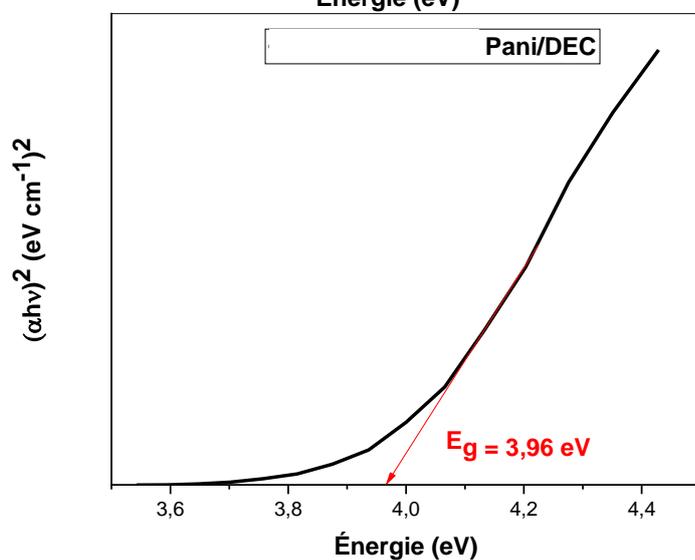
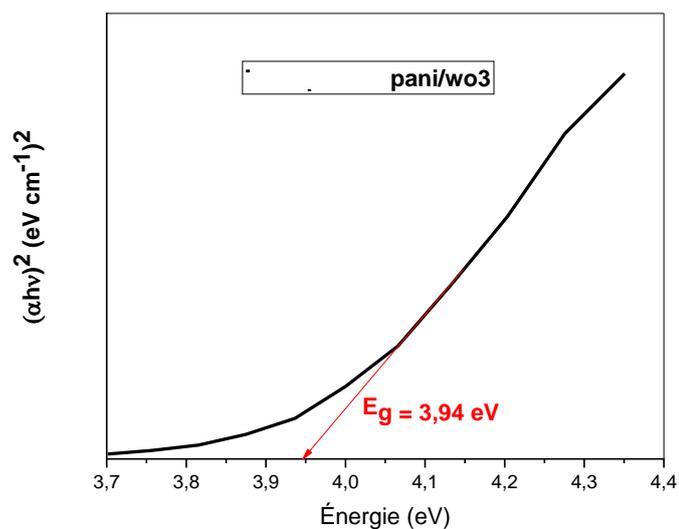
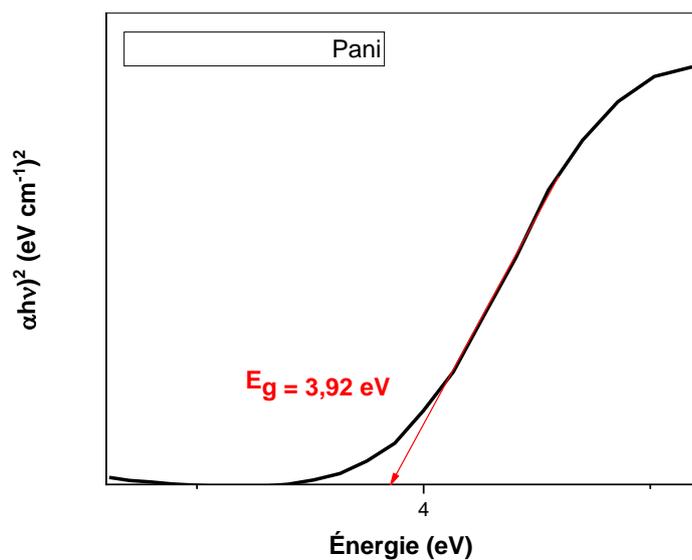
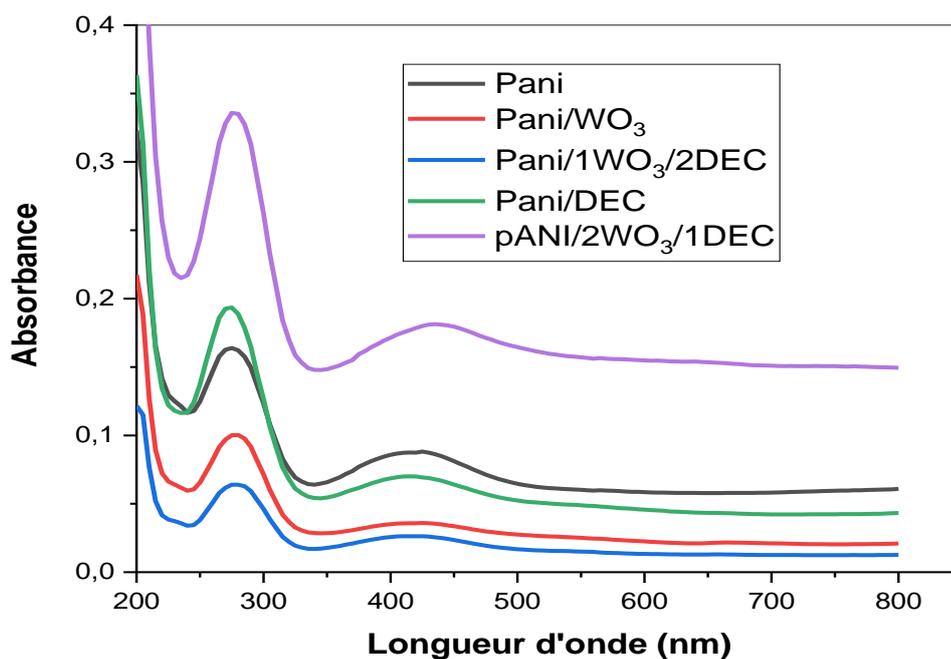
Selon les résultats MEB, la taille des particules de DEC/WO_3 était plus grande que celle des nanoparticules de DEC et WO_3 . De plus, la surface des nanoparticules DEC/WO_3 étaient plus rugueuses que celles de WO_3 et DEC seules.

