

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1  
FACULTE DE TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

## **THESE**

Présentée pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR EN SCIENCES**

**Option : Génie des polymères**

Par

**M<sup>me</sup> KEBICHE Houria**

**Thème**

**Etude de la synthèse par voie chimique de nanostructures  
de polyaniline et de nanocomposites de polyaniline /  
particules métalliques - Application à la détection  
d'ammoniac**

Soutenue publiquement le : 26/02/2014 devant le jury composé de :

Pr. D. BENACHOUR	Université Sétif-1	Président
Pr. A. MERZOUKI	Université Sétif-1	Rapporteur
Pr. N. HADDAOUI	Université Sétif-1	Co-rapporteur
Pr. N. CHELLALI	Université BBA	Examineur
Pr. S. LAMOURI	EMP (Alger)	Examineur
Pr. M. KACI	Université Bejaia	Examineur
Dr. D. DEBARNOT	Université du Maine (France)	Invitée
Pr. F. PONCIN-EPAILLARD	Université du Maine (France)	Invitée

## Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire de Physico-Chimie des Hauts Polymères (LPCHP) de l'université Ferhat ABBAS de Sétif 1 (Algérie), dirigé par Mr Nacerddine HADDAOUI, et le laboratoire Polymères, Colloïdes et interfaces (PCI) de l'université du Maine, le Mans (France), dirigé par Mme Fabienne PONCIN-EPAILLARD. Je les remercie de m'avoir accueillie dans leurs laboratoires.

J'adresse mes remerciements aussi à Messieurs Abdelhafid MERZOUKI et Nacerddine HADDAOUI, professeurs à l'université Ferhat ABBAS de Sétif 1, directeur et co-directeur de thèse du côté algérien, pour l'attention et l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux, et pour tous leurs conseils utiles, leurs encouragements et soutiens permanents et en particulier pour leur confiance, de m'avoir laissé une grande autonomie dans le choix de mes orientations dans mes travaux.

Ce travail a été également dirigé par Mme Dominique DEBARNOT, maître de conférences à l'université du Maine, et Mme Fabienne PONCIN-EPAILLARD, professeur et directrice de recherche CNRS, du côté Français, à qui j'exprime mes vifs remerciements de m'avoir acceptée et accueillie dans leur laboratoire, j'ai pu bénéficier de leurs connaissances et expériences. Je tiens tout particulièrement à exprimer ma profonde gratitude à Mme DEBARNOT de m'avoir orientée et suivie tout au long de ce travail, et qui était toujours disponible, même à distance, jusqu'à la dernière minute de la rédaction de ce manuscrit.

Mes remerciements vont également à Mr BENACHOUR, professeur à l'université Ferhat ABBAS de Sétif 1, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse, et à Messieurs les professeurs KACI de l'université de Bejaïa, LAMOURI de l'école militaire polytechnique (EMP) de Bordj El Bahri et CHELLALI de l'université de Bordj Bou Arreridj, d'avoir accepté de participer au jury d'examen de ce travail et de m'honorer de leur présence.

Je tiens vivement à remercier toutes les personnes que j'ai rencontrées durant mon séjour en France pour leur soutien et l'aide qu'ils m'ont apportée, je citerai en premier lieu Mr Aissam AIROUDJ qui n'a jamais cessé de m'offrir son aide, Mr Noureddine YAAKOUBI pour la caractérisation de mes échantillons dans la salle blanche, Mr Ludovic JOSIEN de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse pour la caractérisation au MEB et Mme Anne-Marie pour

l'ATG. Je ne manquerai pas de remercier toute l'équipe du laboratoire Polymères, Colloïdes et Interfaces (PCI), sans oublier les thésards avec qui j'ai partagé le bureau de l'ENSIM, Tiphaine, Tjasa, Naima, Claudine, Patrice...

Si j'ai laissé les membres de ma famille et mon mari en dernier, c'est parce qu'ils sont les plus proches et les plus chers. Je tiens à ce qu'ils sachent qu'aucun compliment ne pourra exprimer mes sentiments. Je leur dis tout simplement merci pour votre soutien permanent et sans failles.

## Liste des abréviations

APS : Persulfate d'ammonium

ATG : Analyse thermogravimétrique

Conv. : Conventiionnelle

CSA : Acide camphre sulfonique

*Drop-coating* : Dépôt de gouttes, d'une suspension de PANI dans l'eau distillée, sur un substrat

*Ex-situ* : Ajout des colloïdes, dans les nanostructures de PANI, après synthèse

*In-situ* : Dépôt, de nanostructures de PANI, au cours de la polymérisation sur un substrat

MEB: Microscopie électronique à balayage

OR : Oxydation rapide

OM : Oxydation ménagée (goutte à goutte)

OI : Oxydation interfaciale

PANI : Polyaniline

PANI/Colloïdes : nanocomposites polyaniline/solution colloïdale

ppm : Partie par million

r : Rapport molaire oxydant/monomère

R<sub>10</sub> : Taux de régénération après 10 minutes

S<sub>92ppm</sub>: Sensibilité optique à une concentration de 92 ppm

t<sub>0,9</sub>: Temps de réponse qui correspond à 90 % de l'absorbance maximale

t<sub>c</sub> : temps de croissance des particules métalliques de palladium

XPS : Spectroscopie des photoélectrons X

## Résumé

Les propriétés d'absorption d'ammoniac par les nanostructures de polyaniline sont étudiées en termes de sensibilité, temps de réponse et de régénération ainsi que de stabilité. Ces caractéristiques sont obtenues en mesurant, à température ambiante, les variations d'absorbance à 632 nm. En premier lieu, les nanostructures sont synthétisées par les polymérisations inter-faciale, rapide et ménagée (goutte à goutte) avec des rapports molaires d'oxydant/monomère est égal à 0,5 et 1. L'influence de la méthode de dépôt (in situ ou drop-coating), ainsi que la nature du dopant (HCl, CSA ou I<sub>2</sub>) sur les propriétés de détection de gaz sont étudiés. Les résultats montrent que la morphologie dépend fortement de la méthode de dépôt, la technique in-situ conduit aux meilleures sensibilités et temps de réponse. Pour ce procédé de dépôt, la sensibilité des nanostructures, le temps de réponse et le taux de régénération dépendent du procédé de synthèse, du dopant et du rapport molaire. L'effet de vieillissement après 8 mois dans les conditions ambiantes, ainsi que le mécanisme d'interaction entre les nanostructures de polyaniline et les molécules d'ammoniac sont également présentés. Dans une seconde étape, nous présentons une nouvelle méthode d'incorporation de métal dans les nanostructures de polyaniline basées sur l'utilisation de solutions colloïdales de palladium/étain. La préparation du nanocomposite PANI/Pd a été faite en utilisant la méthode in situ par addition des colloïdes pendant la polymérisation ou avec l'ex-situ par addition de colloïdes après polymérisation. Les résultats montrent que l'ajout in situ des colloïdes affecte principalement la morphologie des nanostructures en augmentant la surface spécifique des nanoparticules, cependant, l'ajout ex-situ en des colloïdes affecte principalement le niveau de dopage des nanostructures par l'augmentation des sites polaroniques et les charges positives sur les atomes d'azote prouvées par une étude détaillée avec l'analyse XPS.

**Mots clefs :** Polyaniline, Nanostructures, Nanocomposites, capteurs de gaz.

# Sommaire

---

Introduction générale.....	1
<b>Chapitre I : Etude bibliographique</b>	<b>4</b>
I. Les polymères conducteurs .....	4
I. 1. Historique des polymères conducteurs.....	5
I. 2. structure des polymères conducteurs.....	6
I. 3. Dopage des polymères conducteurs.....	7
I.3.a- Les porteurs de charge dans les polymères conducteurs.....	9
I.3.b- Techniques de dopage.....	10
II. La polyaniline.....	12
II. 1. Synthèse de la polyaniline.....	13
II.1.a- Synthèse chimique.....	14
II.1.b- Synthèse électrochimique.....	15
II.1.c- Synthèse par plasma froid.....	15
II. 2. Mécanisme de polymérisation de l'aniline.....	16
II. 3. Mécanismes de dopage de la polyaniline.....	19
II.3.a- Dopage par protonation.....	19
II.3.b- Dopage par oxydation.....	21
II.3.c- Dopage par un acide de Lewis.....	23
II. 4. Synthèse des nanostructures de polyaniline.....	24
II.4.a. Oxydation interfaciale.....	25
II.4.b. Oxydation rapide .....	27
II.4.c. Oxydation ménagée .....	28
II.4.d. Synthèse sono-chimique.....	28
II. 5- Dépôt des couches minces de la polyaniline.....	29
II.5.a- Dépôt <i>in-situ</i> .....	29
II.5.b. Dépôt par <i>drop-coating</i> .....	29
II.5.c. Dépôt par <i>sping coating</i> .....	29
III. Nanocomposites polyaniline/ particules métalliques .....	30
IV. Capteurs chimiques de gaz.....	32
IV.1- Principe d'un capteur chimique de gaz.....	32
IV.2- Critères de performance d'un capteur de gaz.....	33

# Sommaire

---

IV.2.a- La sensibilité.....	33
IV.2.b- La sélectivité.....	33
IV.2.c- La stabilité.....	34
IV.2.d- Le temps de réponse .....	34
IV.2.e- La réversibilité.....	34
IV.3- La polyaniline conventionnelle comme couche sensible d'un capteur chimique	34
IV.4- Nanofibres de polyaniline comme couche sensible dans les capteurs chimiques de gaz	36
IV. 5. Nanocomposites polymères conducteurs/particules métalliques comme couches sensibles dans les capteurs chimiques de gaz.....	36
Références.....	38
<b>Chapitre II : Partie expérimentale</b>	<b>46</b>
I- Elaboration des couches minces de polyaniline .....	46
I. 1. Les produits utilisés .....	46
I. 2. Les substrats utilisés .....	46
I. 3. Synthèse de la polyaniline conventionnelle .....	47
I. 4. Synthèse des nanostructures de polyaniline.....	48
I. 5. Dépôt des couches minces de PANI.....	49
I.5.a. Dépôt <i>in-situ</i> des nanostructures de PANI.....	49
I.5.b. Dépôt par drop-coating ( <i>ex-situ</i> ) des nanostructures de PANI.....	49
I. 6. Dopage des couches minces de PANI.....	49
II. Elaboration des nanocomposites polyaniline / particules métalliques.....	50
II.1. Préparation de la solution colloïdale .....	50
II.2. Méthodes d'ajout des colloïdes dans les nanostructures de polyaniline.....	51
II.2.a. Ajout <i>in-situ</i> .....	51
II.2.b. Ajout <i>ex-situ</i> .....	51
III. Caractérisation des couches minces de PANI.....	52
III. 1. Mesure des épaisseurs par profilométrie.....	52
III. 2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	52
III. 3. Spectroscopie d'absorption UV-Visible.....	53
III. 4. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	54
III. 5. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	55

# Sommaire

---

III. 6. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	56
IV. Caractérisation optique des couches sensibles sous ammoniac.....	58
IV. 1. Description du système de détection optique.....	58
IV. 2. Mesures optiques et détermination des performances des capteurs d'ammoniac	60
Références	61

## **Chapitre III : Etude des nanostructures de polyaniline** **63**

I. Etude de la morphologie des nanostructures de polyaniline.....	63
I. 1. Influence de la méthode de dépôt .....	63
I.1.1. Dépôt par <i>drop-coating</i> .....	63
I.1.2. Dépôt <i>in-situ</i> .....	65
I. 2. Influence de la concentration molaire du monomère.....	68
I. 3. Influence du rapport molaire oxydant/monomère.....	69
I. 4. Influence de la méthode de synthèse.....	70
I. 5. Etude de la stabilité thermique des nanofibres de PANI.....	71
II. Etude des propriétés d'absorption d'ammoniac des nanostructures de PANI.....	73
II. 1. Influence de la longueur d'onde d'analyse.....	73
II. 2. Influence de la méthode de dépôt .....	75
II. 3. Etalonnage des capteurs optiques.....	83
II. 4. Influence de la méthode de synthèse et du rapport molaire oxydant/monomère.....	86
II. 5. Influence de la concentration molaire de l'aniline.....	90
II. 6. Influence de la température de synthèse.....	91
II. 7. Influence de l'agent dopant.....	92
II. 8. Etalonnage du capteur optique.....	96
II. 9. Etude du vieillissement des nanostructures de PANI déposées <i>in-situ</i> .....	96
II. 10. Mécanisme d'interaction des molécules d'ammoniac avec les nanostructures de ANI	99
III. Conclusion.....	102
Références .....	103

# Sommaire

---

<b>Chapitre IV : Etude des nanocomposites polyaniline/colloïdes</b>	<b>105</b>
IV. 1. Etude des solutions colloïdales Pd/Sn.....	105
IV. 2. Etude des nanocomposites PANI-Pd/Sn élaborées par le procédé <i>in-situ</i> .....	108
IV.2.a. Structure chimique des nanocomposites.....	108
IV.2.b. Structure morphologique des nanocomposites.....	111
IV.3. Etude des nanocomposites PANI-Pd/Sn élaborées par le procédé <i>ex-situ</i> .....	111
IV.3.a. Structure chimique des nanocomposites.....	111
IV.3. Mécanisme d'interaction des colloïdes avec les nanostructures de PANI....	116
Conclusion .....	124
Références .....	124
Conclusion générale.....	127

# **Introduction générale**

## Introduction générale

---

La pollution de l'air ne connaît pas de frontières. Elle voyage joyeusement au-delà des pays, des continents et des mers. C'est une altération des niveaux de qualité et de pureté de l'atmosphère, causée principalement par le rejet de gaz nocifs provenant du développement des activités industrielles, des transports, de la production de l'énergie ou de l'agriculture. Ces polluants sont néfastes à la fois pour l'environnement et les êtres vivants. Selon l'organisation mondiale de la santé (OMS), la pollution de l'air est responsable (en 2010-2011) de plus de 2 millions de morts prématurées par an, en particulier dans les pays en développement [1]. Parmi ces gaz polluants, citons l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), qui est un gaz toxique, explosif et puissant irritant des voies respiratoires. La limite d'exposition admissible à l'ammoniac, appelée, Valeur Limite d'Exposition (VLE) est de 50 ppm [2]. Les quantités d'ammoniac rejetées dans l'atmosphère en font l'un des principaux responsables de l'acidification de l'eau et des sols, par les pluies acides. En Europe, le secteur de l'agriculture est à l'origine de 95 % des émissions d'ammoniac. 80 % des émissions proviennent de la volatilisation des résidus animaux ; les 20 % restants sont principalement liés à la production des engrais azotés [3].

Actuellement, la plupart des capteurs de gaz existant sur le marché sont des capteurs de type semi-conducteur à base de matériaux sensibles inorganiques comme l'oxyde d'étain. Leur principe repose sur la variation de leur conductivité électrique lorsque ceux-ci sont exposés à un gaz. Les principaux inconvénients de ces capteurs sont leur faibles sélectivité et sensibilité à température ambiante [4], d'où la nécessité de développer de nouveaux capteurs de gaz sélectifs, sensibles à température ambiante avec de meilleures performances, comme les temps de réponse et de régénération, envers les espèces à détecter.

Les polymères, à la différence des métaux, sont réputés ne pas conduire le courant, ils sont utilisés pour isoler les fils de cuivre des câbles électriques ordinaires. Vers la fin des années 1970, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa, lauréats du prix Nobel de Chimie de l'année 2000, ont montré qu'après certaines modifications, un polymère peut devenir conducteur de l'électricité. Pour ce faire, il doit être conjugué et ensuite dopé, ce qui consiste à enlever des électrons par oxydation ou à en ajouter par réduction. Ces « trous » ou électrons supplémentaires peuvent se déplacer le long de la chaîne polymère qui devient ainsi conductrice d'électricité. Ces propriétés électriques ont permis l'élargir leurs champs d'application, comme les capteurs chimiques. Leur utilisation comme couche sensible est basée sur le changement de leur niveau de dopage au cours de leur contact avec les espèces à détecter.

## Introduction générale

---

La polyaniline (PANI) est l'un des polymères conducteurs les plus étudiés en raison de sa facilité de synthèse, sa bonne stabilité environnementale et aussi son mécanisme de dopage par oxydation ou par protonation. Ses propriétés électriques et optiques changent lors de son interaction avec certaines molécules gazeuses, ce qui fait d'elle un matériau prometteur pour l'application dans les capteurs de gaz à température ambiante [4]. Cependant, la synthèse chimique conventionnelle de la polyaniline produit une morphologie irrégulière [5]. Ainsi, lors de son exposition aux gaz ou vapeurs à détecter, la PANI présente une diffusion relativement lente des molécules de gaz, menant à de faibles performances du capteur. Ces performances sont améliorées lorsque la PANI est produite à l'échelle nanométrique comme les nanofibres, en augmentant à la fois sa porosité et sa surface spécifique, ce qui facilite la diffusion rapide des molécules de gaz dans et hors des nanofibres [6,7].

La recherche menée dans le cadre de cette thèse s'inscrit dans une thématique scientifique visant l'étude de nanostructures de PANI et leur application à la détection optique d'ammoniac. Deux types de nanostructures sont étudiés. En premier lieu, des nanostructures de polyaniline sont élaborées par voie chimique conventionnelle, sans avoir recours à l'utilisation d'empreintes « templates », et selon différentes méthodes de synthèse et de dépôt. Ces couches minces sont ensuite étudiées optiquement comme couches sensibles à l'ammoniac en termes de sensibilité, temps de réponse et de régénération. Dans un second temps, des structures hybrides de type nanostructures de PANI/particules métalliques sont étudiées. L'originalité de cette partie réside dans l'utilisation de solutions colloïdales de palladium - étain pour l'insertion des particules métalliques.

Cette thèse est structurée en quatre chapitres.

Le premier chapitre est une étude bibliographique qui porte sur les polymères conducteurs électroniques, en particulier la polyaniline qui est le polymère choisi dans cette thèse. Nous présentons plus particulièrement ses méthodes de synthèse notamment à l'échelle nanométrique, son mécanisme de polymérisation et ses méthodes de dopage. Ensuite, les méthodes de préparation des nanocomposites de PANI sont décrites. Enfin, nous présentons une étude bibliographique sur l'utilisation de la polyaniline et les nanocomposites polyaniline/particules métalliques comme couche sensible à l'ammoniac.

Le second chapitre est la partie expérimentale consacrée, en premier lieu, à la description des méthodes expérimentales employées pour la synthèse et le dépôt des couches

## Introduction générale

---

minces à base de nanostructures de polyaniline ou de nanocomposites polyaniline/colloïdes. Une attention particulière est réservée à la préparation des solutions colloïdales palladium - étain. En deuxième lieu, les appareillages et techniques utilisés pour la caractérisation des nanostructures et des nanocomposites de polyaniline sont décrits. Nous présentons également le système de détection optique utilisé pour mesurer les sensibilités à l'ammoniac.

Dans le troisième chapitre, sont exposés l'ensemble des résultats relatifs, tout d'abord à la caractérisation morphologique des nanostructures de polyaniline obtenues par différentes méthodes de synthèse chimique et de dépôt. Ensuite, l'étude de ces nanostructures en tant que couches sensibles à l'ammoniac est présentée, et notamment, l'influence des différents paramètres de synthèse et la stabilité thermique et environnementale des matériaux.

Enfin, le quatrième chapitre est une étude des nanocomposites PANI/colloïdes, obtenus par l'inclusion de particules ou d'ions métalliques dans les nanostructures de polyaniline étudiées dans le chapitre précédent. Ce chapitre présente notamment l'étude chimique et morphologique de ces structures hybrides, en particulier, le mécanisme d'interaction du palladium et de l'étain avec les nanostructures de PANI, par spectroscopie de photoélectrons X (XPS).

## Références

- [1] OMS, Santé et qualité de l'air, Aide-mémoire no 313, septembre 2011.
- [2] R. BOUET, Ammoniac : essais de dispersion atmosphérique à grande échelle, Rapport final, Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement, France, 1999
- [3] A. SENSI, Agriculture et acidification, Agriculture et Environnement, Commission Européenne, juillet 1999.
- [4] D. Nicolas-Debarnot, F. Poncin-Epaillard, Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors, *Analytica Chimica Acta* 475 (2003) 1–15.
- [5] J. Huang, R.B. Kaner, A General Chemical Route to Polyaniline Nanofibers, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 851–855.
- [6] J. Huang, S. Virji, B.H. Weiller, R. Kaner, Nanostructured polyaniline sensors, *Chem.-A Eur. J.* 10 (2004) 1314–1319.
- [7] S. Virji, J. Huang, R.B. Kaner, B.H. Weiller, Polyaniline nanofiber gas sensors: examination of response mechanisms, *Nano Lett.* 4 (2004) 491–496.

**Chapitre I :**  
**Etude bibliographique**

Dans ce chapitre, l'étude bibliographique est axée sur les polymères conducteurs, en particulier, la polyaniline (PANI) qui est le polymère conducteur utilisé dans cette thèse, ses méthodes de synthèse à l'échelle nanométrique, ses mécanismes de dopage ainsi que son application comme couche sensible dans les capteurs de gaz comme l'ammoniac. Une partie est consacrée aussi à la préparation de nanocomposites hybrides de type polymère / particules métalliques et leurs utilisation dans les capteurs chimiques, ainsi qu'à la préparation des solutions colloïdales palladium / étain et leur incorporation dans une matrice polymère.

### I. Les polymères conducteurs

En général, les polymères ont la réputation d'être de bons isolants et sont, à ce titre, largement utilisés dans l'électrotechnique (support, gainage de câble...), ou dans l'électronique (circuits imprimés, encapsulation, boîtiers...) [1].

Dans les années 1950, l'idée d'associer les propriétés mécaniques des polymères avec les propriétés conductrices des métaux a conduit à la préparation des polymères chargés appelés polymères conducteurs extrinsèques (PCE), par inclusion de charges conductrices dans une matrice polymère [2,3,4]. Ce type de matériaux est déjà présent sur le marché sous différentes formes (peintures, thermoplastiques, thermodurcissables). Toutefois, ils présentent l'inconvénient d'employer des additifs conducteurs onéreux, difficiles à mettre en œuvre et dont la teneur élevée (en particulier pour le noir de carbone) affecte les propriétés mécaniques de la matrice polymère. La courbe de percolation de ces matériaux présente une pente très forte au seuil de percolation, rendant les conductivités basses difficiles à atteindre [2].

Vers les années 70, une nouvelle classe de polymères conducteurs intrinsèques (PCI), a été développée. Ces polymères ont une structure chimique particulière (doubles liaisons conjuguées) qui permettent par dopage d'obtenir des matériaux ayant une conductivité électrique variable et des propriétés uniques. Ainsi, en variant les niveaux de dopage, on peut faire passer le matériau de l'état d'isolant à l'état semi-conducteur puis à l'état conducteur et changer en même temps ses propriétés optiques [5]. Cette classe de polymères conducteurs prend une importance croissante, grâce en particulier à leur reconnaissance scientifique par l'attribution du prix Nobel de chimie en 2000 à A. Heeger, A. McDiarmid et H. Shirakawa [5-7].