Le nano composite PANI/DEC montre la formation d'une microstructure rugueuse ayant des grappes agglomérées des oxydes métalliques intégrés dans la matrice polymère PANI ce qui est confirmé par l'analyse EDS.

La structuration morphologique du PANI/ WO_3 montre que les nanoparticules sont entourées par la matrice PANI, et par conséquent, il apparaît comme une couche supérieure dense (pores presque invisibles), qui couvre presque la section des nanoparticules.

Les analyses EDS du PANI dopé avec (WO_3/DEC (1M/2M)) ont une teneur de 19,15% en fer et l'absence totale de WO_3 ce qui est dû probablement à l'encapsulation par les nanoparticules de fer car l'analyse XRF pour ce mélange de nanocharge démontre l'existence de ce dernier par contre on observe une encapsulation inversée pour le mélange WO_3/DEC (2M/1M)].

III.3. La spectrophotométrie UV-Visible :



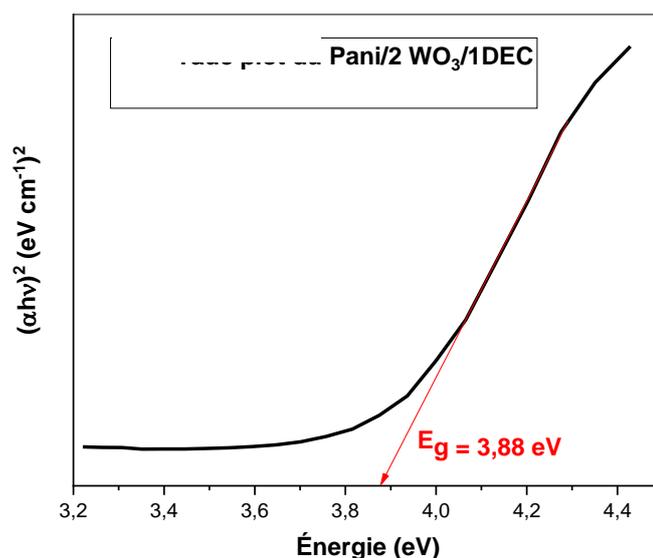


Figure III.8 : Spectre UV-visible du Pani pur et des nanocomposites (pani/DEC, pani/WO₃, pani/1WO₃/2DEC et pani/2WO₃/1DEC et calcul du band gap.