### I.1- Historique des polymères conducteurs

L'histoire des polymères conducteurs intrinsèques est liée à celle des polymères conjugués et des complexes donneurs-accepteurs [1].

Le premier polymère fut le polyacétylène. Il reste aujourd'hui encore le polymère conducteur le plus connu. Malheureusement, il est très instable et difficile à mettre en œuvre empêchant son utilisation dans différentes applications [2].

Pendant que Natta et ses collaborateurs ont préparé le polyacétylène sous forme d'une poudre de couleur foncée complètement insoluble dans les solvants organiques et par conséquent, difficile à caractériser [8], Hatano *et al.* [9] ont reporté pour la première fois en 1961 la conductivité électrique d'un échantillon de polyacétylène de l'ordre de  $10^{-5}$  S/cm. Cependant, suite à son exposition prolongée à l'air, le polyacétylène perd sa conductivité et change de couleur. Il passe du noir-verdâtre à l'orange pâle [10].

Une décennie plus tard, dans les années 70, des activités de recherches intenses ont mené à la découverte du polynitride de soufre  $-(S=N)_x-$  ayant une conductivité métallique. Ce polymère conducteur connu comme métal synthétique, reste cependant une curiosité académique à cause de sa fragilité et de sa nature explosive [10].

Par la suite, Ito, Shirakawa et Ikeda [11], au Japon, ont réussi à synthétiser deux films de polyacétylène, l'un cuivreux, à la température ambiante avec une conductivité de  $1,7 \cdot 10^{-9}$  S/cm, et l'autre argenté avec une conductivité de  $4,4 \cdot 10^{-5}$  S/cm. Le polyphénylacétylène par exposition à la vapeur d'un halogène tel que le brome ou l'iode fait augmenter sa conductivité [11]. Une observation similaire a été reportée bien avant par Berets et Smith [12] en exposant le polyacétylène aux vapeurs de  $BF_3$  ou  $BCl_3$ . Suivant ces exemples, Shirakawa, Mc Diarmid et Heeger ont exposé le film du polyacétylène aux vapeurs de chlore, brome, iode...etc. Ils ont enregistré une augmentation de la conductivité d'un facteur douze [10], pouvant atteindre des valeurs de  $10^3$  S/cm [13]. Cette augmentation de la conductivité par traitement chimique est appelée « dopage » [10].

A la fin des années 1970, la synthèse électrochimique a offert un chemin plus prometteur pour obtenir des polymères conducteurs stables à l'environnement. De nouveaux polymères conducteurs ont pu être synthétisés par cette voie tels que le polypyrrole, le

polythiophène, le polypara-phénylène, le polyphénylènesulfide, la polyaniline, polyphénylènevinylène...etc. [10].

En 1986, le poly3-alkyl thiophène a pu être synthétisé. Il est stable et transformable, et peut être mélangé à d'autres matrices polymères [2].

Au milieu des années 1980, Mc Diarmid *et al.* ont montré que la polyaniline peut être rendue conductrice par oxydation ou par protonation [5].

### I.2- Structure des polymères conducteurs intrinsèques

Les polymères conducteurs intrinsèques sont des polymères conjugués dont le squelette est constitué d'une alternance de liaisons simples et doubles engendrant un système d'électrons  $\pi$  fortement délocalisés. Ils peuvent être oxydés ou réduits, c'est-à-dire dopés sous une forme conductrice de l'électricité de façon réversible. En même temps, un anion ou un cation (contre-ion) s'insère dans le polymère pour assurer la neutralité électrique. La figure I-1 présente la structure de quelques polymères conducteurs électroniques.

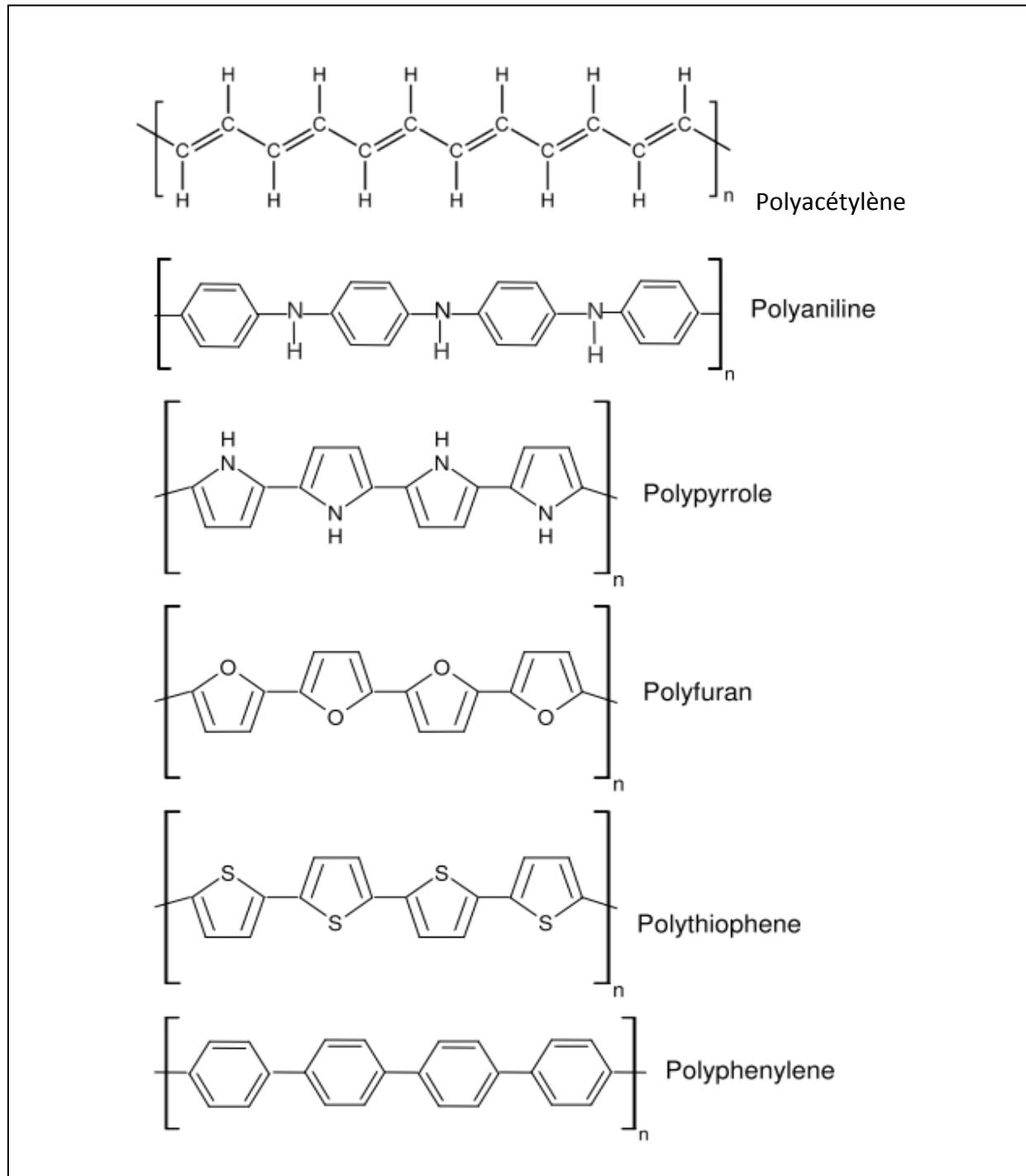


Figure I-1 : Exemples de polymères conducteurs électroniques

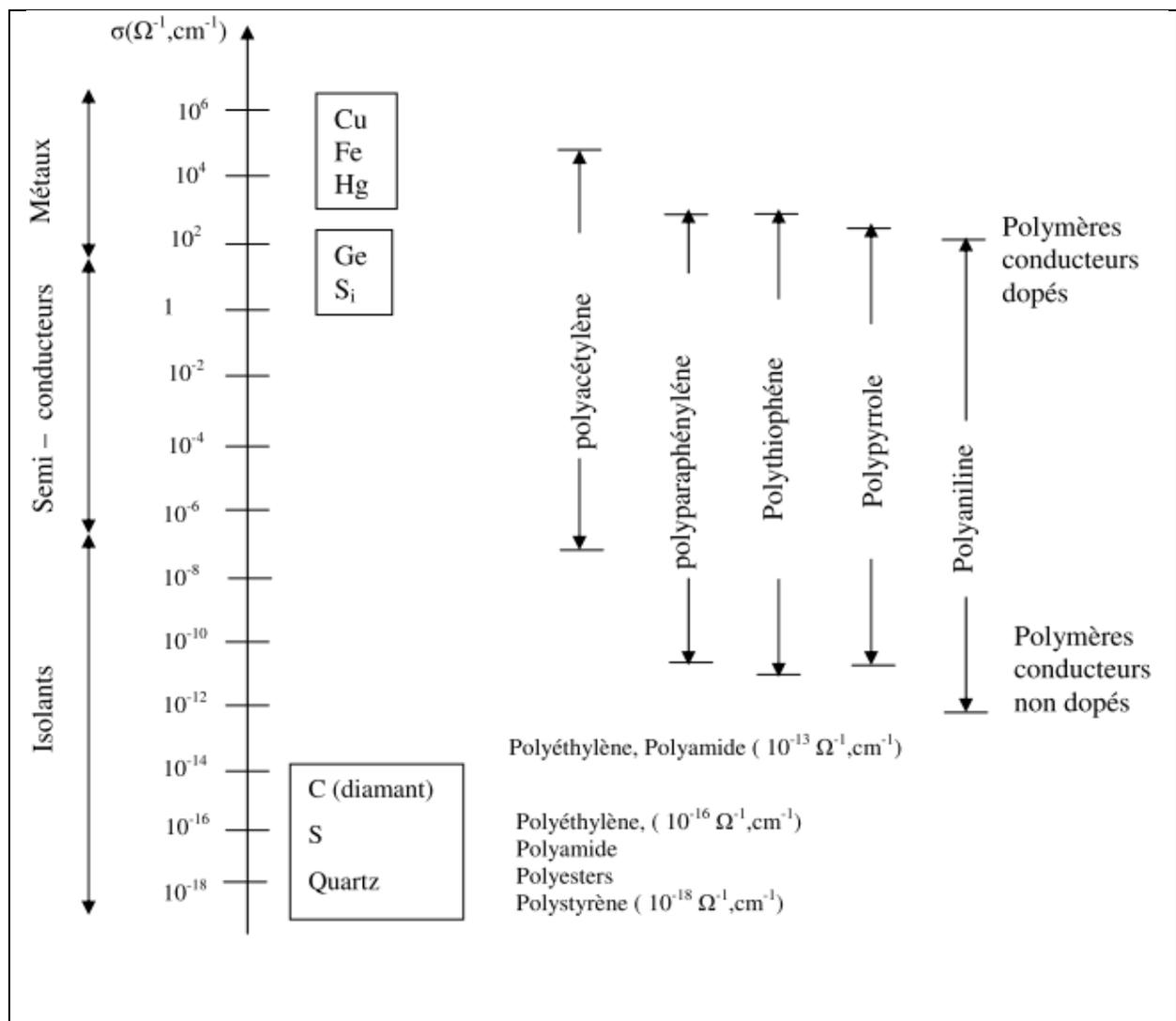
### I.3- Dopage des polymères conducteurs

Le dopage est généralement obtenu par des réactions d'oxydo-réductions ou acido-basiques. Il consiste à introduire, par voie chimique ou électrochimique, des espèces

## Chapitre I : Etude bibliographique

accepteuses d'électrons (oxydants) pour un dopage de type p ou donneuses d'électrons (réducteurs) pour un dopage de type n au voisinage des chaînes macromoléculaires conjuguées. Ainsi, des charges électriques apparaissent sur les chaînes polymères, augmentant alors la conductivité pour atteindre des valeurs proches de celle des métaux (figure I-2). L'augmentation du taux de dopage aboutit à une transition métal / isolant [10,14].

Les espèces introduites lors du dopage, souvent appelées dopants ou contre ions, demeurent dans le matériau à proximité des chaînes polymères assurant ainsi l'électroneutralité de l'ensemble [14].

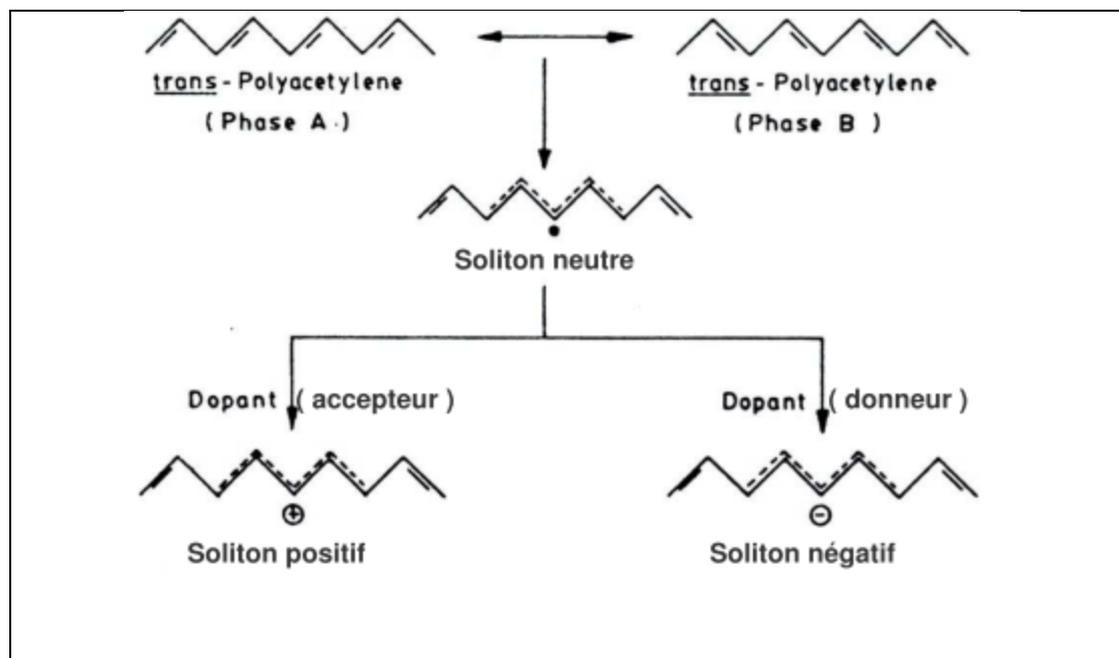


**Figure I-2 :** Echelle de conductivité de divers polymères conducteurs électroniques. La valeur inférieure correspond à la conductivité à l'état non dopé et la valeur supérieure correspond à l'état dopé [14].

### I.3.a- Les porteurs de charges dans les polymères conducteurs

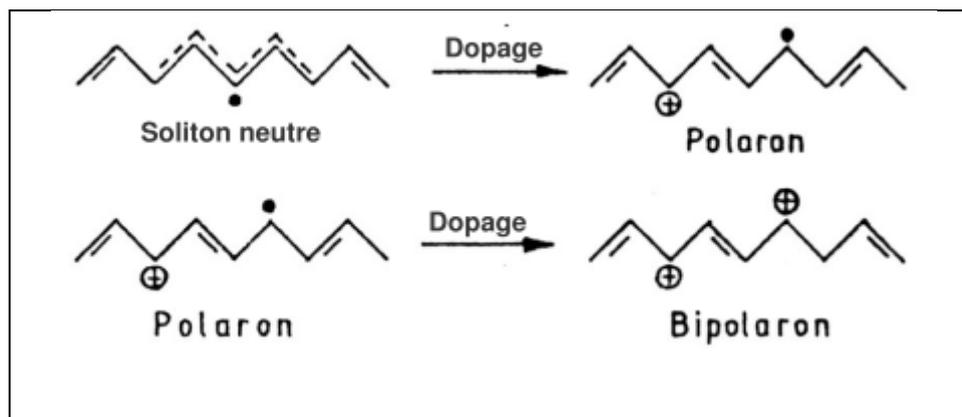
Parfois, le dopage n'est pas simplement une réaction d'oxydation ou de réduction, il peut entraîner un réarrangement des chaînes polymères, et par conséquent, de nouvelles structures ordonnées sont formées. La longueur de la liaison C-C du polyacétylène au cours du dopage diminue ou augmente selon le type de l'accepteur ou du donneur du dopant utilisé.

Lors du dopage des polymères conjugués, des défauts chargés se forment : soliton ou polaron pour les physiciens et radical-ion pour les chimistes. Ils sont associés à une déformation locale de la chaîne. Le soliton se présente comme un défaut séparant deux parties de la chaîne présentant deux phases inverses de l'alternance des doubles et simples liaisons, comme présenté sur la figure I-3 pour le dopage du polyacétylène [10]. Un dopant réducteur (du type donneur) introduit un électron dans la chaîne polymère qui forme un couple avec le soliton neutre, donnant un soliton négatif avec un spin nul. De la même manière, un dopant oxydant (du type accepteur) arrache un électron de la chaîne de polymère et un soliton positif sans spin se forme. Le soliton chargé possède donc une charge  $\pm e$  mais un spin nul ( $S = 0$ ) alors qu'un soliton neutre ( $q = 0$ ) possède un spin  $S = 1/2$ . A fort taux de dopage, les solitons peuvent former une bande de solitons mais ne s'associent pas. Dans ces systèmes, les solitons chargés assurent le transport électronique [15].



**Figure I-3** : Formation de solitons chargés dans le polyacétylène [10]

Le mouvement électronique se produit dans la chaîne polymère même à un taux de dopage très faible. A faible taux de dopage, il se forme un polaron comme montré figure I-4. Le polaron (ion radical) est une charge positive (radical cation) ou négative (radical anion), unique associée aussi à une déformation locale de la chaîne polymère. Il est donc à la fois porteur de charge ( $q = \pm e$ ) et porteur de spin ( $S=1/2$ ).



**Figure I-4 :** Formation de polarons et bipolarons dans le polyacétylène [10]

Avec l'augmentation du niveau de dopage, les polarons réagissent entre eux pour former des bipolarons. Leur existence a été reportée dans divers polymères conducteurs fortement dopés tels que le polyparaphénylène, le polypyrrole, le polythiophène, le poly(3-méthylthiophène), le polyacétylène ou encore la polyaniline. Le bipolaron porte une charge ( $q = \pm 2$  (di-cation ou di-anion)) mais possède un spin nul ( $S=0$ ). Le polaron et le bipolaron sont considérés également comme les porteurs de la charge dans les polymères conducteurs [10].

### I.3.b-Techniques de dopage

Le dopage des polymères conducteurs peut être réalisé par les méthodes suivantes [10] :

- a- dopage gazeux
- b- dopage en solution.
- c- dopage électrochimique
- d- auto-dopage
- e- dopage par échange d'ions

Les trois premières méthodes sont largement utilisées pour leur facilité et leur faible coût.

- Dans le processus de dopage gazeux, les polymères sont exposés aux vapeurs de l'agent dopant sous vide. La concentration en agent dopant dans les polymères peut être facilement contrôlée par la température, le vide et le temps d'exposition.

- Le dopage en solution consiste à utiliser un solvant dans lequel tous les produits du dopage sont solubles. Le toluène, l'acétonitrile, le tétrahydrofurane, le nitrométhane et d'autres solvants polaires similaires sont utilisés comme solvants. Le polymère est traité avec la solution dopante.

- Le dopage et la polymérisation se produisent souvent simultanément dans la technique de dopage électrochimique. Parfois, cette technique est aussi utilisée pour le dopage des polymères obtenus par d'autres méthodes. Dans ce processus, les agents dopants du type ionique sont utilisés comme électrolyte dans les solvants polaires tels que le nitrométhane, l'acétonitrile, le dichlorométhane, le tétrahydrofurane etc.

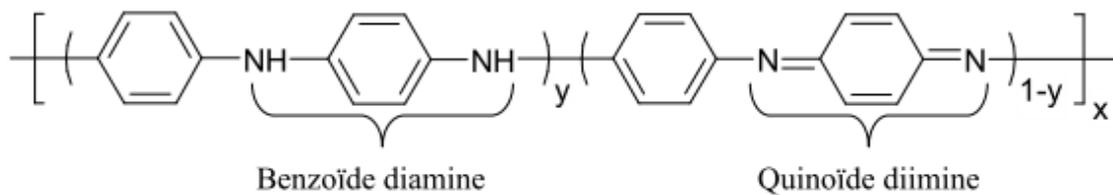
- L'auto-dopage (self doping) ne nécessite pas d'agent de dopage externe. Dans la chaîne polymère, le groupe ionisable, par exemple le groupe sulfonate de poly[3(2-éthane sulfonate) thiophène], agit comme agent dopant pour le polymère.

- Des radiations de haute énergie telles que les rayons Gamma, le faisceau électronique et les radiations de neutrons sont utilisés pour le dopage des polymères par des agents dopants neutres. L'irradiation par les rayons gamma en présence du gaz SF<sub>6</sub> ou des radiations de neutrons en présence de I<sub>2</sub>, à été utilisée pour doper le polythiophène. On suppose que les molécules neutres, tel que SF<sub>6</sub> et le I<sub>2</sub>, se décomposent d'abord en espèces d'agents dopants actifs sous une radiation de grande énergie [10].

### II. La polyaniline

La polyaniline (PANI) est l'un des polymères conducteurs intrinsèques les plus intéressants en raison de son faible coût, sa facilité de préparation et ses intéressantes propriétés électrique, optique et électrochimique.

Ce matériau est constitué de cycles aromatiques de type benzéniques et de cycles quinoïdes, pontés par un hétéroatome d'azote (figure I-5).



**Figure I-5 :** Structure chimique de la polyaniline

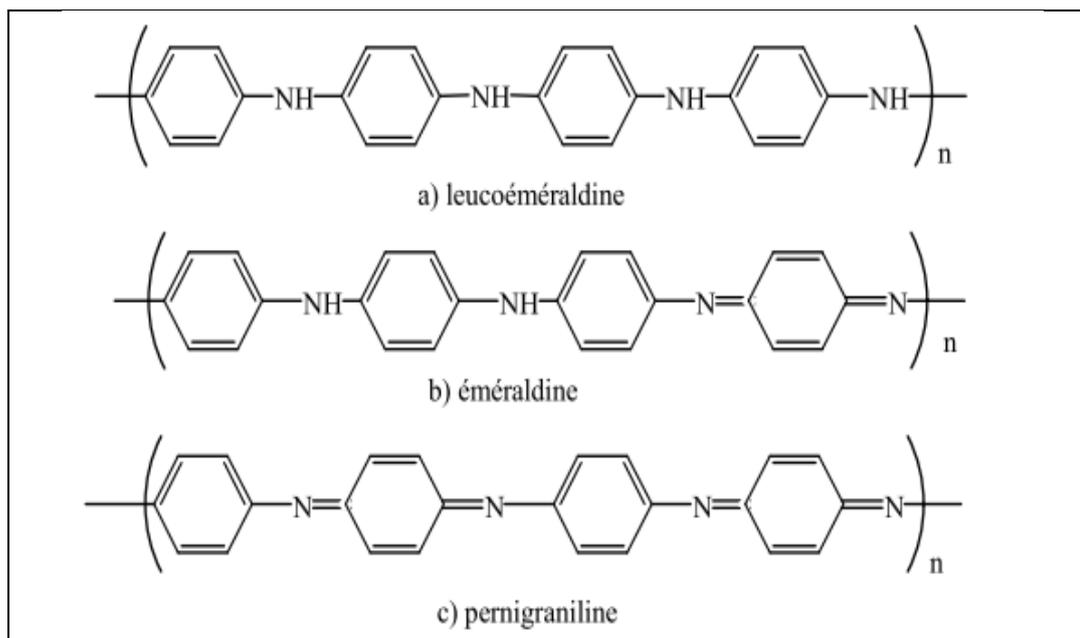
L'état d'oxydation moyen  $y$ , peut varier de :

$y = 1$  pour donner le polymère complètement réduit, à

$y = 0.5$  pour donner le polymère moitié oxydé, à

$y = 0$  pour donner le polymère complètement oxydé (figure I-6).

Les termes « leucoéméraldine », « éméraldine » et « pernigraniline » se réfèrent aux différents états d'oxydation du polymère où  $y = 1, 0.5$  et  $0$  respectivement, soit dans la forme non dopée (base) ou dans la forme dopée (sel) [6,14,16].



**Figure I-6 :** Différentes formes de polyaniline suivant son état d'oxydation

La leucoéméraldine base (LEB) et la pernigraniline base (PNGB) sont des polymères très instables à l'air et tendent vers la forme éméraldine base (EB), qui est très stable chimiquement et thermiquement [17].

Pratiquement, nous nous intéressons à l'éméraldine. Elle possède autant de groupements "benzéniques diamine" que de groupements "quinoïdes diimine", elle correspond à l'état d'oxydation  $y = 0.5$  [18]. La PANI-EB est semi-conductrice et son gap est estimé de l'ordre de 1,4 eV [19].

### II.1- Synthèse de la polyaniline

La polyaniline éméraldine base peut être synthétisée par voie chimique en ayant recours à la polymérisation oxydative de l'aniline, de formule brute ( $C_6H_5NH_2$ ), dans un milieu aqueux [20]. On peut aussi avoir recours à la polymérisation enzymatique [21,22], la polymérisation en émulsion [22,23] ou bien la polymérisation homogène [24].

Elle peut aussi être synthétisée par voie électrochimique [25]. La polymérisation électrochimique de l'aniline a été initialement développée par Letheby [26]. La polyaniline obtenue est alors sous la forme d'un film polymère.

Une méthode plus récente et originale par rapport aux polymérisations classiques chimique et électrochimique, est le dépôt par plasma froid appelé PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) [27-33].

### II.1.a. Synthèse chimique

La méthode la plus connue est la polymérisation par oxydation chimique. Celle-ci peut se dérouler en milieu aqueux ou organique avec des oxydants tels que le persulfate d'ammonium (APS,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), l'iodate de potassium ( $\text{KIO}_3$ ), le permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ), le chlorure de fer ( $\text{FeCl}_3$ ), le chromate de potassium ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ), le bromate de potassium ( $\text{KBrO}_3$ ), le trioxochlorate de potassium ( $\text{KClO}_3$ ) [34-37]. Le persulfate d'ammonium est l'oxydant le plus utilisé en raison de sa meilleure solubilité dans l'eau. Il a été montré que la température de synthèse a une influence considérable sur les propriétés du produit obtenu et particulièrement, sur son poids moléculaire [38]. La polyaniline de masse moléculaire élevée est produite à de faibles températures de polymérisation [38-41]. Les propriétés du polymère sont aussi influencées par le rapport molaire du monomère sur l'oxydant [42]. Cependant, la synthèse conventionnelle de la polyaniline est réalisée en solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1 mol/L (pH entre 0 et 2) avec l'APS en tant qu'oxydant. Dans le but d'avoir un bon rendement, un rapport molaire oxydant/aniline inférieur ou égal à 1,15 et une concentration en monomère d'environ 1 mol/L sont exigés [36]. De même, afin de limiter les réactions secondaires, la température de synthèse est comprise entre 0 et 2 C° [43]. La durée de réaction varie généralement entre 1 et 2 heures [44].

La procédure de synthèse se déroule en plusieurs étapes [36] :

- Après la préparation des solutions, la solution aqueuse de persulfate d'ammonium est ajoutée lentement (goutte à goutte) à la solution d'aniline/HCl, sous agitation pendant 1 heure.
- La solution est filtrée afin de récupérer la poudre formée.
- La poudre est lavée à plusieurs reprises à l'eau distillée puis avec une solution de HCl et ensuite séchée sous vide pendant 48 heures. Le lavage du précipité de PANI avec 0,2 M HCl élimine le monomère résiduel, l'oxydant et ses produits de décomposition. Il fournit également une protonation uniforme de la PANI [44].

- Un lavage final avec de l'acétone élimine les produits de bas poids moléculaire organiques et les oligomères. Il empêche également l'agrégation de la PANI précipité au cours du séchage, et le produit est obtenu sous forme d'une poudre fine [44].

Cette méthode de synthèse, appelée conventionnelle ou standard, permet d'obtenir directement de la polyaniline sous sa forme conductrice (sel d'éméraldine). Pour obtenir la forme polyéméraldine base, la poudre de polyéméraldine sel est traitée par une solution aqueuse d'hydroxyde d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) pendant environ 15 heures. Enfin, la poudre obtenue est lavée et puis séchée comme décrit précédemment.

### II.1.b. Synthèse électrochimique

La synthèse électrochimique offre plusieurs avantages par rapport à celle chimique. En effet, le dépôt du polymère se fait *in-situ* sur l'électrode, éliminant ainsi les problèmes de mise en œuvre. La voie électrochimique offre aussi la possibilité du contrôle de l'épaisseur, de la morphologie et du degré de dopage du polymère en agissant sur la quantité de charge appliquée. De plus, la polyaniline est en même temps oxydée vers son état dopé lors de la croissance du film. Cependant, seules de faibles quantités de matières peuvent être synthétisées par cette méthode limitant ainsi son usage à l'échelle industrielle.

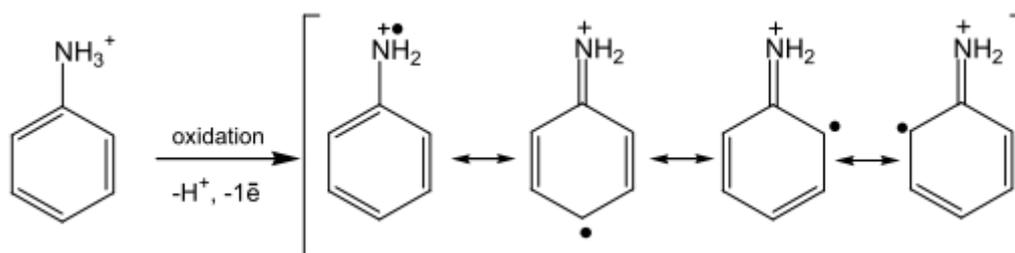
### II.1.c. Synthèse par plasma froid

Dans la synthèse par plasma froid, la réaction de polymérisation est activée à l'aide d'un plasma d'aniline [27-33]. Le précurseur organique qui est l'aniline, en phase gazeuse, est introduit dans le réacteur plasma (sous vide). La vapeur d'aniline est éventuellement diluée dans un gaz vecteur, généralement l'azote. La phase plasma contient des fragments d'aniline qui vont se recombiner et se déposer sur le support, afin de former une couche mince de polyaniline plasma plus ou moins réticulée. Néanmoins, la littérature décrit l'obtention de dépôts de polyaniline plasma qui après dopage acide ou par l'iode ( $\text{I}_2$ ), donnent lieu à une polyaniline « conductrice » [29]. La structure et l'épaisseur de la couche dépendent fortement des paramètres de la décharge, tels que le temps de dépôt, la pression d'aniline, la puissance appliquée, le type de gaz vecteur, la fréquence et le type de la décharge : continu ou pulsé. L'intérêt de cette technique par rapport aux méthodes précédentes est que la polymérisation se déroule dans un milieu sec et propre (sans solvant et oxydant) et qu'elle offre la possibilité de déposer la polyaniline sur des substrats de faible taille pour des applications micro-systèmes.

Dans cette thèse, nous nous intéressons à la synthèse chimique de la polyaniline comme décrit précédemment en II.1.a.

### II.2- Mécanisme de polymérisation de l'aniline

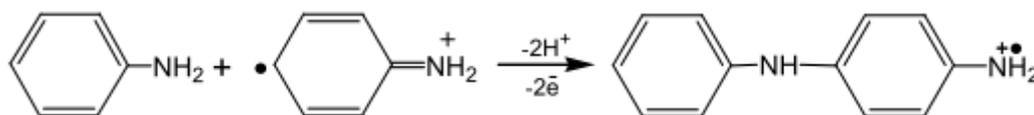
Le mécanisme de la polymérisation de l'aniline a été étudié par plusieurs auteurs [45-48]. La première étape de la polymérisation est l'oxydation du monomère, afin d'obtenir un cation radical (Figure I-7).



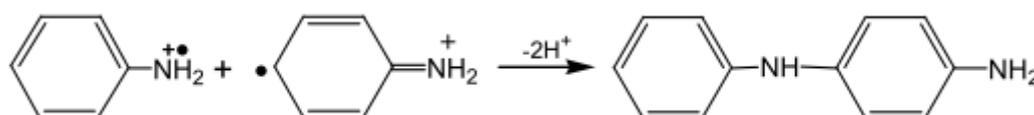
**Figure I-7** : Formation du cation radical de l'aniline.

Dans la suite, deux mécanismes sont proposés :

- le couplage du cation radical formé avec une molécule neutre de l'aniline (Figure I-8).
- ou le couplage de deux cations radicaux (Figure I-9).



**Figure I-8** : Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical avec le monomère



**Figure I-9** : Couplage de deux cations-radicaux

Le deuxième mécanisme est plus largement accepté dans la littérature. Dans l'étape de propagation de la chaîne polymère, le dimère est oxydé en un cation radical, puis est à nouveau couplé avec (i) un cation radical produit par l'oxydation de l'aniline ou (ii) un autre dimère de type cation radical (Figure I-10).

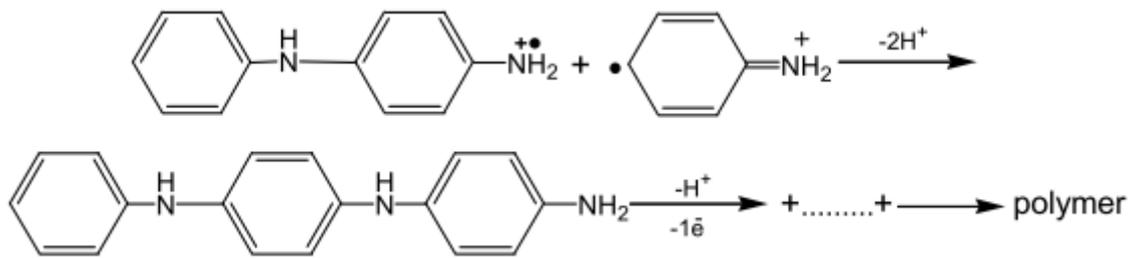


Figure I-10 : Propagation de la chaîne polymère.

La chaîne polymère obtenue par le mécanisme décrit ci-dessus est sous la forme réduite (leucoéméraldine). Lors de l'étape de propagation, cette forme est alors oxydée et se transforme en pernigraniline comme présenté sur la figure I-11.

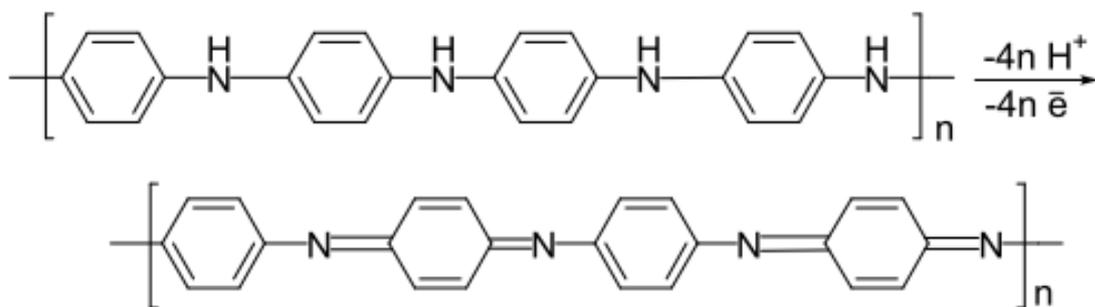


Figure I-11 : Oxydation de la forme leucoéméraldine en pernigraniline.

Dans l'étape suivante, le polymère totalement oxydé est réduit à l'état semi-oxydé (éméraldine) par l'intermédiaire de réactions d'oxydo-réduction du monomère (Figure I-12).

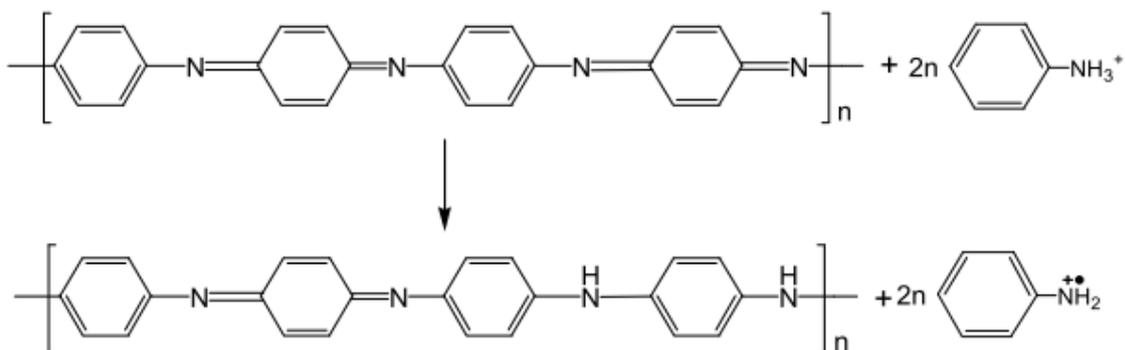


Figure I-12 : Transformation de l'état totalement oxydé ( $y=0$ ) à l'état semi-oxydé ( $y=0.5$ )

En réalité, la polymérisation se fait dans un milieu acide, ce qui permet simultanément la protonation de la forme base de la polyaniline. À ce stade de réaction, la polyaniline est sous sa forme sel d'éméraldine.

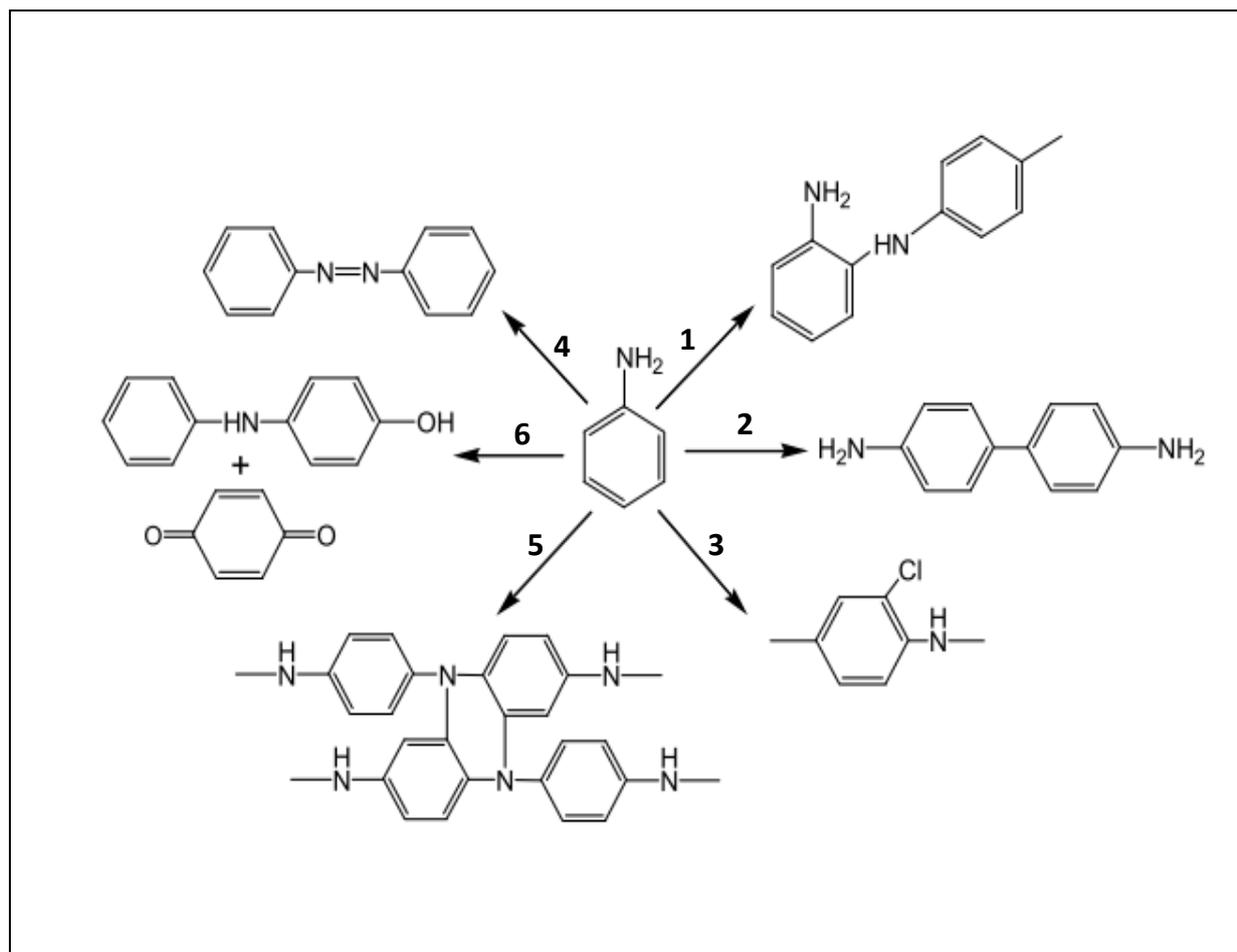
## Chapitre I : Etude bibliographique

---

En plus de la formation idéalisée du para-couplage des chaînes de PANI dans les réactions décrites ci-dessus, certaines réactions secondaires ont également été identifiées [49] (figure I-13) :

- Couplage de l'aniline et de ses oligomères dans la position "ortho" (1),
- Formation de groupes de benzidine (couplage queue à queue) (2),
- Substitution du chlore sur le noyau aromatique (dans les systèmes avec HCl et LiCl ou NaCl) (3),
- Formation de liaisons N=N (groupes azoïques) (4),
- Formation des ponts entre les chaînes par greffage de N-C<sub>Ar</sub> (5),
- Hydrolyse du polymère (=O et groupes -OH) (6)

Toutes ces réactions introduisent des éléments indésirables à la structure du polymère, formant des défauts de la chaîne.



**Figure I-13 :** Réactions secondaires se produisant lors de la synthèse chimique de la polyaniline.

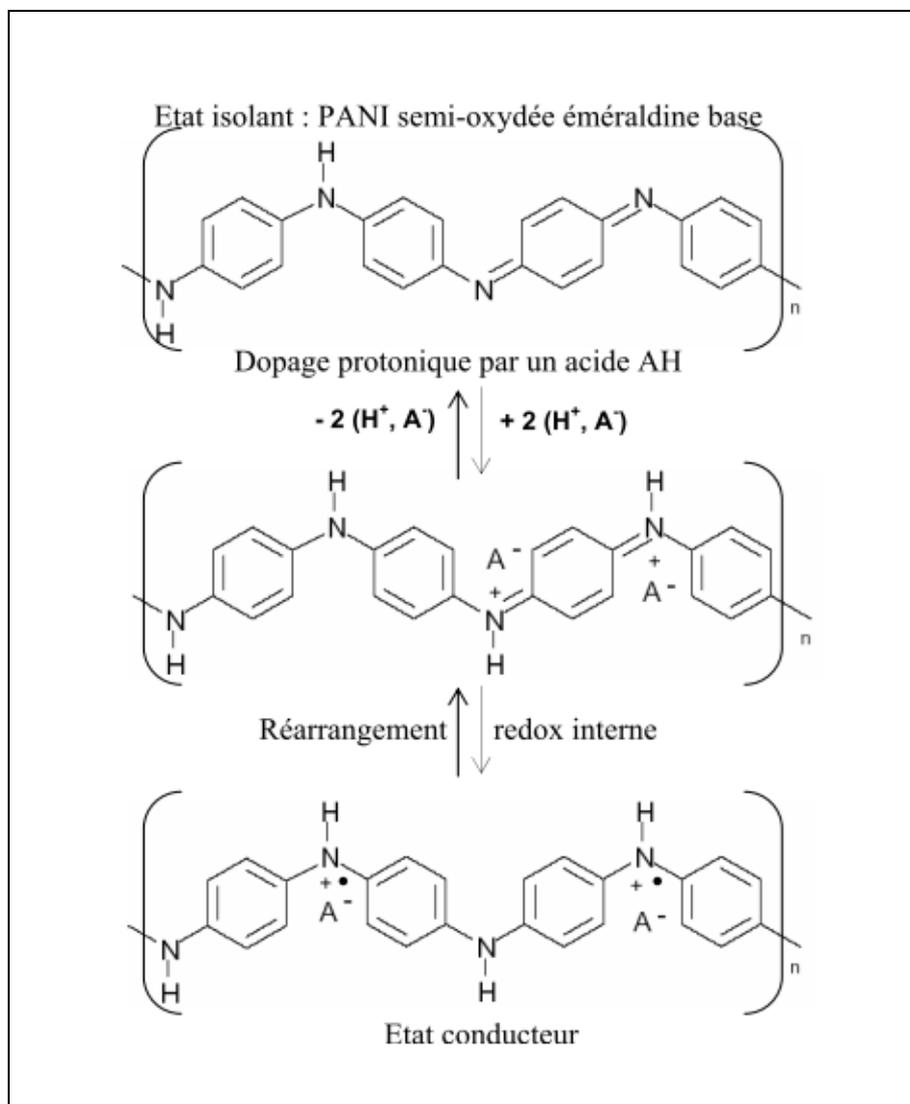
### II.3- Mécanismes de dopage de la polyaniline

La polyaniline peut être dopée par oxydation chimique ou électrochimique de la leucoéméraldine ou bien par protonation de l'éméraldine base (PANI-EB) avec les réactions acide-base. Ce dernier type de dopage peut être effectué en utilisant non seulement les acides de Brönsted ayant des protons H<sup>+</sup>, mais peut aussi être étendu aux acides de Lewis.