La figure (III.8) illustre les spectres d'absorbance optique du Pani ainsi que des nanocomposites pani /WO₃, pani /DEC et pani /WO₃/DEC, couvrant la gamme spectrale s'étendant de 200 nm à 800 nm. Le pani pur présente deux bandes d'absorption caractéristiques à 272 nm et 419 nm, correspondant respectivement aux transitions ($\pi - \pi^*$) du benzène et du quinone, ce qui indique la délocalisation des π électrons dans le polymère [6,7].

Nous constatons que les spectres des nanocomposites présentent une similitude avec ceux du pani pur avec un léger déplacement vers le rouge et une diminution d'intensité d'absorption pour les échantillons (pani /WO₃, pani /DEC et pani /1WO₃/2DEC), tandis qu'une augmentation est observée pour (pani /2WO₃/1DEC). [Nous supposons que le dopage par l'oxyde métallique et le DEC influence la répartition électronique dans la région du benzène et forme un grand système conjugué dans la matrice]. Les résultats uv-visible révèlent des interactions électroniques entre la charge et la matrice via des liaisons de coordination entre les paires d'électrons libre de l'azote amine et les orbitales vides des métaux. [6]

L'énergie de gap optique (E_g) a été calculée en utilisant la formule de plot, selon l'expression suivante : [7]

$$(\alpha h\nu)^2 = B_0 (h\nu - E_g)$$

Où

α : le coefficient d'absorption optique

$h\nu$: l'énergie de photon incident

E_g : énergie du gap (l'énergie de la bande interdite)

n : indice dépend du type de transition électronique

B_0 : constante liée au type de transition bande-bande

Les valeurs des énergies de gap sont résumées dans le tableau suivant :

Tableaux III.1 : Valeurs d'énergies de gap des différents échantillons.

Échantillons	E_g (eV)
pani	3.92
pani /WO ₃	3.94
pani /DEC	3.96
pani/1WO ₃ /2DEC	3.94
Pani/2WO ₃ /1DEC	3.88

Selon Belardja et al [6] les propriétés optiques des matériaux peuvent être expliquées par les orbitales moléculaires HOMO et LUMO. L'énergie de la bande interdite peut augmenter avec l'augmentation de la teneur en WO₃ et/ou DEC dans le polymère (pani) ce qui est lié à la déstabilisation de l'orbitale HOMO plus que celle de l'orbitale LUMO due au remplacement de nanoparticules. De plus, l'augmentation de l'énergie de gap peut être expliquée par le changement de structure du polymère dû aux types de liaisons formées entre l'oxyde métallique /DEC et les chaînes du pani.

Pour l'échantillons (pani /2WO₃/1DEC), on observe une diminution l'énergie de gap, cela peut être dû à l'augmentation de la taille des nanoparticules à l'intérieur de la matrice. [7,8]

III.4. Analyse des résultats XRF :

1. Pour la poudre d'encre : on remarque une augmentation dans la contenance de fer (Fe) après la calcination.
2. Pour le polymère non charger : on remarque un taux élevé de soufre (S) qui provient de l'agent oxydant L'APS (persulfate d'ammonium). Pour le (Mg ; Al ; Si) leur provenance probablement dû à une contamination au sein du laboratoire.
3. Pour le polymère dope avec le (WO_3) : Un taux de présence le plus élevé du W, on note aussi la présence de (Mg ; Al ; Si) leur présence dû à la même raison que (2), même observation pour le (S) expliqué dans (2), on note la présence de nouveaux éléments (P ; Ni ; Se) leur provenance du au procéder d'obtention de la poudre WO_3 car cette dernière et une poudre industrielle.
4. Pour le polymère doper avec le DEC : le taux le plus élevé est le Fer, on note aussi la présence de (Al ; Si) ce l'est dû comme il a été expliquer dans (2), même observation pour le (S) expliquer dans (2).
5. Polymère dopé avec WO_3 et DEC avec un rapport (1M/ 2M) : Un taux élevé de deux éléments soit le W et Fe, malgré la différence molaire on remarque que W a un taux de présence plus élevé que le DEC du a une meilleure dispersion du WO_3 vis a vie de DEC.
6. Polymère dopé avec WO_3 et DEC avec un rapport (2M/ 1M) : Un taux élevé de l'élément du W et un taux très bas du Fe, on remarque que W a un taux de présence plus élevé que le DEC du a une meilleure dispersion du WO_3 vis a vie de DEC

Les résultats sont dans les tableaux comme Suits :

A. Poudre d'encre non calcinée :

L'élément	Ca	Ti	Fe	Ce
Contenance en %	2.726	3.021	71.430	1.735

B. Poudre encre calcinée :

L'élément	Ca	Ti	Fe	Ce
Contenance en %	3.051	3.329	74.716	1.907

C. Polymère sans charge

L'élément	Mg	Al	Si	S
Contenance en %	15,17	8,46	0,89	75,48

D. Polymère doper avec WO₃

L'élément	Mg	Al	Si	P	S	Ni	Zn	Se	W
Contenance en %	2,04	1,18	< 0,10	0,93	19,04	0,19	0,19	0,68	75,40

E. Polymère doper avec DEC

L'élément	Al	Si	S	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Zn	Nb	Pb
Contenance en %	3,97	0,54	26,68	1,99	0,13	0,07	0,30	66,02	0,18	0,03	0,11

F. Polymère doper avec WO₃ et DEC avec un rapport (1M/ 2M)

L'élément	Al	Si	S	Ti	Mn	Fe	Co	Zn	Se	W
Contenance en %	2,96	< 0,09	20,71	1,53	0,13	36,61	0,11	0,10	0,48	37,37

G. Polymère doper avec WO₃ et DEC avec un rapport (2M/ 1M)

L'élément	Al	Si	P	S	Ti	Fe	Zn	Se	W
Contenance en %	1,99	< 0,10	0,99	25,58	0,28	9,13	0,26	0,58	61,19

III.5. Caractérisation électrique des nanocomposites (Méthode de quatre pointes).

La caractérisation électrique des nanocomposites et du pani se résume dans la mesure de la conductivité et la résistivité électriques.

La conductivité du pani a été rapportée dans la plage de 2 à 10 S/cm et peut être influencée par divers facteurs tels que l'état redox électrochimique, le pH, l'humidité et la température [9].

D'après nos résultats tableau III.2 on remarque, que la valeur de la conductivité 1,152 S/cm et on bonne concordances avec les valeur de la littérature [9] , Lorsque on ajout un mélange nanoparticule DEC /WO₃ ou DEC seul on remarque que la conductivité augmente par rapport a la conductivité du pani. L'ajout WO₃ a déminée la conductivité du nanocomposite PANI/WO₃.

Ces phénomènes intéressants observés dans cette étude, cela peut être expliquer par la qualité du dopant et sa concentration dans la matrice polymérique.

La dispersion des électrons a diminuée la charge sur la chaîne de liaison du PANI, la dispersion des nanocharge a perturbé le trajet des électrons dans la chaîne de liaison du PANI, de sorte que les électrons sont devenus plus difficiles à déplacer pour délivrer la charge électrique, étant donné qu'ils se sont trouvés dans un champ magnétique externe pour délivrer la charge électrique puisqu'elle est quantifiée par le dipôle magnétique des charge ajouter [10] .

Remarque : nos échantillons a analysé soit les le film de nous différant polymères doper en absorber de l'humidité au cours de la conservation et au cours de la mesure a des taux différant.

Tableau III.2. Résultats des mesure conductimétries des différent échantillons

Polymères doper	Épaisseur (µm)	I (A)	V+ (mv)	V- (mV)	Résistivité (mohm.cm)	Moyenne (Ohm.cm)	La conductimétrie S/cm
Pani	1552	1	2,5	2,5	1758454,80	0,86750437	1.152
		5	3,5	3,5	492367,34		
		10	5	5	351690,96		
Pani/WO3	1545	1	5	5	3501047,25	1,72718331	0,578
		5	7	7	980293,23		
		10	10	10	700209,45		
Pani/DEC	1616	1	2	2	1464774,72	0,74459382	1,343
		5	2,5	2,5	366193,68		
		10	5,5	5,5	402813,05		
Pani (WO3(2)/DEC(1))	1013	1	1,5	1,5	688652,60	0,38258478	2,614
		5	2,5	2,5	229550,87		
		10	5	5	229550,87		
Pani (WO3(1)/DEC(2))	1882	1	1,5	1,5	1279411,83	0,65392160	1,529
		5	2	2	341176,49		
		10	4	4	341176,49		