#### II.3.a. Dopage par protonation

Lors du dopage par protonation, il y a transfert de protons (H<sup>+</sup>) entre le dopant (un acide HA) et la base (la PANI-EB) et formation de charges électriques sur la chaîne polymère. Étant donné que la forme benzénique est plus stable que la forme quinone, la macromolécule protonée effectue un réarrangement redox interne pour ne laisser place qu'à des cycles énergétiquement équivalents de type benzéniques. Ce réarrangement entraîne la formation de

polarons positifs, délocalisés sur plusieurs unités monomères de la chaîne polymère. La présence de polarons positifs, suite au réarrangement des électrons sur la chaîne polymère, et des contre-ions  $A^-$  de l'acide, assurent l'électroneutralité du système. Une fois dopée, la polyaniline est appelée sel d'éméraldine (PANI-ES) (figure I-14).



**Figure I-14** : Mécanisme de dopage de la PANI par protonation avec un acide HA

La protonation de la PANI-EB s'effectue sans modification du nombre d'électrons  $\pi$  du système [50], seul le nombre d'électrons des orbitales p impliquées dans la conjugaison diminue. Il s'agit donc d'une réaction d'oxydoréduction interne permettant le passage de l'état semi-conducteur à l'état conducteur ou métallique [51].

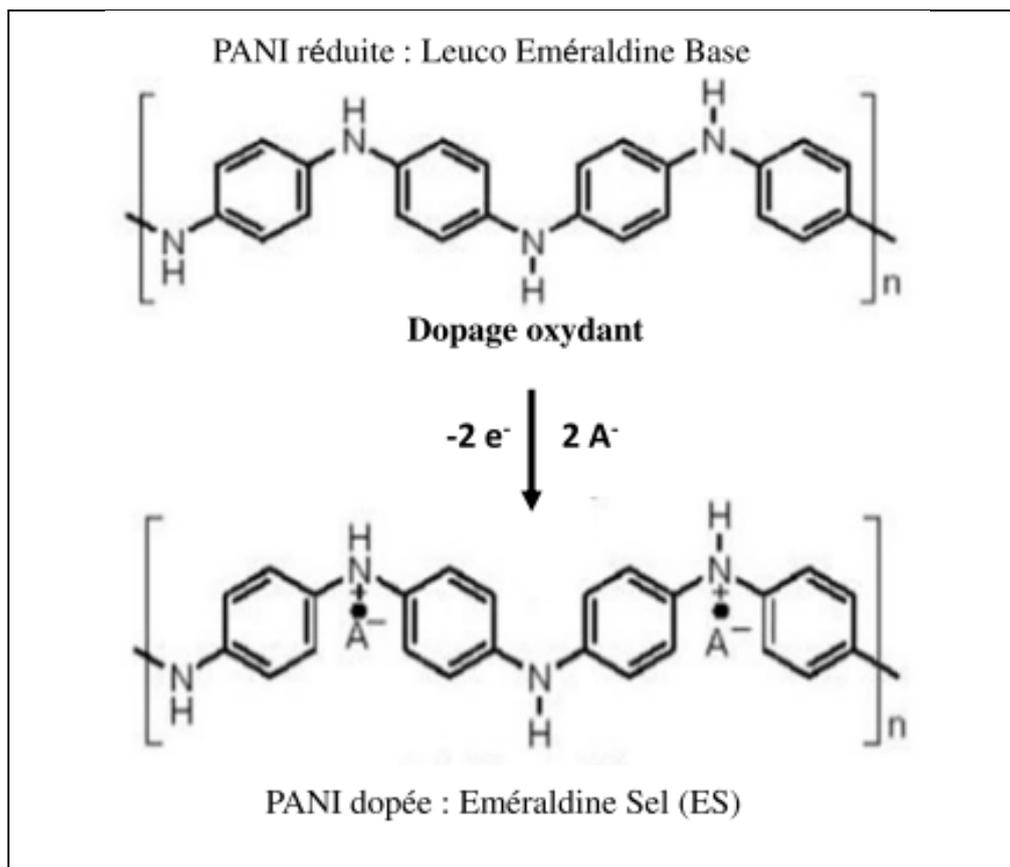
Cette réaction de protonation est rendue possible suite aux propriétés acido-basiques de la polyaniline. En effet, des études ont montré que la PANI possède deux  $pK_a$  égaux à 2,5 et 5,5

attribués respectivement aux fonctions benzène diamines et quinoïdes diimines [52] de la PANI-EB. La majeure partie des auteurs s'accorde sur le fait que la protonation s'effectue exclusivement sur les sites imines ( $-N=$ ) de la structure [53]. Le taux de dopage de la polyaniline se définit comme étant le rapport du nombre de protons  $H^+$  ajoutés au nombre total d'atomes d'azote. Dans ce cas, il est compris entre 0 et 50 % molaire par unité mère d'aniline (notons qu'un taux de 50 % équivaut à la protonation de tous les sites imines de la PANI-EB : dopage maximal et total).

### II.3.b. Dopage par oxydation

Comme pour les autres polymères conducteurs, le dopage de la PANI peut s'effectuer selon des réactions d'oxydo-réduction qui s'accompagnent d'une modification du nombre d'électrons du système  $\pi$ . Il s'agit ici d'une diminution, puisque la PANI subit un dopage de type *p*.

La leuco-éméraldine, forme réduite de la PANI peut être dopée par oxydation chimique ou électrochimique comme le montre la figure I-15, par l'arrachement d'un électron sur l'atome d'azote amine et création d'un cation radical (polaron), suivi par l'ajout d'un contre ion ( $A^-$ ) pour assurer la neutralité électronique. L'éméraldine sel, forme dopée de la PANI est ainsi formée.



**Figure I-15** : Mécanisme de dopage de la PANI par oxydation

Le mécanisme de dopage par oxydation à l'iode de la polyaniline émeraude base, proposé par l'équipe de Gizdavic-Nikolaidis [54], se déroule en deux étapes (figure I-16). La première consiste en l'oxydation de certaines unités benzéniques diamine conduisant à la formation de l'acide iodhydrique (HI) en tant que sous-produit. La deuxième étape consiste en la protonation des unités quinoïdes diimine par le sous-produit acide HI, avec l'incorporation des anions  $I_3^-$  comme contre ions. Cette deuxième étape se produit seulement pour quelques unités quinoïdes, en raison de la faible quantité de HI formé au cours de la première étape.

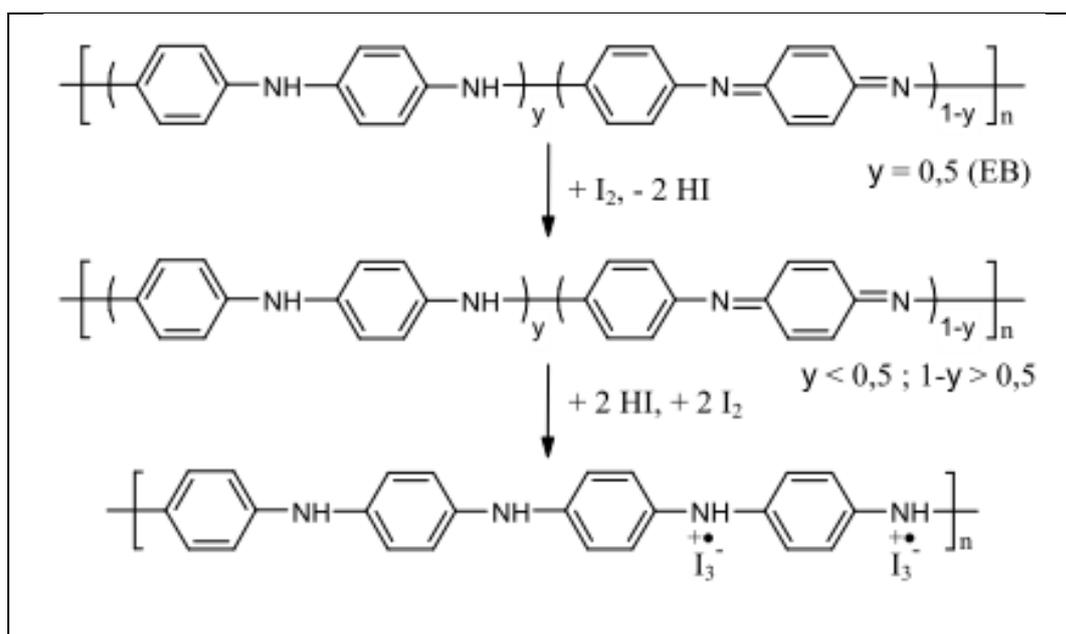


Figure I-16 : Mécanisme de dopage par oxydation à l'iode de la PANI-EB [54].

### II.3.c. Dopage par un acide de Lewis :

Les atomes d'azote de PANI ont un doublet d'électrons non liant, la PANI peut alors être considéré comme une base de Lewis. Il a été montré [55,56] que, lorsque la PANI est traitée avec des acides de Lewis, elle forme des complexes acide-base. En outre, ce type de dopage est réversible. La structure générale de la PANI dopée avec des d'acide de Lewis (LA) est présentée sur la figure I-17. Comme dans le cas de la protonation, une molécule de dopant est liée à un atome d'azote, mais contrairement à la protonation, les deux types (sites) d'azote, amine et imine, sont concernés. Dans ce cas, la formation d'une liaison covalente ou mixte ionique et covalente a été avancée.

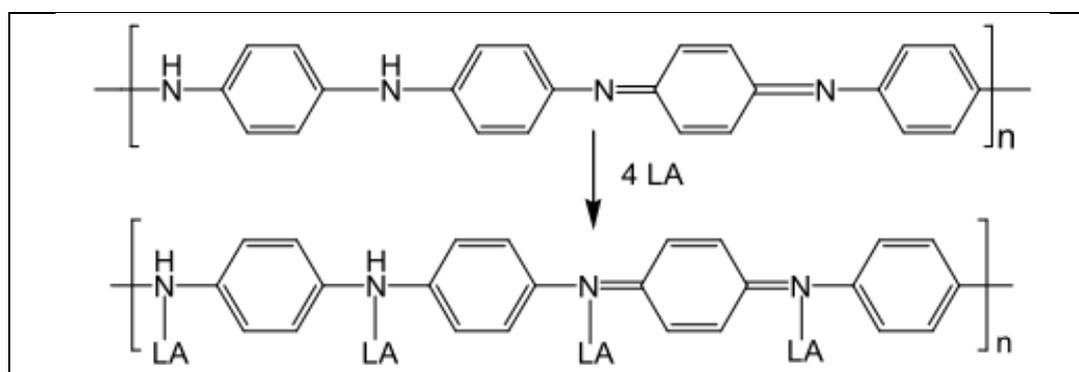
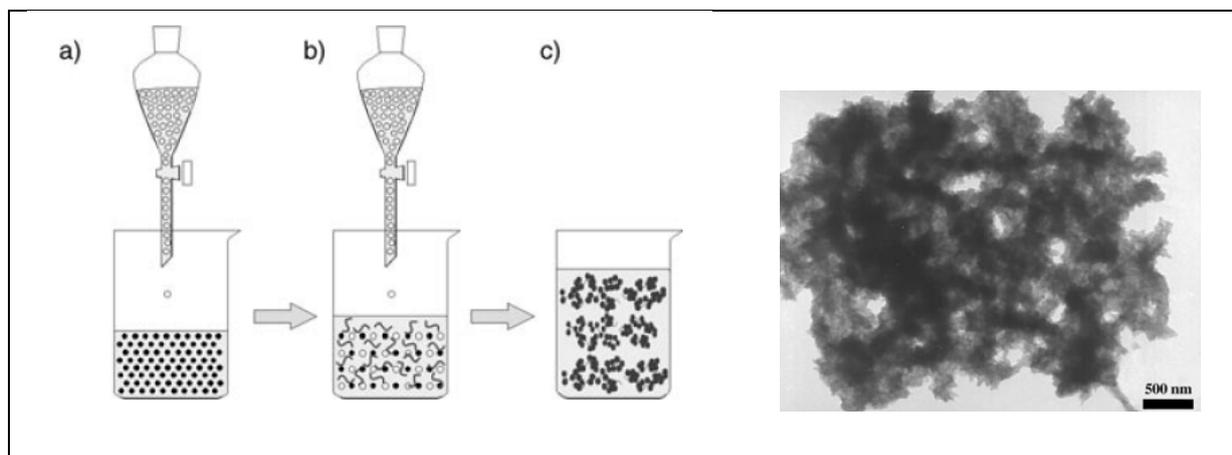


Figure I-17 : Mécanisme de dopage de la polyaniline par un acide de Lewis.

Dans cette thèse, la polyaniline a été dopée par deux techniques : (i) le dopage acide par l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide camphre sulfonique (CSA), et (ii) le dopage oxydant par les vapeurs de diiode ( $I_2$ ).

### II.4- Synthèse des nanostructures de polyaniline

Comme décrit précédemment, la polymérisation par oxydation chimique conventionnelle de l'aniline est effectuée dans une solution aqueuse dans laquelle l'aniline (environ 1 M) est dissoute dans une solution acide (HCl 1M). La polymérisation est initiée par l'ajout goutte à goutte, dans la solution acide, d'un oxydant, généralement le persulfate d'ammonium, à un rapport molaire oxydant/monomère d'environ 1. La morphologie du produit fini se présente sous forme d'agrégats obtenus par l'agglomération de grosses particules de forme irrégulière [57,58] (figure I-18).

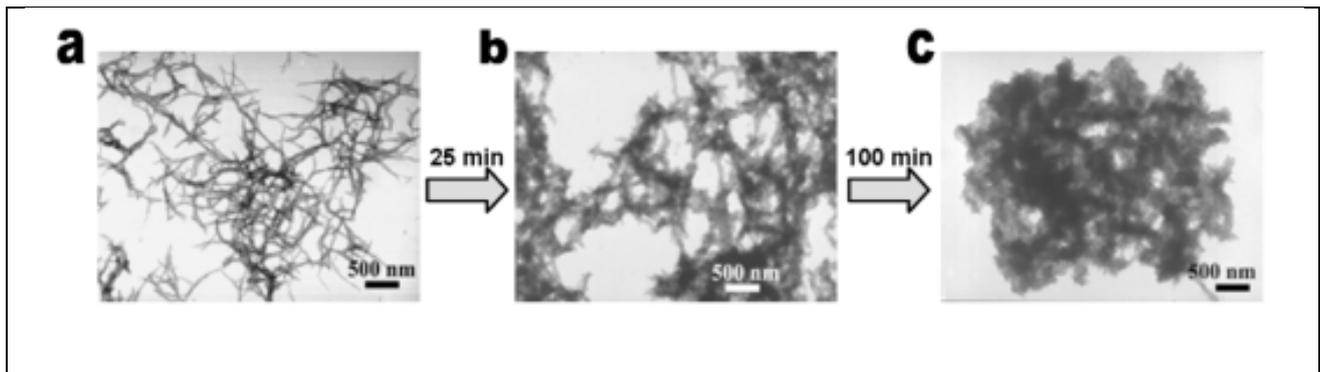


**Figure I-18** : Synthèse conventionnelle de la polyaniline et sa morphologie [57,58].

L'élaboration des nanostructures de polyaniline (nano-fibres, -fils, -tiges ou -tubes) par des méthodes classiques de synthèse nécessite habituellement l'utilisation d'empreintes, tels que les canaux de zéolithe [59] et les membranes poreuses [60] ou bien l'auto-assemblage de molécules fonctionnelles, tels que les tensioactifs [61] et les grosses molécules de dopants organiques [62]. Cela conduit à des conditions de synthèse complexes qui nécessitent l'enlèvement de ces empreintes, donnant ainsi de rendements faibles dont le produit final peut contenir des impuretés de l'agent structurel ajouté.

Récemment, Huang *et al.* [57,58] 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 I-19a). 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 I-19b), pour se transformer, en fin de réaction, en agglomérats de forme irrégulière contenant quelques nanofibres (figure I-19c).



**Figure I-19 :** Images MEB de la morphologie de la polyaniline selon le temps de polymérisation chimique [57].

Ainsi, afin de supprimer la croissance secondaire et de se limiter à la production de nanofibres, deux méthodes ont été proposées : l'oxydation interfaciale (OI) et l'oxydation rapide (OR).

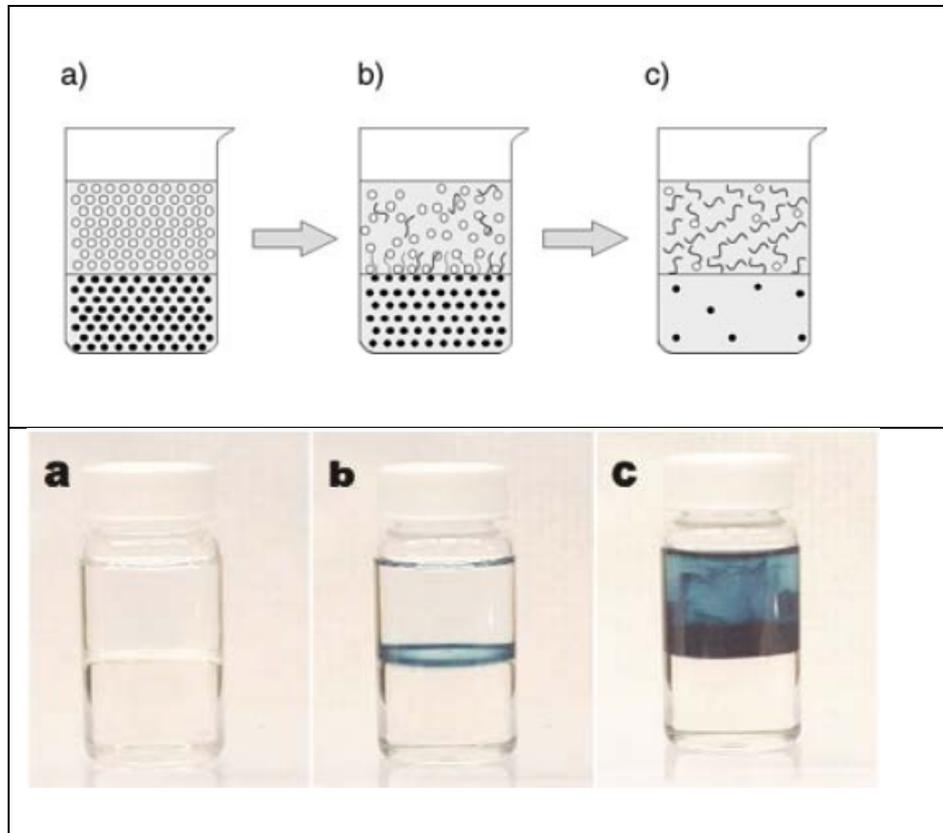
En plus de ces deux méthodes de synthèse, il a été montré la possibilité de préparer des nanofibres de PANI par :

- Oxydation ménagée (ajout de l'oxydant goutte à goutte) en milieu dilué (OM) [63],
- Synthèse sous ultra-sons [64,65].

### II.4.a- Oxydation interfaciale

Dans cette approche, la réaction a lieu dans un système hétérogène biphasique, l'une aqueuse et l'autre organique, où la polymérisation se fait principalement à l'interface (figure I-20) [66-72]. Comme le produit de synthèse est sous forme de sel d'éméraldine, il diffuse progressivement de l'interface réactive vers la phase aqueuse en raison de son caractère hydrophile. Ceci permet de piéger quelques sites actifs de monomère dans la phase organique en les rendant moins disponibles à l'interface évitant ainsi la croissance secondaire. De cette

façon, les nanofibres formées à l'interface sont recueillies dans la phase aqueuse, sans prolifération secondaire.



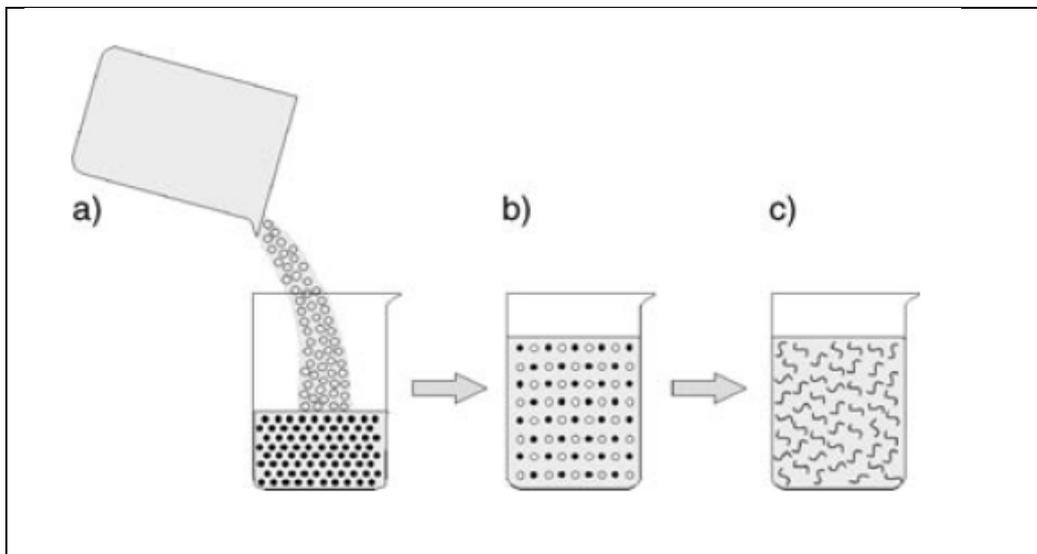
**Figure I-20** : Synthèse de nanofibres de PANI par polymérisation interfaciale [57,58].

En pratique, la phase organique est constituée d'aniline dissoute dans un solvant organique de densité supérieure ou inférieure à celle de l'eau comme l'hexane, le xylène [70], le benzène, le toluène [71,72], le chloroforme [66].... La phase aqueuse est formée de persulfate d'ammonium et d'un acide inorganique comme l'acide chlorhydrique (HCl) ou l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ou acide organique comme l'acide camphre sulfonique (CSA).... La phase aqueuse est ensuite recueillie par filtration après 24 h de réaction.

Cette méthode de synthèse est la plus utilisée pour la préparation des nanocomposites de type nanofibres de PANI/matrice polymère, car elle utilise comme phase organique, le solvant de la matrice polymère à ajouter.

### II.4.b- Oxydation rapide

L'oxydation rapide est la méthode la plus simple pour la synthèse de nanofibres de PANI, permettant l'arrêt de la polymérisation dès la formation de nanofibres [73-75]. Elle consiste à mélanger rapidement les solutions de monomère et d'oxydant (figure I-21). Lorsque la réaction commence, les molécules de départ, d'oxydant et d'aniline, sont consommées rapidement au cours de la polymérisation (les radicaux libres de l'agent oxydant n'ayant pas réagi avec les molécules d'aniline ont tendance à se recombinaison par leur mélangeage rapide). Par conséquent, la croissance de la polyaniline est stoppée en raison de l'absence de molécules d'agent oxydant.



**Figure I-21** : Synthèse des nanofibres de polyaniline par polymérisation rapide [57].

Il a été remarqué que le temps nécessaire à la formation des nanofibres diminue avec l'augmentation du rapport molaire oxydant/monomère et de la température. L'étude morphologique a montré que seules les synthèses effectuées avec de faibles rapports molaires oxydant/monomère (0,5 et 0,25) et des températures de 0 et 20°C conduisent à des nanofibres de diamètre d'environ 50 nm. Une augmentation du rapport molaire oxydant/monomère jusqu'à 1 et de la température à plus de 20°C mène à une agglomération des nanofibres de PANI formant de grosses particules de forme irrégulière [73].

### II.4.c- Oxydation ménagée

Chiou *et al.* [63] ont rapporté que les nanofibres de polyaniline peuvent aussi être directement synthétisées par polymérisation chimique conventionnelle mais en milieu dilué, la solution oxydante étant ajoutée goutte à goutte à la solution d'aniline. Des concentrations d'aniline allant de 8 à 128 mM et différents agents dopants ont été utilisés avec un rapport molaire oxydant/monomère maintenu à 0,5. Les dimensions des nanofibres ainsi obtenues dépendent des conditions de synthèse ainsi que de la nature de l'agent dopant, et varient entre 30 nm et 80 nm. Ainsi, l'augmentation de la température de synthèse (de 0-5°C à 24°C), n'affecte pas leur morphologie. En revanche, en milieu dilué, l'agitation magnétique donne des nanofibres courtes avec des diamètres petits, alors qu'en milieu concentré, elle n'a pas d'effet sur les dimensions des nanofibres. En outre, quelques particules de forme irrégulière ont été observées dans tous les échantillons.

### II.4.d- Synthèse sono-chimique

Contrairement à la synthèse classique où une morphologie irrégulière est obtenue par l'addition en excès de l'oxydant dans la solution d'aniline, la synthèse sono-chimique empêche l'agglomération et génère donc une morphologie uniforme. Pour cela, l'agitation mécanique de la réaction d'oxydation ménagée est remplacée par une agitation aux ultrasons [64,65]. Le diamètre des nanofibres ainsi obtenues est d'environ 50 nm et leur longueur varie de 200 nm à quelques microns. Les nanofibres de PANI montrent une solubilité élevée par rapport à la PANI conventionnelle, mais avec une conductivité et un rendement faibles.

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés aux trois premières méthodes de synthèse, à savoir, la polymérisation interfaciale (OI), l'oxydation rapide (OR) et la synthèse ménagée diluée (OM).

### II.5- Dépôt des couches minces de la polyaniline

Afin de déposer la polyaniline, synthétisée par oxydation chimique, sous forme de couches minces sur un substrat, plusieurs méthodes de dépôt sont possibles. Les plus utilisées sont décrites dans ce qui suit.

#### II.5.a- Dépôt *in-situ*

La méthode la plus souvent utilisée est le dépôt *in-situ* [76-79]. Elle consiste à déposer simultanément la polyaniline sur un substrat pendant sa polymérisation par oxydation. L'épaisseur de la couche dépend fortement du temps d'immersion du support dans la solution de polymérisation [79]. En effet, l'épaisseur de la couche augmente avec le temps de dépôt jusqu'à un certain temps puis demeure constant.

#### II.5.b- Dépôt par *drop-coating*

Dans cette méthode de dépôt, quelques gouttes de la solution de polymère sont déposées à la surface d'un substrat. Après séchage, des films minces sont obtenus [80,81]. Une autre technique consiste à déposer successivement sur le substrat, des gouttes de la solution de monomère puis d'oxydant ; la polymérisation se produit alors à la surface du substrat [34]. Cette technique est assez simple. Cependant, le film résultant n'est généralement pas uniforme sur tout le support.

#### II.5.c- Dépôt par *spin-coating*

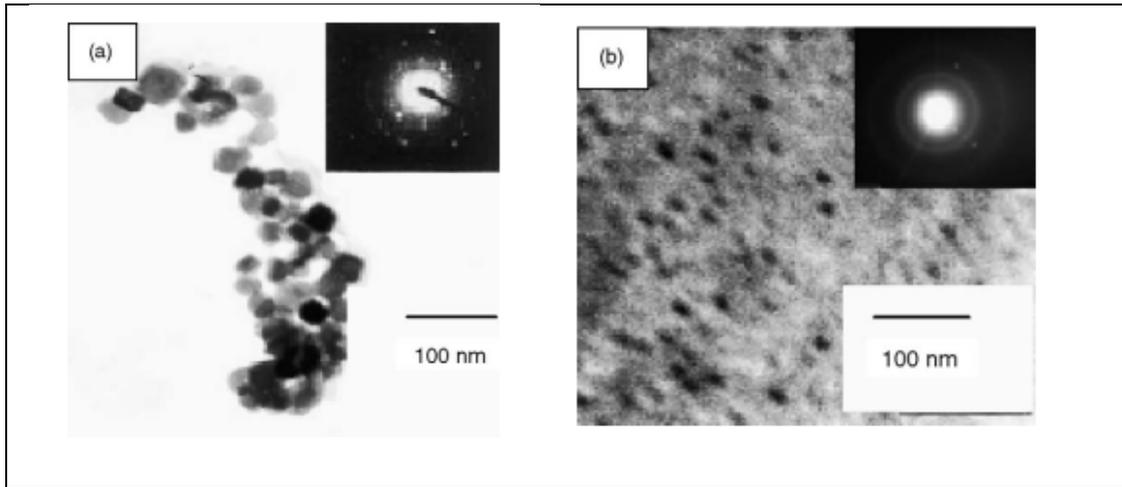
Cette méthode consiste à dissoudre la poudre d'éméraldine base dans un solvant adéquat, la solution obtenue est alors déposée sur un substrat tournant. Généralement, le solvant le plus utilisé est le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP). Après évaporation du solvant, une couche mince de polymère est obtenue dont l'épaisseur dépend de la viscosité de la solution, de la vitesse et de la durée de rotation.

### III. Nanocomposites polyaniline / particules métalliques

Les nanocomposites polymères conducteurs / métal sont une nouvelle classe de matériaux qui combinent les propriétés mécanique, optique et électrique des polymères conducteurs avec les propriétés magnétique et électrique des inclusions métalliques. Ils offrent donc de nouvelles performances, ce qui les rend intéressants dans un large domaine d'applications telles que l'électronique [82], les capteurs [83,84], les cellules photovoltaïques [85], la mémoire périphérique [86], les revêtements de protection contre la corrosion [87] et les supercondensateurs [88].

Dans cette thèse, nous avons plus particulièrement étudié les nanocomposites de type nanofibres de PANI / particules de palladium (Pd). L'incorporation des particules métalliques dans la matrice organique est généralement réalisée par ajout d'un sel métallique qui sera ensuite réduit par la PANI grâce à ses propriétés redox [89-97].

Le sel métallique peut être incorporé soit lors de la synthèse du polymère soit après sa synthèse. Ainsi, Athawale *et al.* [84,95], l'ont incorporé lors de la polymérisation de l'aniline afin de préparer des nanocomposites PANI/Pd par reflux thermiques (pendant 3h à 50 °C) et par le procédé d'irradiation  $\gamma$  (en utilisant une source de  $^{60}\text{Co}$ ). Ils ont traité le monomère d'aniline avec  $\text{PdCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  dans une solution méthanol-eau comme solvant, puis oxydé par une solution du persulfate d'ammonium ajoutée goutte à goutte pendant 2h à 4-5°C. Les nanoparticules de palladium métallique ( $\text{Pd}^0$ ), obtenues par irradiation  $\gamma$  et par reflux thermiques, ont des tailles moyennes de 24 à 28 nm (figure I-22). Le spectre UV-Vis des nanoparticules comporte deux bandes d'absorption : l'une à environ 320 nm attribuée au palladium métallique ( $\text{Pd}^0$ ), l'autre à environ 430 nm, correspondant aux ions palladium ( $\text{Pd}^{2+}$ ) qui ne sont pas réduits.



**Figure I-22 :** Images de microscopie électronique à transmission (MET) et diffraction électronique de (a) nanoparticules de Pd et (b) nanocomposite Pd-PANI [84].

D'autres méthodes consistent à traiter la polyaniline et ses dérivés dans leurs formes émeraude base [90-97] ou protonées [97], par une solution de sel de Pd ( $\text{PdCl}_2$ ) en milieu aqueux acide. Les équipes de Drelinkiewicz [90,96], Hasik [91,97] et Dhaoui *et al.* [92] ont montré, qu'en milieu fortement acide (HCl 1 à 2 M), la polyaniline [90-92,96] ou ses dérivés [91,97] subissent une protonation à la fois par HCl et par  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ , avec incorporation de chloro-complexes de  $\text{Pd}^{2+}$  agissant comme contre-ions [93,94]. Des liaisons de coordination entre les ions  $\text{Pd}^{2+}$  et les atomes d'azote du polymère ont également été décelées par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) [97]. Cependant, en milieu faiblement acide (HCl  $10^{-3}\text{M}$ ), certains ions  $\text{Pd}^{2+}$  sont réduits en  $\text{Pd}^0$  suivi d'une oxydation de la chaîne de PANI [90].

Dans cette thèse, l'insertion des particules de Pd dans la matrice polymère a été réalisée à l'aide d'une suspension colloïdale Pd / Sn [98]. L'intérêt de cette méthode originale est de pouvoir contrôler la taille des particules de Pd insérées dans le polymère.

Les suspensions sont préparées par mélange de deux solutions aqueuses acides (HCl) de sels de palladium ( $\text{PdCl}_2$ ) et d'étain ( $\text{SnCl}_2$ ) à une certaine température  $T$ . Dans cette étape, les ions  $\text{Pd}^{2+}$  sont réduits en palladium métallique par les ions  $\text{Sn}^{2+}$  selon :  $\text{Pd}^{2+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Pd} + \text{Sn}^{4+}$ . Le noyau de la particule colloïdale croît alors par coalescence des atomes métalliques pendant un temps  $t_c$  à la température  $T$ . Quand le temps  $t_c$  est atteint, la croissance du noyau est stoppée par l'ajout d'un excès de solution de  $\text{SnCl}_2$ , qui stabilise la suspension. La suspension colloïdale est donc formée de nanoparticules où chaque nanoparticule est formée d'un noyau entouré d'une couche stabilisatrice d'étain.

La composition et la taille de ces nanoparticules ont été étudiées par XPS [98]. Au préalable, ces colloïdes ont été adsorbés sur un substrat polymère et la couche stabilisatrice d'étain a été dissoute dans une solution de HCl 1M. Il a été montré que la taille des particules augmente lorsque le temps de croissance ou la température d'élaboration de la solution colloïdale augmente. Ainsi, la taille moyenne du noyau quand la solution est préparée à 25°C et  $t_c = 1h$  est évaluée à environ 1 nm, et celle du noyau obtenu à 40°C et  $t_c = 1h$  est évaluée à environ 3nm. De plus, le noyau de la nanoparticule est formé d'un alliage Pd-Sn. La composition de cet alliage est la même quelles que soient les conditions d'élaboration et correspond à un atome de Sn pour deux atomes de Pd ( $PdSn_{0,5}$ ).

### IV. Capteurs chimiques de gaz

Les capteurs de détection de gaz sont basés sur l'interaction entre un matériau sensible et les molécules de gaz. La variation d'une propriété intrinsèque de ce matériau sensible permet de remonter à la concentration du gaz en présence. Dans cette partie, nous nous intéressons aux interactions entre la polyaniline et l'ammoniac, pouvant conduire à des modifications des propriétés optiques de la polyaniline.

#### IV.1- Principe d'un capteur chimique de gaz

Un capteur chimique est un dispositif transformant une information chimique en un signal analytique exploitable. Il est composé de deux éléments : une couche sensible permettant la reconnaissance chimique et un transducteur transformant l'interaction chimique en un signal électrique (Figure I-23).

Le principe de fonctionnement d'un capteur chimique est schématisé ci-dessous :

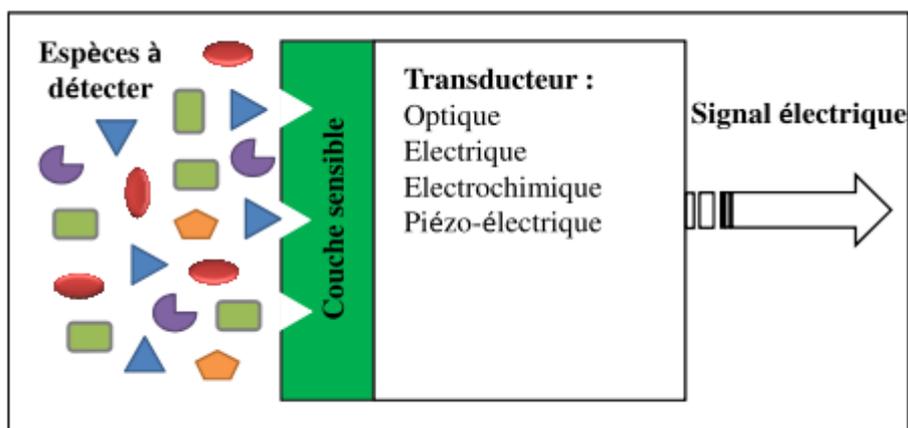


Figure I-23 : Représentation schématique d'un capteur chimique

La couche sensible est un matériau qui peut être de nature organique, inorganique ou hybride organique-inorganique. Elle présente des propriétés physico-chimiques particulières (conductivité, absorbance, masse...) qui sont modifiées lorsqu'elle est en présence de l'espèce à détecter. Le transducteur convertit cette modification des propriétés physico-chimiques de la couche sensible en un signal physique mesurable (optique, électrique, piézoélectrique...) proportionnel à la concentration des espèces à détecter. Différents modes de transduction présentés dans la figure I-23 sont utilisés dans les capteurs chimiques.

La plupart des études menées sur la polyaniline comme couche sensible d'un capteur d'ammoniac utilise une transduction électrique [34]. Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé le mode de transduction optique basé sur la mesure de la variation de l'absorbance.

### IV.2- Critères de performance d'un capteur de gaz

Les caractéristiques recherchées dans un capteur chimique sont décrites dans ce qui suit.

#### IV.2.a- La sensibilité

La sensibilité est un paramètre exprimant la variation du signal (la réponse) du capteur en fonction de la concentration du gaz à détecter. Un capteur est d'autant plus sensible qu'une faible variation de la concentration engendre une réponse importante de la part de celui-ci. La sensibilité (S) du capteur à transduction optique que nous avons étudié est donnée par la relation suivante :

$$S (\%) = \left| \frac{A-A_0}{A_0} \right| \times 100$$

Où A et  $A_0$  correspondent respectivement à la valeur de l'absorbance de la couche sensible de la PANI dopée sous gaz d'ammoniac et sous azote après coupure de  $\text{NH}_3$ .

#### IV.2.b- La sélectivité

La sélectivité représente la capacité d'un capteur à répondre à un gaz en présence de gaz interférents. La sélectivité est un paramètre important car lors de l'utilisation d'un capteur dans de conditions réelles, le gaz à détecter est souvent mélangé à d'autres gaz et celui-ci doit pouvoir être différencié.

### IV.2.c- La stabilité

Ce paramètre est utilisé pour caractériser la dérive du signal du capteur dans le temps, c'est-à-dire la constance de la réponse (sensibilité) au cours du temps. Une utilisation à long terme d'un capteur peut donc être limitée par son vieillissement.

### IV.2.d- Le temps de réponse

Le temps de réponse sert à quantifier la rapidité de réponse du capteur; c'est à dire à apprécier son aptitude à répondre rapidement à une concentration de gaz donnée. Il est défini comme le temps que met la valeur de sortie du capteur à atteindre 90% de l'amplitude totale de la réponse ( $t_{0,9}$ ). Il dépend essentiellement de la cinétique des réactions chimiques prenant place lors de l'interaction du gaz avec la couche sensible, mais aussi du mode de transduction.

### IV.2.e- La réversibilité

La réversibilité exprime la capacité de la couche sensible, après exposition à l'espèce à détecter, à se régénérer, c'est-à-dire à revenir à son état initial. Le temps nécessaire pour parvenir à cette réversibilité est un paramètre important pour une application capteur.

Ces critères de performance seront par la suite, calculés et comparés pour la polyaniline chimique conventionnelle et les nanostructures de PANI, utilisées comme couches sensibles pour la détection de l'ammoniac.

## IV.3- La polyaniline conventionnelle comme couche sensible d'un capteur chimique

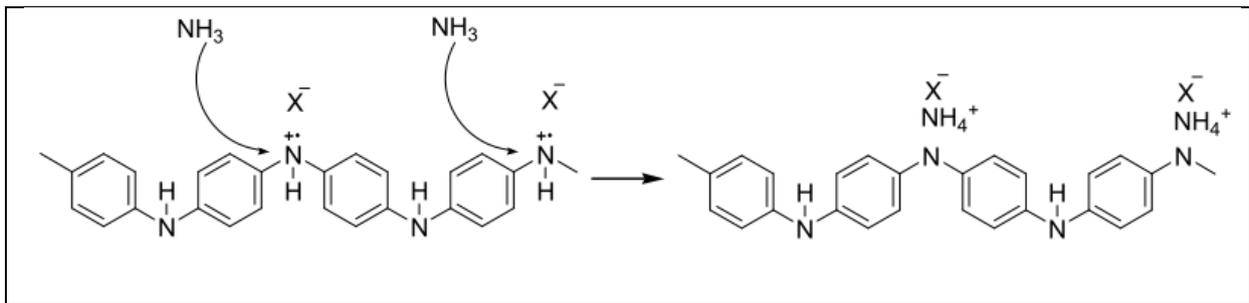
Les niveaux de dopage des polymères conducteurs peuvent être facilement modifiés par des réactions chimiques acido-basiques ou d'oxydo-réductions avec de nombreux analytes à température ambiante, ce qui permet de les utiliser comme matériau sensible de capteur chimique.

La polyaniline est un polymère conducteur particulier puisque son état dopé peut être contrôlé par des réactions acide/base. Cette propriété est largement exploitée pour détecter les gaz acides et basiques. La réaction de la PANI-EB avec les gaz acides tels que HCl, H<sub>2</sub>S et CO<sub>2</sub> entraîne sa transformation dans un état plus ou moins dopé [99-102]. L'eau est également en mesure de transférer des protons à la PANI [103].

## Chapitre I : Etude bibliographique

Virji *et al.* [104], ont montré que la résistance électrique de la PANI diminue lorsqu'elle est en contact avec le gaz d'hydrogène  $H_2$  : la molécule de  $H_2$  s'adsorbe d'abord sur les charges positives de la PANI dopée, puis se dissocie en atomes d'hydrogène qui forment, à leurs tours, de nouvelles liaisons hydrogènes N-H permettant ainsi d'augmenter sa conductivité électrique.

Cependant, la PANI est très largement utilisée pour la détection d'ammoniac. En présence de molécules de  $NH_3$ , elle subit un dédopage partiel par déprotonation [105-107] (figure I-24).



**Figure I-24 :** Interactions des molécules de  $NH_3$  avec les polarons de la PANI dopée

Les protons des groupes amines ( $-NH-$ ) sont transférés aux molécules de  $NH_3$  pour former des ions ammonium, la PANI est alors transformée en sa forme base. Ce processus est réversible, et lorsque l'atmosphère d'ammoniac est retirée, l'ion ammonium peut se décomposer en gaz ammoniac et en protons.

L'interaction de la polyaniline avec les molécules de gaz entraîne des modifications des propriétés électriques et optiques de la couche polymère. La plupart des capteurs de gaz utilisent un mode de transduction électrique par la mesure de la variation de la conductivité électrique des couches minces de PANI déposés sur des électrodes coplanaires [36-44]. La transduction optique est basée sur la mesure de la variation d'absorbance de la PANI soumise à différentes concentrations d'ammoniac [99,105-109]. Les longueurs d'onde utilisées pour ces études peuvent être de 600 nm [105], 632 nm [106,107,109], 655 nm [108] ou 1300 nm [99]. Ces choix sont basés sur une différence visible de l'absorbance, à la longueur d'onde choisie, entre les spectres UV-visible-NIR de la polyaniline dopée et non dopée.

Quel que soit le mode de transduction, la régénération de la couche peut être incomplète ou lente [106]. Afin de l'améliorer, une méthode thermique [110] par chauffage (104-107 °C) a été proposée. Les ions ammonium piégés et les molécules d'acide HA se décomposent sous l'effet de la chaleur et libèrent des protons capables de redoper la PANi. Ce

mécanisme permet la régénération de la forme dopée selon la réaction :  $\text{PANi} + \text{H}^+ \rightarrow \text{PANi-H}^+$ . Une méthode chimique a aussi été proposée. Elle consiste à immerger le film polymère dans une solution diluée d'acide chlorhydrique ou encore de l'exposer à des vapeurs d'acide chlorhydrique [105].

Il a été montré que l'humidité relative (RH) à laquelle est menée l'expérience a une influence moins importante en mesure optique qu'en mesure de conductivité. L'équipe de Christie a étudié la réponse optique d'une couche de polyaniline soumise à une variation de l'humidité relative [99]. L'absorbance de cette couche diminue lorsque le taux d'humidité augmente alors qu'elle augmente lors d'une exposition à l'ammoniac.

#### **IV.4- Nanofibres de polyaniline utilisées comme couches sensibles dans les capteurs chimiques de gaz**

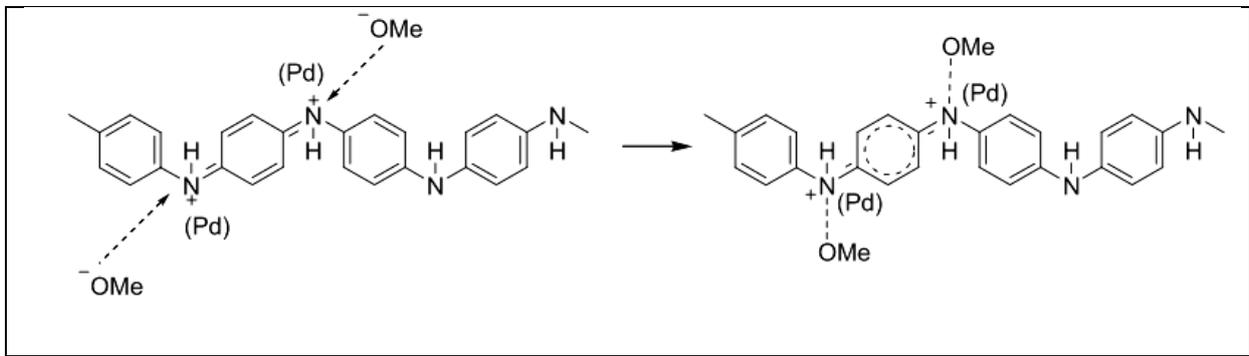
Quelques études ont été réalisées sur des nanofibres de PANI utilisées comme couches sensibles dans les capteurs de gaz, en particulier les nanofibres élaborées par polymérisation interfaciale [67,111-113] ou par oxydation rapide [68,114]. Ces méthodes ont été utilisées pour la détection de diverses espèces chimiques telles que :  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ . Ces études ont principalement montré que les nanofibres de polyaniline donnent des performances significativement meilleures en termes de sensibilité et de temps de réponse par rapport aux films minces de PANI conventionnels [111,112,114]. En effet, leur grande surface spécifique, leur porosité, ainsi que leur faible diamètre améliorent la diffusion des molécules de gaz dans et hors des nanofibres.