III.6. Test photo catalytique :

Les résultats :

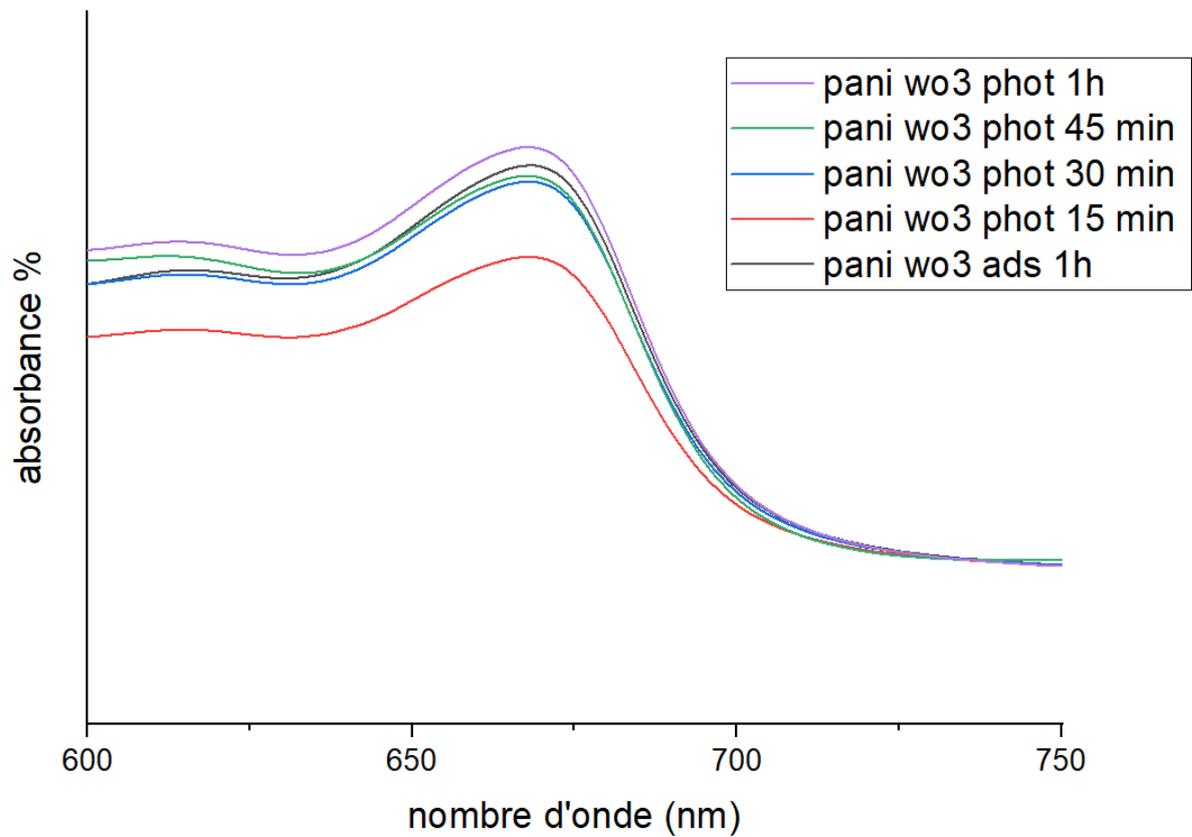


Figure III 9: Graphique de l'intensité d'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour le WO₃/pani sous lumière visible