De plus, différents mécanismes d'interaction entre la PANI et les gaz à détecter ont été proposés : dopage avec  $\text{HCl}$ , dédopage avec  $\text{NH}_3$ , réduction avec  $\text{N}_2\text{H}_2$ , mouillage avec  $\text{CHCl}_3$  et changement de conformation de chaînes de polymère avec  $\text{CH}_3\text{OH}$  [112].

#### **IV.5- Nanocomposites polymères conducteurs/particules métalliques utilisés comme couches sensibles dans les capteurs chimiques de gaz**

Les capteurs de gaz à base de polymères conducteurs avec des inclusions métalliques ont montré aussi de meilleures performances aux gaz que les polymères purs, un processus catalytique possible peut se produire dans ces capteurs [84,115,116]. Le polypyrrole (PPy) et le poly-3-méthylthiophène (P3MT) [116] avec des inclusions métalliques comme le cuivre et le palladium présentent des performances intéressantes dans la détection des gaz réducteurs

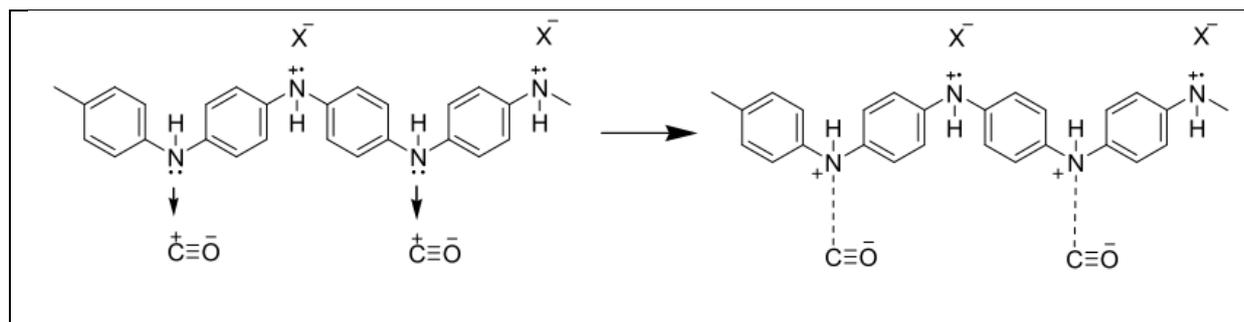
tels que  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{CO}$ . L'amélioration de ces performances provient de l'interaction de ces gaz avec à la fois les inclusions métalliques et la matrice polymère, où une complexation des ions métalliques avec les atomes d'azote du polypyrrole a été observée. De plus, Athawale *et al.* [84] ont constaté que la résistance électrique de nanocomposites PANI-Pd varie rapidement et de manière réversible en présence de vapeurs de méthanol. De ce fait, leurs sensibilité et temps de réponse aux vapeurs de méthanol sont meilleurs que pour le polymère pur. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation du degré d'interaction entre le nanocomposite et les vapeurs en raison de la grande surface fournie par les nanoparticules de Pd. Un effet catalytique a été proposé (figure I-25).



**Figure I-25 :** Mécanisme d'interaction des molécules de méthanol avec la PANI en présence de Pd métallique.

Cet effet suppose que les charges positives sur les imines ( $-\text{N}^+$ ) soient réduites en amines ( $-\text{NH}-$ ) par les molécules de méthanol en présence de nanoparticules de Pd, la structure aromatique étant formée au cours de cette interaction.

De même, la réponse des films de PANI ou des nanocomposites PANI/ $\text{SnO}_2$  et PANI/ $\text{TiO}_2$  envers le monoxyde de carbone  $\text{CO}$  a également été étudiée [117-119], où une diminution de la résistance électrique de tout ces films est détectée quand ils sont exposés au  $\text{CO}$  [117,119]. Densakulprasert *et al.* [117] proposent un mécanisme de détection basé sur la formation d'une liaison de coordination entre l'atome de C du  $\text{CO}$  et l'atome de N des fonctions amine du polymère, avec transfert d'une charge positive sur l'atome de N (figure I-26). Cela se traduit par une augmentation du nombre de porteurs de charge sur la chaîne polymères et donc une augmentation de la conductivité.



**Figure I-26** : Mécanisme de détection du monoxyde de carbone par la polyaniline.

Tandis, Ram et al. [119] proposent un mécanisme de dopage par oxydation des nanocomposites PANI/SnO<sub>2</sub> et PANI/TiO<sub>2</sub> par les molécules de CO. La PANI étant transformée en sa forme réduite grâce à ces interactions avec les nanoparticules de SnO<sub>2</sub> ou TO<sub>2</sub>. Cependant, il n'existe aucune preuve expérimentale supportant les deux mécanismes décrits ci-dessus, pour les composites PANI/Pd dans la détection des vapeurs de méthanol, oubien, pour les nanocomposites PANI/SnO<sub>2</sub> pour la détection de mono-oxyde de carbone.

### Références

- [1] J.C. Dubois, Polymères conducteurs et applications, communication privée, Lab.cent.Rech., (1992) Orsay, France
- [2] J. Laakso, T. Taka et M. Jussila, Mélanges de polymères à partir de plastiques intrinsèquement conducteurs, Communication privée, Technology Center, (1992) Neste Oy, Finland
- [3] J.F. Fauvaque, Les polymères conducteurs, présentation générale de leurs intérêts scientifiques et techniques, communication privée, Lab.cent.Rech, (1992), Orsay, France
- [4] J.C. Dubois et P. Michel, Polymères conducteurs, Techniques de l'ingénieur, E 1 860 (1993)
- [5] A.J. Heeger, Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials (Nobel Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 2591–2611
- [6] A.G. MacDiarmid, Synthetic metals: A novel role for organic polymers (Nobel Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 2581–2590
- [7] H. Shirakawa, The discovery of polyacetylene film: The dawning of an era of conducting polymers (Nobel Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 2574–2580
- [8] G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, *Atti Accad. Naz. Lincei Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.* 25 (1958) 3–12
- [9] M. Hatano, S. Kambara, S. Okamoto, Paramagnetic and electric properties of polyacetylene, *J. Polym. Sci.* 51 (1961) 26–29

- [10] S. Maiti, Recent trends in conducting polymers: Problems and promises, *Ind. J. Chem.*, 33A (1994) 524–539
- [11] T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 12 (1974) 11–20
- [12] D. J. Berets, D. S. Smith, Electrical properties of linear polyacetylene, *Trans. Faraday Soc.* 64 (1968) 823–828
- [13] S. Roth, Conducting Polymers-Physical concepts and practical applications, *Ind. J. Chem.*, 33A (1994) 453–460
- [14] A. Francois, thèse de doctorat d'état, Mesure de bruit en 1/f sur des composites : Polyaniline / Polyméthacrylate de méthyle, (2003) Université Joseph Fourier
- [15] J. L. Bredas, G.B. Street, Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 309–315.
- [16] A.G. MacDiarmid et A.J. Epstein, The polyaniline: Potential technology based on new chemistry and new properties, in *Science and Applications of Conducting Polymers*, Ed. W. R. Salaneck (1990) New York
- [17] E. T. Kang, K. G. Neoh, K. L. Tan, Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states, *Progress in Polymer Science*, 23 (1998) 277–324.
- [18] A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, A. F. Richter, Polyaniline: a new concept in conducting polymers, *Synthetic Metals*, 18 (1987) 285–290.
- [19] J. L. Brédas, *Conjugated Polymers and Related Materials: The Interconnection of Chemical and Electronic Structure* (1993), Editions. W. R. Salaneck, I. Lundströ.
- [20] A. Pron, F. Genoud, C. Menardo, M. Nechtschein, The effect of the oxidation conditions on the chemical polymerization of polyaniline, *Synthetic Metals*, 24 (1988) 193–201.
- [21] R. Cruz-Silva, C. Ruiz-Flores, L. Arizmendi, J. Romero-García, E. Arias-Marin, I. Moggio, F.F. Castillon, M.H. Farias, Enzymatic synthesis of colloidal polyaniline particles, *Polymer*, 47 (2006) 1563–1568.
- [22] R. Cruz-Silva, J. Romero-García, J. L. Angulo-Sánchez, E. Flores-Loyola, M. H. Farías, F. F. Castellón, J. A. Díaz, Comparative study of polyaniline cast films prepared from enzymatically and chemically synthesized polyaniline, *Polymer*, 45 (2004) 4711–4717.
- [23] S. Palaniappan, A. John, Polyaniline materials by emulsion polymerization pathway, *Progress in Polymer Science*, 33 (2008) 732–758.
- [24] F. L. Klavetter, Y. Cao, Homogeneous route to polyaniline, *Synthetic Metals*, 55 (1993) 989–994.
- [25] H. Okamoto, M. Okamoto, T. Kotaka, Structure development in polyaniline films during electrochemical polymerization. II: Structure and properties of polyaniline films prepared via electrochemical polymerization, *Polymer*, Volume 39, Issue 18, (1998), pp 4359-4367.

- [26] H. Letheby, XXIX.—On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline, *J. Chem. Soc.*, 15 (1862) 161–163.
- [27] S. Saravanan, C. Joseph Mathai, M.R. Anantharaman, S. Venkatachalam, D.K. Avasthi, F. Singh, Photoluminescence studies on RF plasma-polymerized thin films, *Synth. Met.* 155 (2005) 311–315
- [28] M.G. Olayo, G.J. Cruz, E. Ordonez, J. Morales, R. Olayo, Molecular simulation of plasma polymerized polyaniline-iodine compounds, *Polymer* 45 (2004) 3565–3575
- [29] C.J. Mathai, S. Saravanan, S. Jayalekshmi, S. Venkitachalam, M.R. Anantharaman, Conduction mechanism in plasma polymerized aniline thin films, *Mater. Lett.* 57 (2003) 2253–2257
- [30] A. Airoudj, D. Debarnot, B. Bêche, F. Poncin-Epaillard, New sensitive layer based on pulsed plasma-polymerized aniline for integrated optical ammonia sensor, *Anal. Chim. Acta* 626 (2008) 44–52
- [31] T. Mérian, D. Debarnot, V. Rouessac, F. Poncin-Epaillard, Ammonia absorption study of pulsed-plasma polyaniline by quartz crystal microgravimetry and UV/vis spectrometry, *Talanta* 81 (2010) 602–608
- [32] D. Debarnot, T. Mérian, F. Poncin-Epaillard, Film chemistry control and growth kinetics of pulsed plasma-polymerized aniline, *Plasma Chemistry and plasma processing*, 31 (2011) 217–231
- [33] T. Mérian, D. Debarnot, F. Poncin-Epaillard, Effect of Fluorine Substitution of Aniline Ring on Pulsed Plasma Polymer Growth and Structure, *Plasma Processes and Polymers* 8 (2011) 763–772
- [34] D. Nicolas-Debarnot, F. Poncin-Epaillard, Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors, *Analytica Chimica Acta* 475 (2003) 1–15.
- [35] A. Boyle, J-F. Penneau, E. Genies, C. Riekiel, The effect of heating on polyaniline powders studied by real-time synchrotron radiation diffraction, mass spectrometry and thermal analysis, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 30 (1992) 265–274
- [36] A.A. Syed, M.K. Dinesan, Polyaniline—A novel polymeric material, *Talanta* 38 (1991) 815–837
- [37] A. Malinauskas, Chemical deposition of conducting polymers, *Polymer* 42 (2001) 3957–3972
- [38] P.N Adams, P.J. Laughlin, A.P. Monkman, A.M. Kenwright, Low temperature synthesis of high molecular weight polyaniline, *Polymer* 37 (1996) 3411–3417
- [39] P.N. Adams, D.C. Apperley, A.P. Monkman, A comparison of the molecular weights of polyaniline samples obtained from gel permeation chromatography and solid state <sup>15</sup>N n.m.r. spectroscopy. *Polymer*, 34 (1993) 328–332.
- [40] A.M. Kenwright et al., Solution-state carbon-13 nuclear magnetic resonance studies of polyaniline. *Polymer* 33 (1992) 4292–4298.
- [41] L. Alcacer, *Conducting Polymers, Special Applications*, D. Reidel Publishing Company, 1987

- [42] A. Pron, F. Genoud, C. Menadro, M. Nechtschein, The effect of the oxidation conditions on the chemical polymerization of polyaniline, *Synth. Met.* 25 (1988) 193–201
- [43] S. Picart, F. Miomandre, V. Launay, A la découverte de l'univers fabuleux de la polyaniline, *Bulletin de l'Union des Physiciens* 95 (2001) 581
- [44] J. Stejskal, Polyaniline. Preparation of a conducting polymer, *Pure Appl. Chem.*, 74 (2002) 857–867.
- [45] G. Zotti, S. Cattarin, N. Comisso, Cyclic potential sweep electropolymerization of aniline : The role of anions in the polymerization mechanism. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 239 (1988) 387–396.
- [46] Y. Wei et al., Polymerization of aniline and alkyl ring-substituted anilines in the presence of aromatic additives. *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 7716–7721.
- [47] M. Takakubo, Molecular orbital study of the initial reaction paths in the electrochemical polymerization of aniline, *Synthetic Metals* 33 (1989) 19–26.
- [48] M. Breitenbach, K.-H. Heckner, Elektrochemische untersuchungen der bildung und eigenschaften von polyanilinfilmern auf platin- und kohleelektroden. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 43 (1973) 267–286.
- [49] I. Wielgus, Ph.D. dissertation, Warsaw University of Technology, 2000, 13–14
- [50] A. Pron, P. Rannou, Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors, *Progress in polymer science*, 27 (2002) 135–190.
- [51] E.T. Kang, K.G. Neoh, K. L. Tan, Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states, *Progress in Polymer Science*, 23 (1998) 277–324.
- [52] J. Planes, Composites à base de Polymères Conducteurs Electroniques: Transport, Microstructure, Propriétés Mécaniques, Habilitation universitaire, Université Joseph Fourier, Grenoble I, (octobre 2000).
- [53] J. Stejskal, I. Spurina, Polyaniline: thin films and colloidal dispersions, *Pure Appl. Chem.*, 77 (2005) 815–826.
- [54] M. Gizdavic-Nikolaidis, G.A. Bowmaker, Iodine vapour doped polyaniline. *Polymer*, 49 (2008) 3070–3075.
- [55] I. Kulszewicz-Bajer, A. Pron, J. Abramowicz, C. Jeandey, J-L Oddou, J.W. Sobczak, Lewis acid doped polyaniline: preparation and spectroscopic characterization, *Chem. Mater.* 11 (1999) 552–556
- [56] F. Genoud, I. Kulszewicz-Bajer, A. Bedel, J-L Oddou, C. Jeandey, A. Pron, Lewis acid doped polyaniline. Part II: spectroscopic studies of emeraldine base and emeraldine hydrochloride complexation with FeCl<sub>3</sub>, *Chem. Mater.* 12 (2000) 744–749
- [57] J. Huang, Syntheses and applications of conducting polymer polyaniline nanofibers, *Pure Appl. Chem.* 78(2006) 15–27.
- [58] J. Huang, R.B. Kaner, Nanofiber formation in the chemical polymerization of aniline: a mechanistic study, *Angew. Chem.* 116 (2004) 5941–5945.

- [59] C.G.Wu, T. Bein, Conducting polyaniline filaments in a mesoporous channel host, *Science* 264 (1994) 1757–1759.
- [60] G.L. Hornyak, K.N. Phani, D.L. Kunkel, V.P. Menon, C.R. Martin, Fabrication, characterization and optical theory of aluminum nanometal nanoporous membrane thin film composites, *Nanostruct. Mater.* 6 (1995) 839–842.
- [61] L. Yu, J.I. Lee, K.W. Shin, C.E. Park, R. Holze, Preparation of aqueous polyaniline dispersions by micellar-aided polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.* 88 (2003) 1550–1555.
- [62] J. M. Liu; S. C. Yang, Novel colloidal polyaniline fibrils made by template guided chemical polymerization, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 1529–1531.
- [63] N.R. Chiou, A.J. Epstein, A simple approach to control the growth of polyaniline nanofibers, *Synthetic Metals* 153 (2005) 69–72.
- [64] : X. Jing, Y. Wang, D. Wu, J. Qiang, Sonochemical synthesis of polyaniline nanofibers, *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007) 75–80.
- [65] : Y. Wang, X. Jing, Transparent conductive thin films based on polyaniline nanofibers, *Materials Science and Engineering B* 138 (2007) 95–100.
- [66] S. Goel, A. Gupta, K.P. Singh, R. Mehrotra, H.C. Kandpal, Optical studies of polyaniline nanostructures, *Materials Science and Engineering A* 443 (2007) 71–76.
- [67] J. Huang, S. Virji, B.H. Weiller, R.B. Kaner, Polyaniline nanofibers: facile synthesis and chemical sensors, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 314–315.
- [68] A.Z. Sadek, W. Wlodarski, K. Kalantar-Zadeh, C. Baker, R.B. Kaner, Doped and dedoped polyaniline nanofiber based conductometric hydrogen gas sensors, *Sens. Actuators A: Phys.* 139 (2007) 53–57.
- [69] J. Janata and M. Josowicz, Conducting polymers in electronic chemical sensors, *Nat. Mater.* 2 (2003) 19–24.
- [70] : S. Xing, H. Zheng, G. Zhao, Preparation of polyaniline nanofibers via a novel interfacial polymerization method, *Synthetic Metals* 158 (2008) 59–63.
- [71] : X. Zhang, R. Chan-Yu-King, A. Jose, S. K. Manohar, Nanofibers of polyaniline synthesized by interfacial polymerization, *Synthetic Metals* 145 (2004) 23–29.
- [72] : R.C.Y. King, F. Roussel, Morphological and electrical characteristics of polyaniline nanofibers, *Synth. Met.* 153 (2005) 337–340
- [73] J. Qiang, Z. Yu, H. Wu, D. Yun, Polyaniline nanofibers synthesised by rapid mixing polymerization, *Synthetic Metals* 158 (2008) 544–547.
- [74] A.Z. Sadek, W. Wlodarski, K. Kalantar-Zadeh, C. Baker, R.B. Kaner, Doped and dedoped polyaniline nanofiber based conductometric hydrogen gas sensors, *Sens. Actuators A: Phys.* 139 (2007) 53–57.
- [75] W. Li, N.D. Hoa, Y. Cho, D. Kim, J.S. Kim, Nanofibers of conducting polyaniline for aromatic organic compound sensor, *Sensors and Actuators B* 143 (2009) 132–138.

- [76] J. K. Avlynov, J.Y. Josefowicz, A.G. MacDiarmid, Atomic force microscopy surface morphology studies of 'in situ' deposited polyaniline thin films, *Synth. Met.* 73 (1995) 205–208
- [77] N.E. Agbor, M.C. Petty, A.P. Monkman, Polyaniline thin films for gas sensing, *Sens. Actuators B* 28 (1995) 173–179
- [78] J. Stejskal, I. Sapurina, J. Prokes, J. Zemek, In-situ polymerized polyaniline films, *Synth. Met.* 105 (1999) 195–202
- [79] I. Sapurina, A. Riede, J. Stejskal, In-situ polymerized polyaniline films: Film formation, *Synth. Met.* 123 (2001) 503–507
- [80] L. Ruangchuay; A. Sirivat, J. Schwank, Selective conductivity response of polypyrrole-based sensor on flammable chemicals. *React. Funct. Polym.* 61 (2004) 11–22
- [81] H.G.O. Sandberg, T.G. Backlund, R. Osterbacka, S. Jussila, T. Makela, H. Stubb, Applications of an all-polymer solution-processed high-performance, transistor. *Synth. Met.* 155 (2005) 662–665.
- [82] Z. Peng, L. Guo, Z. Zhang, B. Tesche, T. Wilke, D. Ogermann, S. Hu, K. Kleinermanns, Micelle-assisted one-pot synthesis of water-soluble polyaniline–gold composite particles, *Langmuir.* 22 (2006) 10915–10918
- [83] Y. Xian, Y. Hu, F. Liu, Y. Xian, H. Wang, L. Jin, Glucose biosensor based on Au nanoparticles–conductive polyaniline nanocomposite, *Biosens. Bioelectron.* 21 (2006) 1996–2000
- [84] .A. Athawale, S.V. Bhagwat, P.P. Katre, Nanocomposite Pd-polyaniline as a selective methanol sensor, *Sens. Actuators B* 114 (2006) 263–267
- [85] R.J. Tseng, J. Huang, J. Ouyang, R.B. Kaner, Y. Yang, Polyaniline nanofiber/gold nanoparticle nonvolatile memory, *Nano. Lett.* 5 (2005) 1077–1080
- [86] M.A. Malik, M.T. Galkowski, H. Bala, B. Grzybowska, P.J. Kulesza, Evaluation of polyaniline films containing traces of dispersed platinum for protection of stainless steel against corrosion, *Electrochim. Acta.* 44 (1999) 2157–2163
- [87] C.C. Hu, E. Chen, J.Y. Lin, Capacitive and textural characteristics of polyaniline-platinum composite films, *Electrochim. Acta.* 47 (2002) 2741–2749
- [88] T. Amaya, D. Saio, T. Hirao, Template synthesis of polyaniline/Pd nanoparticle and its catalytic application, *Tetrahedron Lett.* 48 (2007) 2729–2732
- [89] J. G. Wang, K. G. Neoh, E. T. Kang, Preparation of nanosized metallic particles in polyaniline, *J. Colloid Interface Sci.* 239 (2001) 78–86
- [90] A. Drelinkiewicz, M. Hasik, M. Choczynski, Preparation and properties of polyaniline containing palladium, *Materials Research Bulletin*, Vol. 33, N° 5 (1998) 739–762
- [91] M. Hasik, A. Drelinkiewicz, E. Wenda, C. Paluszkiewicz, S. Quillard, FTIR spectroscopic investigations of polyaniline derivatives-palladium systems, *Journal of Molecular Structure* 596 (2001) 89–99

- [92] W. Dhaoui, M. Hasik, D. Djurado, A. Bernasik, A. Pron, Redox behaviour of polyaniline-palladium catalytic system in the presence of formic acid, *Synth. Met.* 160 (2010) 2546–2551
- [93] O.P. Dimitriev, Doping of polyaniline by transition-metal salts, *Macromolecules* 37 (2004) 3388–3395.
- [94] O.P. Dimitriev, Interaction of polyaniline and transition metal salts: formation of macromolecular complexes, *Polymer Bulletin* 50 (2003) 83–90
- [95] A.A. Athawale, S.V. Bhagwat, P.P. Katre, A.J. Chandwadkar, P. Karandikar, Aniline as a stabilizer for metal nanoparticles, *Materials Letters* 57 (2003) 3889–3894
- [96] A. Drelinkiewicz, M. Hasik, S. Quillard, C. Paluszkiwicz, Infrared and Raman studies of palladium—nitrogen-containing polymers interactions, *Journal of molecular structure* 511-512 (1999) 205–215
- [97] M. Hasik, E. Wenda, A. Bernasik, K. Kowalski, J.W. Sobczak, E. Sobczak, E. Bielanska, Poly(*o*-toluidine) as the matrix for incorporation of palladium species from PdCl<sub>2</sub> aqueous solutions, *Polymer* 44(2003) 7809–7819
- [98] D. N-Debarnot, M. Pascu, C. Vasile, F. P-Epaillard, Influence of the polymer pre-treatment before its electroless metallization, *Surface & Coating Technology* 200 (2006) 4257–4265
- [99] S. Christie et al., Remote detection of gaseous ammonia using the near infrared transmission properties of polyaniline, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 90 (2003) 163–169.
- [100] N.E. Agbor, M.C. Petty, A.P. Monkman, Polyaniline thin-films for gas-sensing. *Sens. Actuators B* 1995, 28, 173-179.
- [101] S. Virji, J.D. Fowler, C.O. Baker, J.X. Huang, R.B. Kaner, B.H. Weiller, Polyaniline nanofiber composites with metal salts: Chemical sensors for hydrogen sulfide. *Small* 2005, 1, 624–627.
- [102] K. Ogura, H. Shiigi, A CO<sub>2</sub> sensing composite film consisting of base-type polyaniline and poly(vinyl alcohol), *Electrochem. Solid State Lett.* 1999, 2, 478–480.
- [103] S. Jain, S. Chakane, A.B. Samui, V.N. Krishnamurthy, S.V. Bhoraskar, Humidity sensing with weak acid-doped polyaniline and its composites, *Sens. Actuators B* 2003, 96, 124–129.
- [104] S. Virji, R.B. Kaner, B.H. Weiller, Hydrogen sensors based on conductivity changes in polyaniline nanofibers. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 22266–22270.
- [105] Z. Jin, Y. Su, Y. Duan, Development of a polyaniline-based optical ammonia sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 72 (2001) 75–79.
- [106] M.E. Nicho, M. Trejo, A. Garcia-Valenzuela, J.M. Saniger, J. Palacios, H. Hu, Polyaniline composite coatings interrogated by a nulling optical-transmittance bridge for sensing low concentrations of ammonia gas. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 76 (2001) 18–24.

- [107] H. Hu, M. Trejo, M.E. Nicho, J.M. Saniger, A. Garcia-Valenzuela, Adsorption kinetics of optochemical NH<sub>3</sub> gas sensing with semiconductor polyaniline films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 82 (2002) 14–23.
- [108] Y.-S. Lee, et al., Visible optical sensing of ammonia based on polyaniline film, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 93 (2003) 148-152.
- [109] H. Hu, L. Hechavarría, M.E. Nicho, Similarity between optical response kinetics of conducting polymer thin film based gas sensors and electrochromic devices. *Revista Mexicana de Física*, 50 (2004) 471–477.
- [110] A.L. Kukla, Y.M. Shirshov, S.A. Piletsky, Ammonia sensors based on sensitive polyaniline films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 37 (1996) 135–140.
- [111] J. Huang, S. Virgi, B.H. Weiller, R. Kaner, Nanostructured polyaniline sensors, *Chem.-A Eur. J.* 10 (2004) 1314–1319.
- [112] S. Virji, J. Huang, R.B. Kaner, B.H. Weiller, Polyaniline nanofiber gas sensors: examination of response mechanisms, *Nano Lett.* 4 (2004) 491–496.
- [113] X.B. Yan, Z.J. Han, Y. Yang, B.K. Tay, *Sens. Actuators B* 132 (2007) 107–113.
- [114] H. Kebiche, D. Debarnot, A. Merzouki, F. Poncin-Epaillard, N. Haddaoui, Relationship between ammonia sensing properties of polyaniline nanostructures and their deposition and synthesis methods, *Analytica Chimica Acta* 737 (2012) 64–71
- [115] L. Torsi, M. Pezzuto, P. Siciliano, R. Rella, L. Sabatini, L. Valli, P.G. Zambonin, Conducting polymers doped with metallic inclusions : New materials for gas sensors, *Sens. Actuators B* 48 (1998) 362–367
- [116] M.E. Inoue, K.W. Nebesny, Q. Fernando, M.M. Castillo-Ortega, M. Inoue, Complexation of electroconducting polypyrrole with copper, *Synth. Met.* 38 (1990) 205–212.
- [117] N. Densakulprasert, L. Wannatong, D. Chotpattananont, P. Hiamtup, A. Sirivat, J. Schwank, Electrical conductivity of polyaniline/zeolite composites and synergetic interaction with CO. *Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater. Adv. Technol.* 2005, 117, 276–282.
- [118] S.C.K. Misra, P.Mathur, B.K. Srivastava, Vacuum-deposited nanocrystalline polyaniline thin film sensors for detection of carbon monoxide. *Sens. Actuators A* 2004, 114, 30–35.
- [119] M.K. Ram, O. Yavuz, V. Lahsangah, M. Aldissi, CO gas sensing from ultrathin nano-composite conducting polymer film, *Sens. Actuators B* 2005, 106, 750–757.

# **Chapitre II :**

## **Partie expérimentale**

## Chapitre II : Partie expérimentale

Ce chapitre est consacré à la description des méthodes expérimentales employées pour la synthèse et le dépôt des couches minces de nanostructures de polyaniline et de structures hybrides du type nanostructures de polyaniline / particules métalliques. Ce chapitre est également dédié à la description des méthodes de caractérisation physico-chimiques et morphologiques des matériaux. Enfin, la méthode de mesure optique des sensibilités à l'ammoniac, utilisée dans cette thèse, est présentée.

### I- Elaboration des couches minces de polyaniline

#### I.1. Les produits utilisés

Dans ce travail de thèse, le monomère, aniline a été distillé sous vide avant utilisation, le persulfate d'ammonium, ainsi que tous les autres réactifs ont été utilisés tels que reçus sans aucune autre purification.

**Tableau II.1 :** Caractéristiques des produits utilisés pour la synthèse de la polyaniline

Nom du produit	Formule chimique et pureté (ou normalité)	Fournisseur
Aniline	$C_6H_5NH_2$ , 99.5 %	Aldrich
Persulfate d'ammonium (APS)	$(NH_4)_2S_2O_8$ , 98 %	Sigma-Aldrich
Acide chlorhydrique	HCl, 37 %	Aldrich
Acide Camphre sulfonique (CSA)	$C_{10}H_{16}O_4S$	Aldrich
Hydroxyde d'ammonium	$NH_4OH$ , 4.92 N	Sigma-Aldrich
Di-iode	$I_2$ , 99.8 %	Aldrich

#### I.2. Les substrats utilisés

Les nanostructures de polyaniline peuvent être déposées sur tout type de support. Le choix des substrats a été fait en fonction des techniques de caractérisation employées. Ainsi, deux types de substrats ont été utilisés :

- des lames de verre pour la spectroscopie UV-visible (scan et cinétique) et la mesure d'épaisseur par profilométrie,
- des wafers de silicium, avec une couche de silice (SiO<sub>2</sub>) de 100 nm (obtenue par oxydation thermique), pour les analyses XPS et MEB.

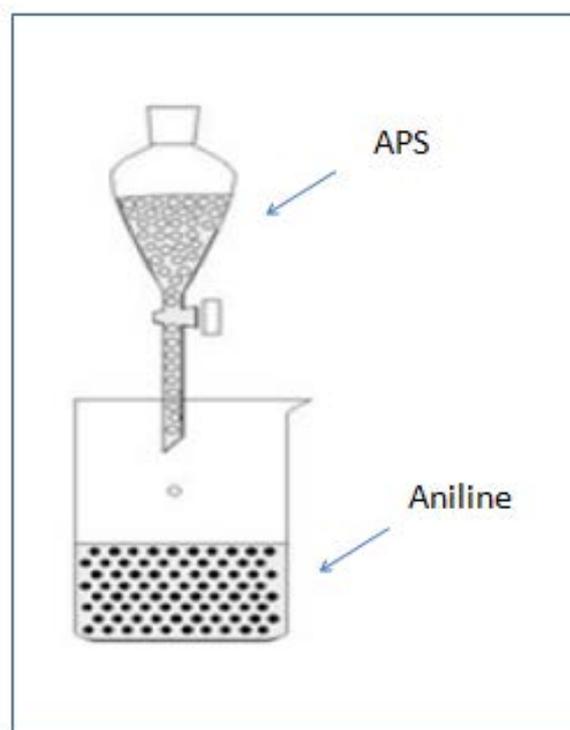
Avant usage, les substrats en silicium et en verre sont nettoyés suivant la procédure décrite ci-dessous.

Les substrats de silicium (Siltronix) sont coupés à la taille voulue (8 x 13 mm<sup>2</sup> pour l'XPS et 5 x 5 mm<sup>2</sup> pour le MEB) à l'aide d'une pointe de carbone puis nettoyés en trois étapes. Ils sont tout d'abord immergés dans un bain d'éthanol sous ultrasons pendant 5 min, puis trempés dans une solution piranha à base d'acide sulfurique concentré (Aldrich) et d'eau oxygénée (70% (v/v) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 30% (v/v) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) pendant 5 min et finalement exposés aux radiations UV pendant encore 5 min. Entre chaque étape, les substrats sont rincés à l'eau distillée et séchés à l'air comprimé.

Les lames de verre (75 × 25 mm, Bioblock) sont nettoyées en deux étapes. Tout d'abord, elles sont plongées dans de l'éthanol sous ultrasons pendant 5 min puis rincées avec de l'acétone et enfin, séchées à l'air comprimé.

### I.3. Synthèse de la polyaniline conventionnelle

La synthèse de la polyaniline conventionnelle est réalisée comme décrit dans le chapitre précédent [1,2], en utilisant une concentration molaire du monomère égale à 1 M et un rapport molaire oxydant / monomère égal à 1 aussi. La synthèse se déroule comme suit : 4,6 g d'aniline et 5,8 g du persulfate d'ammonium (APS) sont dissouts chacun dans 50 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (1M). Ces deux solutions sont ensuite maintenues à basse température (environ 5°C) pendant 30 min. La solution d'aniline est placée dans le bécher, et la solution oxydante dans l'ampoule à brome (figure II.1). Celle-ci est ensuite ajoutée goutte à goutte à la solution d'aniline sous une agitation magnétique. Afin de maintenir la température constante (5°C), le bécher est placé dans un cristalliseur rempli de glaçons. Après quelques minutes, la solution passe de l'incolore au vert foncé. La réaction est poursuivie pendant 2 h sous agitation magnétique. Le produit final est ensuite lavé à l'eau distillée et rincé avec une solution de HCl 1 mol.L<sup>-1</sup>, puis filtré et séché sous vide. La PANI élaborée par cette méthode est appelée « PANI conventionnelle ».



**Figure II.1 :** Montage réactionnel pour la synthèse de la PANI conventionnelle.

### I.4. Synthèse des nanostructures de polyaniline

Comme il a été décrit dans le chapitre précédent, en supprimant la croissance secondaire, des nanofibres de polyaniline peuvent être obtenues sans avoir recours à l'utilisation d'empreintes [3,4], soit, par mélange rapide des réactifs (OR), soit par polymérisation interfaciale entre deux phases, l'une, aqueuse et l'autre, organique (OI), ou encore par dilution du milieu réactionnel (OM). Dans le premier procédé, les solutions de monomère et d'oxydant sont mélangées rapidement afin d'épuiser les molécules oxydantes qui peuvent participer à une polymérisation supplémentaire. Lors de l'oxydation interfaciale (OI), une solution aqueuse d'oxydant est ajoutée à une solution organique dans laquelle le monomère d'aniline est dissout. La polymérisation débute à l'interface générée entre les deux couches, puis migre dans la phase aqueuse en raison du comportement hydrophile de la polyaniline protonée sous forme de sel d'émeraude. Ainsi, les sites de réaction sont moins disponibles à l'interface, ce qui évite la croissance supplémentaire.

Dans les mêmes conditions que la polyaniline conventionnelle, la synthèse des nanostructures est réalisée par addition rapide de la solution oxydante pour la méthode OR,

ou, en plaçant l'aniline dans une phase organique (toluène) pour la méthode OI. Les concentrations du monomère d'aniline ont été variées et prises égales à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$  ou  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . De même, deux rapports molaires oxydant / monomère (0.5 et 1) et deux températures de synthèse ( $5^\circ\text{C}$  et ambiante) ont été étudiés.

### I.5. Dépôt des couches minces de PANI

#### I.5.a. Dépôt *in-situ* des nanostructures de PANI

Afin d'élaborer les couches minces de PANI déposées *in-situ*, les substrats sont introduits verticalement dans la solution de monomère. La solution d'APS est ensuite ajoutée rapidement (pour OR) ou goutte à goutte (pour OM), sous une agitation dynamique. Après environ 30 min de réaction, des couches minces et uniformes de nanostructures PANI sont déposées sur la surface des substrats. Elles sont ensuite rincées à l'eau distillée, séchées sous flux d'air et immergées dans la solution adéquate d'acide  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  pendant 10 minutes avant d'être séchées sous flux d'air à la température ambiante. Enfin, les couches minces ainsi préparées sont conservées dans des boîtes de Pétri.

#### I.5.b. Dépôt par drop-coating (*ex-situ*) des nanostructures de PANI

Dans le cas du dépôt par drop-coating, la solution oxydante d'APS est ajoutée rapidement (pour OR) ou goutte à goutte (pour OM) à la solution de monomères sous une agitation dynamique vigoureuse. Le mélange est agité pendant 2 h. Le précipité formé est récupéré par filtration et lavé plusieurs fois avec l'eau ultra-pure. Afin de ne pas détruire la structure fibreuse par solvataion, la poudre obtenue après polymérisation est dispersée dans de l'eau ultra-pure. Ensuite des microgouttes de cette suspension sont successivement déposées sur la surface du substrat de verre. Après évaporation de l'eau, une couche mince est obtenue.

### I.6. Dopage des couches minces de PANI

Les dopages acide et oxydant mis en œuvre dans ce travail sont réalisés de deux manières : *in-situ* et *ex-situ*. De plus, trois dopants sont utilisés, deux pour le dopage acide (l'acide chlorhydrique HCl et l'acide camphre sulfonique CSA) et un pour le dopage oxydant (l'iode  $\text{I}_2$ ).

## Chapitre II : Partie expérimentale

---

Le dopage acide est réalisé *in-situ*, simultanément au cours de la polymérisation de l'aniline par la dissolution du monomère dans la solution acide correspondante à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Après rinçage à l'eau distillée, les couches sont ensuite plongées dans la solution d'acide adéquate à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  pendant 10 min.

Pour les couches déposées par drop-coating, seul le dopage acide par HCl a été étudié. Il est aussi réalisé au cours de la polymérisation. Après dépôt, les couches sont exposées aux vapeurs d'acide chlorhydrique pendant 10 minutes sous une cloche en verre.

Le dopage oxydant à l'iode des nanostructures de PANI déposées *in-situ* est réalisé d'une manière *ex-situ*. Les couches minces déjà préparées et dopées HCl sont d'abord dédopées par immersion dans une solution d'hydroxyde d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  pendant 10 min. Ensuite, elles sont redopées par exposition aux vapeurs d'iode pendant 20 h sous une cloche en verre.

### II. Elaboration des nanocomposites polyaniline / particules métalliques

Dans cette étude, les particules métalliques sont ajoutées au polymère à l'aide d'une suspension colloïdale de palladium/étain.

#### II.1. Préparation de la suspension colloïdale

Les suspensions colloïdales sont préparées par mélange de deux solutions aqueuses acides (HCl) de sels de palladium ( $\text{PdCl}_2$ ) et d'étain ( $\text{SnCl}_2$ ) ( $1,06 \text{ g.L}^{-1} \text{ PdCl}_2$ ;  $4,25 \text{ g.L}^{-1} \text{ SnCl}_2$ ,  $2 \text{ H}_2\text{O}$ ;  $0,34 \text{ L.L}^{-1} \text{ HCl } 37\%$ ) à une certaine température T. Dans ce travail, deux températures ont été étudiées :  $25^\circ\text{C}$  et  $40^\circ\text{C}$ . Dans cette étape, le noyau de la particule colloïdale croît pendant un temps  $t_c$  à la température T. Deux temps  $t_c$  ont été étudiés : 1 h et 6 h pour chaque température T. Quand  $t_c$  est atteint, la croissance du noyau est stoppée par ajout d'un excès de solution de  $\text{SnCl}_2$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  ( $575 \text{ g.L}^{-1} \text{ SnCl}_2$ ,  $2 \text{ H}_2\text{O}$ ;  $0,5 \text{ L.L}^{-1} \text{ HCl } 37\%$ ). Cette étape permet la stabilisation du noyau après qu'il ait atteint la taille désirée durant le temps  $t_c$ . En effet, l'excès d'étain, en se fixant sur les noyaux, crée une couche complexante stabilisatrice qui ralentit notablement la cinétique d'agglomération des noyaux par des interactions électrostatiques répulsives. Les suspensions sont fraîchement préparées et doivent être conservées dans le noir et à environ  $4^\circ\text{C}$ .

Le dépôt des colloïdes sur un substrat se réalise en deux étapes :

La première étape est une étape d'activation où le substrat est immergé dans la solution colloïdale pendant 5 minutes. Durant cette étape, les colloïdes s'adsorbent à la surface du substrat.

La deuxième étape est l'étape dite d'accélération qui consiste à dissoudre la couche stabilisatrice d'étain. Pour cela, le substrat est plongé dans une solution acide (HCl 1M) pendant 5 minutes aussi.

### II.2. Méthodes d'ajout des colloïdes dans les nanostructures de polyaniline

#### II.2.a. Ajout *in-situ*

Pour la préparation des nanocomposites *in-situ*, différents volumes de la solution colloïdale (3 mL, 6 mL ou 9 mL) sont ajoutés dans la solution de synthèse au début de la polymérisation de l'aniline. Dans ce cas (*in-situ*), seuls les colloïdes préparés à 25°C et 6 h ont été utilisés. Au-delà d'un volume de 9 mL de suspension ajoutée, les couches minces de nanostructures de PANI sont très fines et ne sont pas homogènes sur toute la surface du substrat.

Dans le cas de l'ajout *in-situ* des colloïdes, l'étape d'accélération est réalisée après synthèse et dépôt des nanostructures en les plongeant dans la solution acide HCl 1 mol.L<sup>-1</sup> pendant 5 minutes.

#### II.2.b. Ajout *ex-situ*

Lors de l'élaboration *ex-situ* des nanocomposites PANI/métal, les nanostructures de PANI déposées sur un substrat de verre sont plongées dans la solution colloïdale pendant 10 minutes. Durant ce temps, les colloïdes s'adsorbent sur la surface des nanostructures de PANI, correspondant à l'étape d'activation. Ensuite, la couche stabilisatrice d'étain est dissoute en plongeant le substrat dans une solution HCl 1 mol.L<sup>-1</sup> pendant 5 minutes, correspondant à l'étape d'accélération. Enfin, l'échantillon est séché sous un flux d'air.

### III. Caractérisation des couches minces de PANI

Les nanostructures ainsi que les nanocomposites de PANI sont soumis à différentes techniques de caractérisation telles que la mesure de l'épaisseur des couches minces par profilométrie, les spectroscopies infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et ultraviolet-visible (UV-visible), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), et enfin l'analyse thermogravimétrique (ATG), utilisée pour comparer la stabilité thermique des nanofibres de PANI obtenues par les différentes techniques de synthèse avec celle de la PANI conventionnelle.

#### III.1. Mesure des épaisseurs par profilométrie

Les mesures d'épaisseur ont été effectuées à l'aide d'un profilomètre Dektak 8 (Veeco) installé dans la salle blanche de Micro-Cap-Ouest. Le principe de la mesure est relativement simple, il repose sur le déplacement d'un stylet à pointe diamant à la surface d'un échantillon. Lors du dépôt des nanostructures de PANI, un masque (scotch) collé sur une partie (le bout) de la surface de la lame de verre permet l'obtention d'une marche une fois celui-ci retiré. Ainsi, le profilomètre montre le profil de la marche (l'épaisseur de la couche polymère déposée). Les valeurs d'épaisseur présentées dans cette thèse correspondent à la moyenne de six mesures effectuées en six points différents d'une même marche d'un échantillon. Avant de réaliser les mesures, la longueur du scan, sa durée, la force d'appui du stylet et la plage de mesure doivent être définis. Lors des mesures d'épaisseur des différentes couches minces de polymère, la force d'appui était de 10 mg, la longueur de scan de 800  $\mu\text{m}$ , sa durée de 10 s et la plage de mesure choisie 6,5  $\mu\text{m}$ . Pour cet appareil, la résolution verticale est de 0,1 nm.

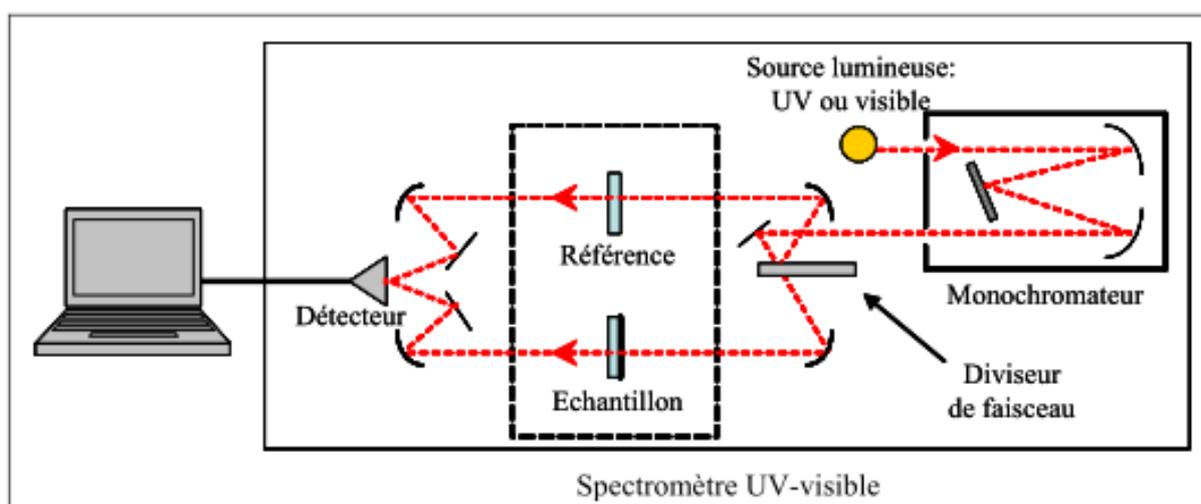
#### III.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé et permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'analyser la structure chimique du matériau. Les spectres IRTF de la polyaniline étudiée ont été réalisés en mode transmission avec un spectromètre Brüker IFS 66 muni d'une lampe Globar (moyen IR : 400 à 7000  $\text{cm}^{-1}$ ), d'une séparatrice KBr et d'un détecteur DTGS (Sulfate de Triglycine Deutérée). Les mesures ont été effectuées entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution moyenne de 2  $\text{cm}^{-1}$  sur 32 scans. Sur tous les spectres, la correction de la ligne de base a été effectuée ainsi que celles associées à  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$ . Pour l'analyse infrarouge, une masse d'environ 1 % (p/p) de la poudre de

polyaniline a été mélangée avec la poudre de bromure de potassium (KBr 99,99 %, Sigma-Aldrich). Le mélange est ensuite pressé sous forme de pastilles pendant 1 min à environ 10 tonnes dans un moule en acier inoxydable (diamètre : 10 mm, Eurolabo).