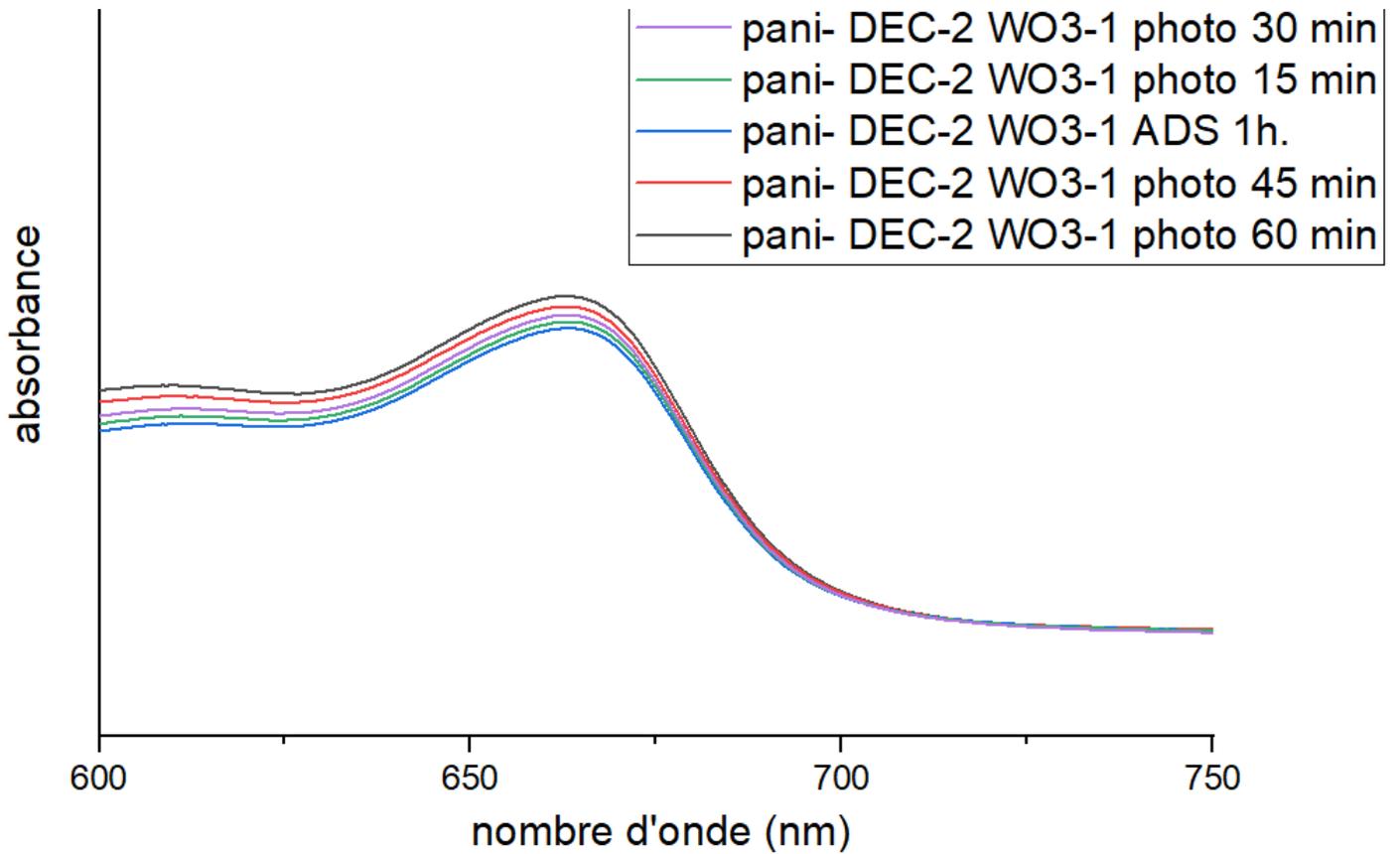


Figure III 10 : Graphique de l'intensité d'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour le pani / (WO₃/DEC (1M/2M)) sous lumière visible

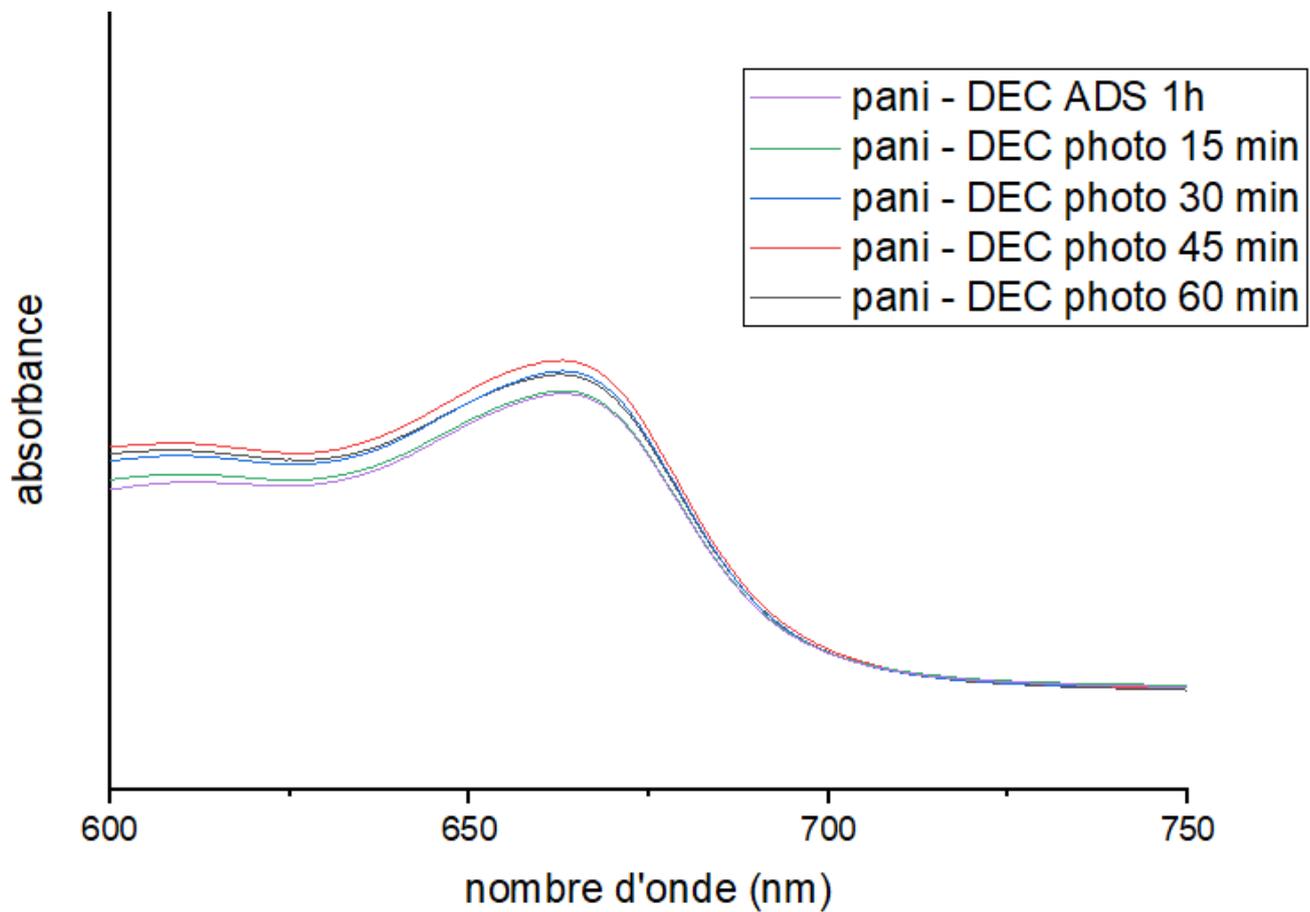


Figure III 11 : Graphique de l'intensité d'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour le PANI/DEC sous lumière visible.

- On remarque pour le pani /WO₃ après 15,30,45 min un abaissement de l'intensité d'absorbance UV-visible qui est due à l'élimination du bleu de méthylène ce qui confirme que pendant ces temps-là on a eu une activité photocatalytique ce n'est pas le cas pour une activité de 1h ou l'intensité à augmenter par rapport à la bande d'absorbations de une 1 h dans le noir ce qui prouve le relargage.
- Pour le PANI/DEC et PANI/ (WO₃/DEC (1M/2M)) aucune activité photocatalyse n'est observé car leurs bandes d'absorbance sont plus intenses par rapport à la bande d'adsorption 1 h dans le noir ce qui prouve le relargage.

Conclusion générale :

Dans ce travail nous avons synthétisé la polyaniline avec succès par la méthode chimique oxydative en présence d'ammonium persulfate comme oxydant. Cette méthode a permis d'obtenir une grande quantité de polyaniline. Nous avons ensuite exploré la polyaniline par différentes techniques de caractérisations. Une première identification du produit a été faite par spectroscopie d'absorption UV-visible et infrarouge. Les ligands π -conjugués ont généralement des bandes caractéristiques. Ces techniques ne permettent pas de détecter la présence du nanocrystal, pour cela nous avons adopté à l'analyse Fluorescence des rayons X afin de démontrer la présence des nanocharges dans notre poudre de polymère ainsi on confronte les résultats de XRF et du EDS, ce qui nous a permis de conclure que les particules de DEC ont encapsulé celle du WO₃.

La synthèse de PANI/nanocharge a été confirmée par FTIR, MEB, et UV-vis. La technique FTIR a confirmé la présence de PANI avec les différents nanoparticules et a fourni des preuves claires concernant la préparation de ces matériaux par l'apparition de toutes les bandes qui leur correspondent, La bande interdite optique du PANI a augmenté avec le contenu du WO₃ et légèrement avec le DEC et (DEC/WO₃ (1M/2M)) contrairement avec le mélange des charges ou elle a diminué pour le PANI/ (DEC/WO₃ (2M/1M)), l'observation des échantillons au MEB ont montré que la dispersion des nanoparticules est hétérogène dans le PANI ainsi la forme du polymère.

Pour la conductimétrie l'ajout des nanoparticules augmente la résistivité du polymère et par conséquent elle abaisse sa conductivité qui est due aux différentes interactions physiques entre la chaîne polymérique et les nanocharges.

L'étude photo-catalytique a donné une bonne activité pour le PANI/WO₃ contrairement pour le DEC et le mélange des deux charges, malgré que le mélange a une énergie de bande gap la plus faible.

References bibliographiques :

- [1] K I Ajeel and Q S Kareem 2019 J. Phys.: Conf. Ser. 1234 012020
- [2] J. Huang, Syntheses and applications of conducting polymer polyaniline nanofibers, *Pure Appl. Chem.* 78(2006) 15–27.
- [3] J. Huang, R.B. Kaner, Nanofiber formation in the chemical polymerization of aniline: a mechanistic study, *Angew. Chem.* 116 (2004) 5941–5945.
- [4] Facile Synthesis and Study of the Photochromic Properties of Deep Eutectic Solvent-Templated Cuboctahedral-WO₃/MoO₃ Nanocomposites 1111 Oderinde Olayinka , Kang Mengmeng , Mulenga Kalulu , Yao Fang , Fu Guodong * 1* School of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Jiangning District, Nanjing, P.R. China 211189.
- [5] Kumar, R., & Yadav, C.-B. (2016). Fabrication de polyaniline (PANI) - Composite d'oxyde de tungstène (WO₃) pour l'application de détection d'humidité. *Journal des polymères et matériaux inorganiques et organométalliques*, 26(6), 1421–1427.
- [6] The influence of the addition of tungsten trioxide nanoparticle size on structure, thermal, and electroactivity properties of hybrid material–reinforced PANI
- [7] Plasma Synthesis and Characterization of PANI + WO₃ Nanocomposites and their Supercapacitor Applications
- [8] Fabrication of Polyaniline (PANI)—Tungsten oxide (WO₃) Composite for Humidity Sensing Application
- [9] Ref Hindawi Journal of Nanomaterials Volume 2018, Article ID 6519694, 9 pages.
- [10] Diantoro, M., Pradhana, D., Mustikasari, A. A., Kusumawati, A. D., Taufiq, A., Sunaryono, ... Nur, H. (2017). Effect of Fe₃O₄ on the Electro-Optic and Magneto-Electric Characteristics of (PANI/Fe₃O₄)-Ag Film. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 202, 012062.