### III.3. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les mesures d'absorbance en UV-visible ont été réalisées avec un spectromètre à double faisceau Cary 100 (Varian) sur les couches minces de polymères déposées sur des lames de verre. La figure II.2 présente le principe de fonctionnement de ce type de spectromètre.



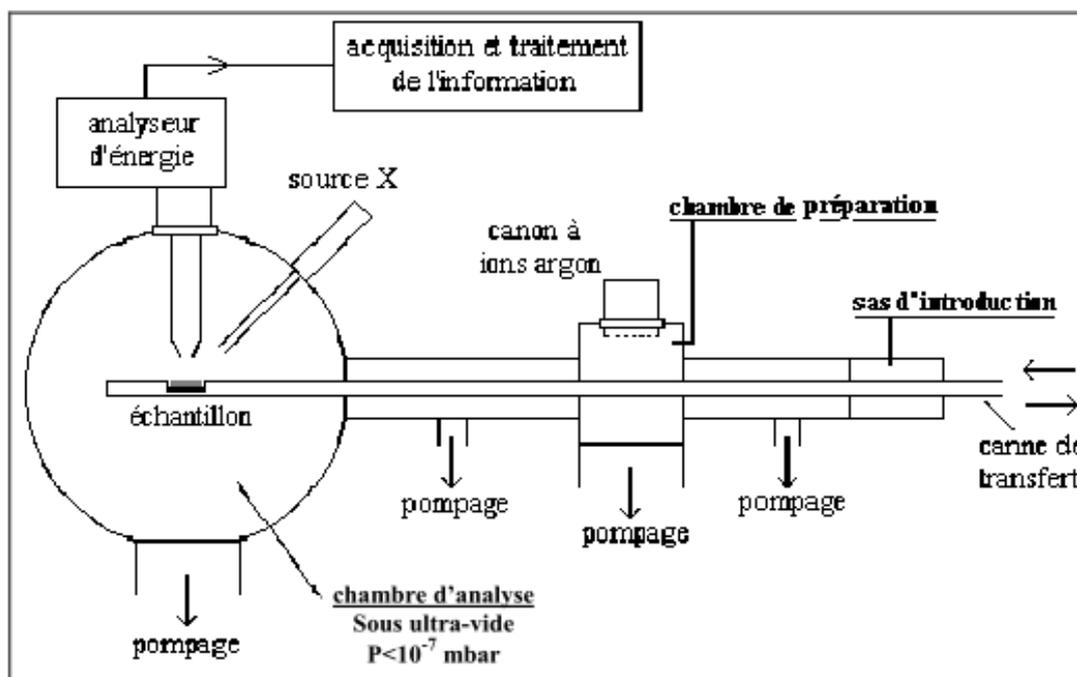
**Figure II.2 :** Schéma du principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible à double faisceau.

Dans ce spectromètre, deux lampes, une lampe au deutérium pour l'UV (200-340 nm) et une lampe au tungstène pour le visible (340-900 nm), sont utilisées pour balayer la gamme spectrale de l'ultraviolet au visible. Le rôle du monochromateur est d'extraire, du rayonnement polychromatique émis par la source, un rayonnement monochromatique dont la longueur d'onde est modulée par rotation du réseau de diffraction. Le faisceau à la sortie du monochromateur est alors divisé en deux faisceaux de même intensité, l'un traversant la référence ( $I_0$ , substrat de verre vierge) et l'autre l'échantillon ( $I$ , substrat de verre avec la couche de PANI). Le détecteur (un photomultiplicateur) convertit le signal optique en un signal électrique qui est ensuite traité par ordinateur (logiciel Cary Software). Les spectres UV-visible obtenus présentent l'absorbance ( $\log I_0/I$ ) en fonction de la longueur d'onde (200-900 nm).

### III.4. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie des photoélectrons X, couramment appelée XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) est une technique d'analyse de surface non destructive, ayant une profondeur d'analyse variant de 0,5 à 10 nm. Cette technique permet l'identification des éléments chimiques, leur quantification en % atomique (méthode semi-quantitative), la détermination des liaisons formées et de leur pourcentage relatif.

Les analyses XPS des couches minces de nanostructures de PANI ou de nanocomposites PANI/métal ont été réalisées avec un Leybold-Heraeus LHS12 du Laboratoire des Couches Minces situé à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) à Nantes. Ce système, représenté schématiquement sur la figure II-3, comporte deux enceintes sous ultra-vide : la chambre de préparation équipée d'un canon ionique pour éventuellement éroder la surface de l'échantillon et la chambre d'analyse avec la source X et l'analyseur (analyseur hémisphérique de rayon 127 mm). Le passage de l'échantillon de l'atmosphère à l'ultra-vide se fait en trois étapes à l'aide de la canne de transfert et nécessite une quinzaine de minutes.



**Figure II.3 :** Schéma simplifié du dispositif XPS (LHS12).

La source est composée d'une anode en magnésium (Mg) émettant un rayonnement correspondant à la raie  $K\alpha$  avec une énergie de 1253,6 eV et une puissance de 300 W. La largeur de cette raie (0,75 eV) induit l'apparition de « pics satellites » sur le spectre XPS facilement supprimés par traitement informatique évitant ainsi des erreurs d'interprétation. Le

vide doit être poussé ( $10^{-7}$  à  $10^{-8}$  Pa) et de bonne qualité afin d'éviter toute sorte de contamination de l'échantillon, la chambre d'analyse est donc soumise à un vide poussé. Le groupe de pompage est constitué de pompes turbomoléculaire et ionique. Le détecteur est un multiplicateur d'électrons entraînant des gains de  $10^6$  à  $10^9$  par rapport au signal d'origine. Il permet ainsi, un comptage précis du nombre d'électrons en fonction de leur énergie de liaison. L'erreur sur les valeurs d'énergie de liaison est de  $\pm 0,1$  eV et celle sur la quantification est de  $\pm 5\%$ .

Les couches minces de polymère ou de nanocomposite ont été déposées sur des substrats de silicium de  $8 \times 13 \text{ mm}^2$ , une cale a été positionnée entre la canne de transfert et l'échantillon lors de la mise en place pour une mesure optimale. Les analyses ont été faites à un angle fixe de  $90^\circ$  par rapport à la surface de l'échantillon. Dans cette configuration, la profondeur d'analyse est de 10 nm environ. Le spectre large est obtenu après un balayage entre 1100 et -5 eV avec un pas de 0,5 eV, les spectres fins (haute résolution) sont le résultat de l'accumulation de 10 balayages réalisés avec un pas de 0,1 eV sur une zone définie. L'acquisition des données s'effectue numériquement par un ordinateur de type Hewlett-Packard HP 2436E.

La décomposition des spectres haute résolution a été réalisée avec le logiciel CasaXPS. La calibration a été faite sur le pic C 1s des liaisons C-C, C-H à 285 eV. La forme des pics choisie est du type Gaussien (70%) / Lorentzien (30%).

### III.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

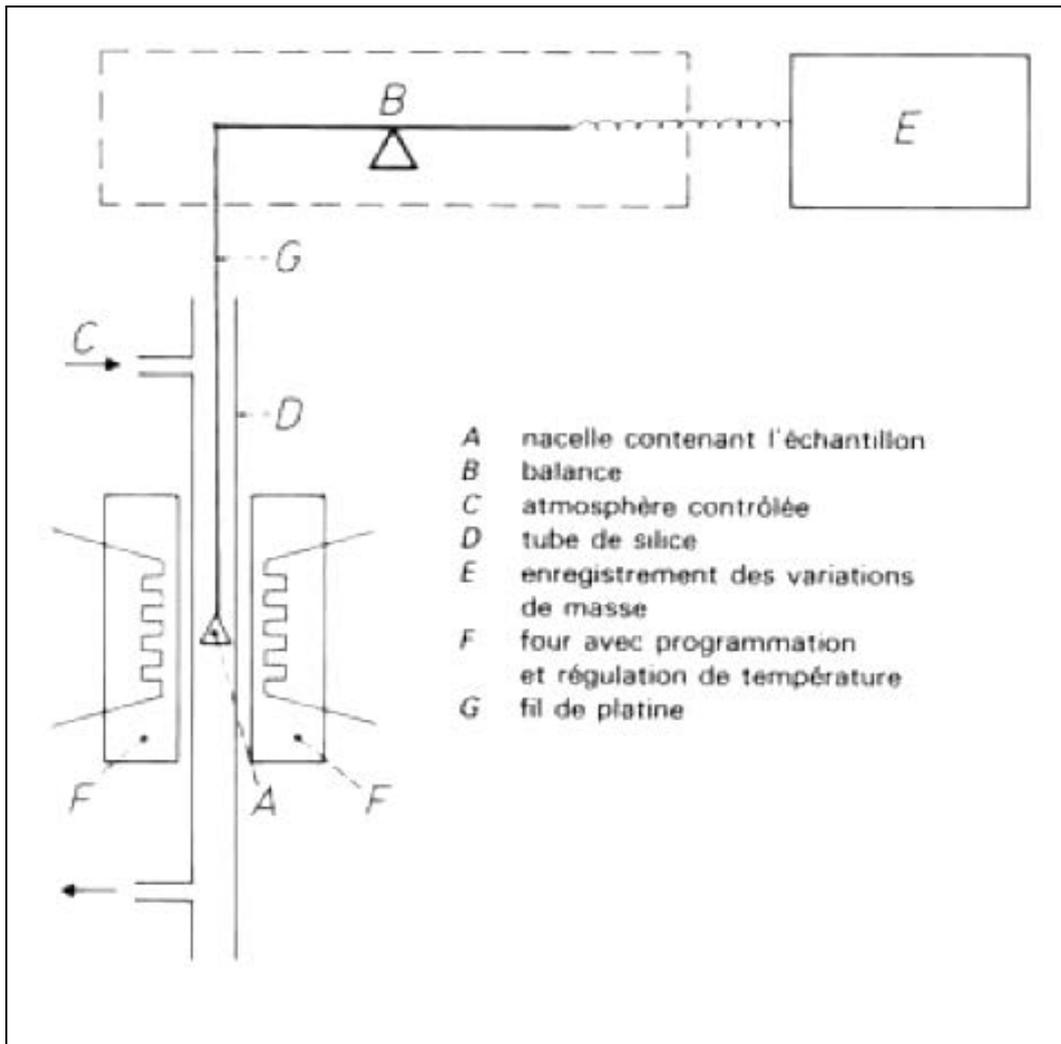
Les analyses MEB ont été réalisées à l'école nationale supérieure de chimie de Mulhouse. Les couches ont été déposées sur un adhésif en carbone et recouvertes d'un film mince de carbone afin d'éviter les effets de charge avant d'être introduites dans le MEB. L'appareil utilisé est un microscope à effet de champ Philips XL30 FEG. Il est équipé d'un canon à émission de champ permettant l'utilisation d'une plus faible tension d'accélération pour les électrons qu'un MEB classique. De cette manière, la profondeur scannée (la poire de pénétration) est moins importante, augmentant ainsi la résolution en surface. De plus, les électrons du faisceau induisent moins d'électrons rétrodiffusés et génèrent moins de photons X, améliorant ainsi le rapport signal sur bruit. Cela minimise aussi les effets de charge et les dommages pouvant être occasionnés par une tension d'accélération plus élevée.

### III.6. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie est une technique d'analyse abondamment utilisée dans l'étude de la dégradation des polymères. Elle représente l'évolution de la masse de l'échantillon lors d'une montée en température. Cette méthode permet ainsi d'étudier, par exemple, la stabilité thermique des matériaux.

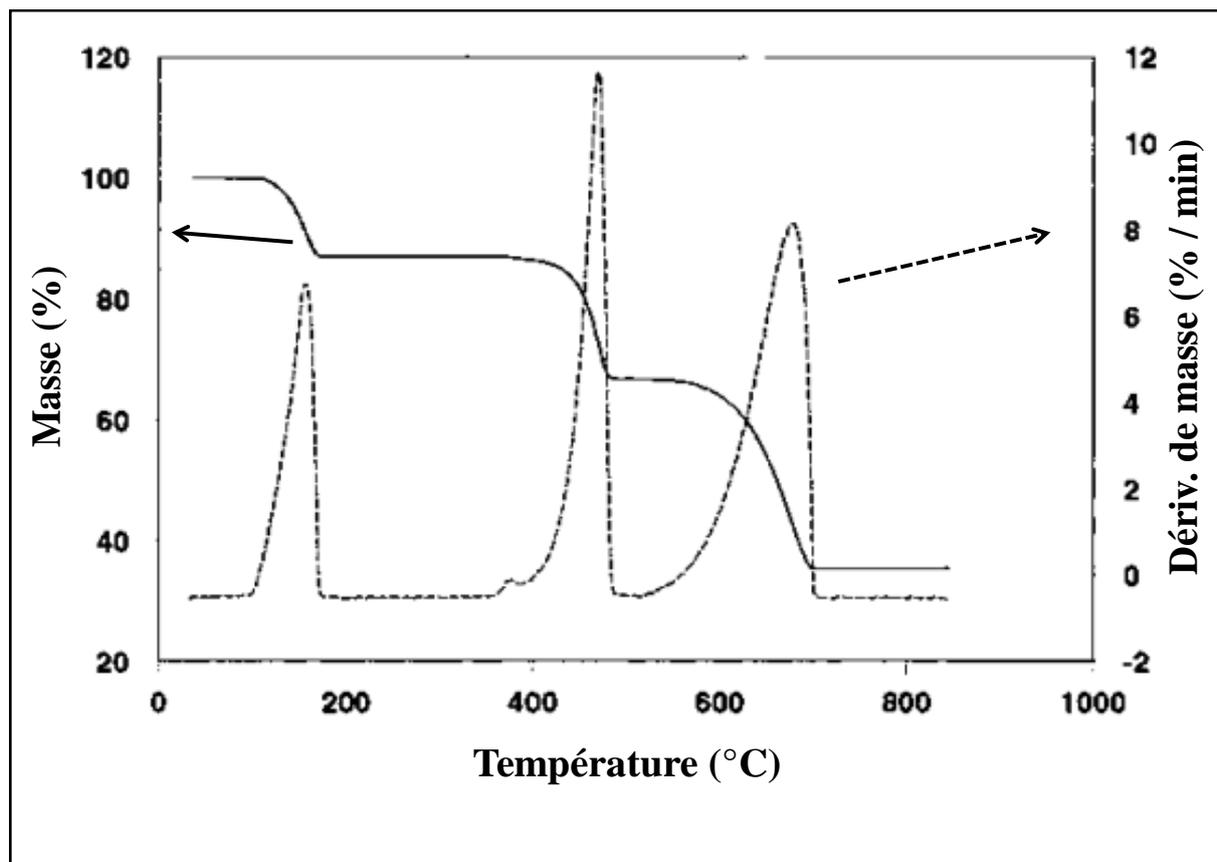
La dégradation thermique des matériaux se traduit souvent par l'émission de substances volatiles : eau de cristallisation, molécules provenant du craquage des molécules organiques...etc. L'étude des variations de masse accompagnant ces modifications de structure, par la thermogravimétrie, apporte des informations intéressantes sur le mécanisme de dégradation.

Le schéma du principe de la thermogravimétrie est donné sur la figure II.4. La méthode expérimentale la plus courante est celle qui consiste à faire croître la température de l'échantillon de façon linéaire avec le temps et à enregistrer l'évolution de la masse de l'échantillon. Généralement, le pourcentage de masse ainsi que la dérivée de la masse en fonction de la température sont représentés en fonction de cette température.



**Figure II.4 :** Schéma de principe d'un appareil de thermogravimétrie.

Les thermogrammes se présentent généralement comme indiqué sur la figure II.5. En fonction des échantillons, nous pouvons observer sur ces thermogrammes les déshydratations, les dénaturations et les dégradations. Ces divers phénomènes sont observés sous forme d'une diminution de masse sous forme de paliers sur le signal du pourcentage de masse, et d'un pic sur le signal de la dérivée [5,6]. La succession éventuelle de paliers indique la présence de plusieurs stades dans la dégradation, chaque stade conduisant à un produit plus thermostable que le stade précédent. La première étape peut également correspondre à un dégazage (monomère ou solvant résiduel, adjuvant volatil, etc...).



**Figure II.5 :** Allure générale d'une courbe de thermogravimétrie d'un échantillon pour détermination de la perte en masse et sa dérivée en fonction de la température.

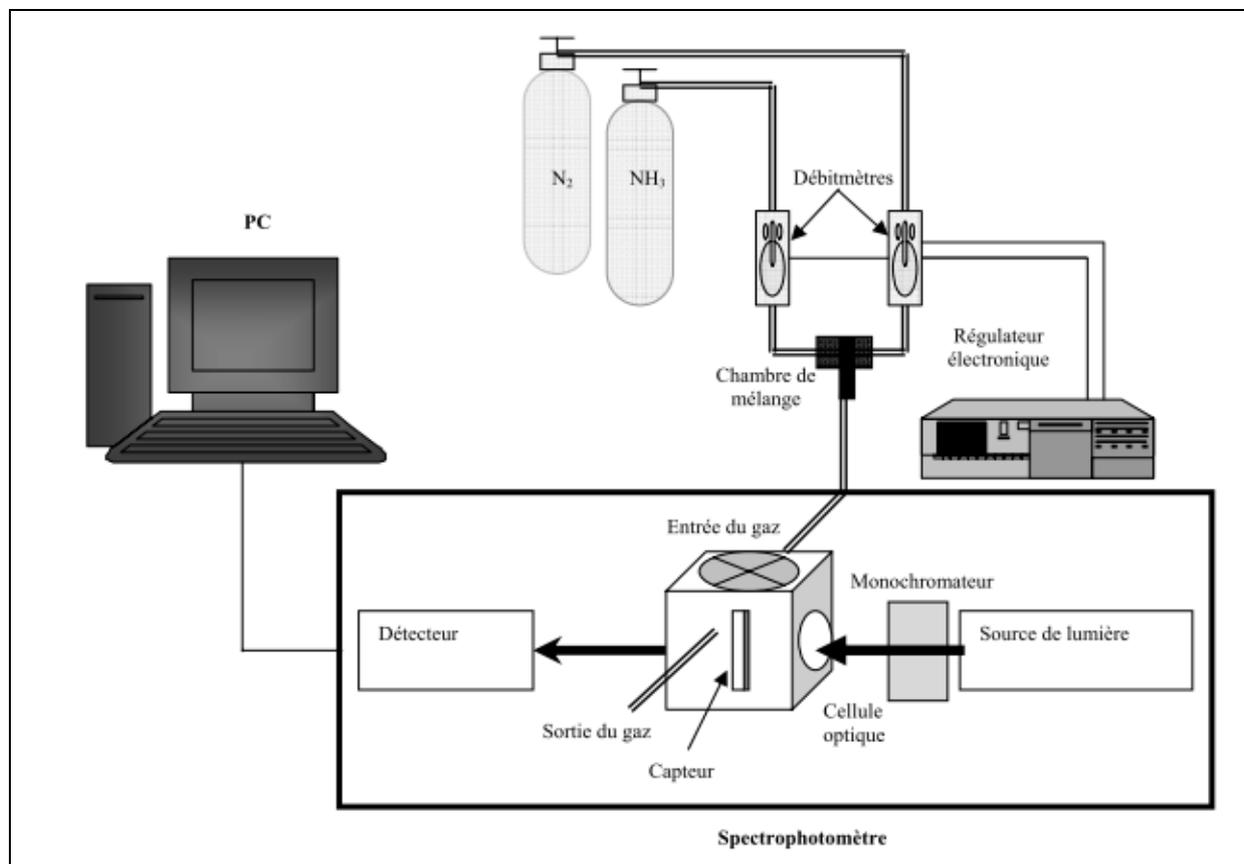
Les mesures de thermogravimétrie sont réalisées avec le module TGAQ50 de Thermal Analysis. Une masse de 5 à 10 mg de différents échantillons de poudre de polyaniline est déposée dans une coupelle en alumine. Une thermo-balance pèse cette masse sous un flux gazeux inerte d'azote. La vitesse de montée en température est de l'ordre de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  de la température ambiante jusqu'à  $900 - 1000^{\circ}\text{C}$  maximum.

#### IV. Caractérisation optique des couches sensibles sous ammoniac

##### IV1. Description du système de détection optique

Dans le but de mesurer la variation de l'absorbance d'une couche sensible lors de son exposition à l'ammoniac et déterminer ainsi sa sensibilité, ses temps de réponse et de régénération, un dispositif spécifique basé sur le spectromètre UV-visible a été mis au point au laboratoire PCI du Mans. Ce système de détection optique de l'ammoniac se compose, comme il est schématisé sur la figure II.6, d'un spectrophotomètre Cary 100 (Varian) dans

lequel une cellule de mesure étanche a été insérée, d'un système de dilution des gaz et d'un ordinateur pour la collecte des données et leur analyse [7]. Dans cette étude, le spectromètre est utilisé en mode simple faisceau.



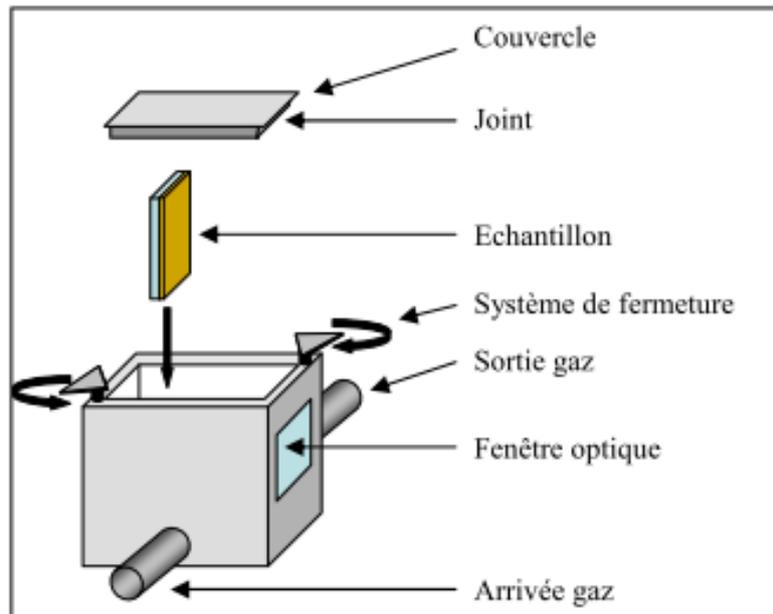
**Figure II.6 :** Schéma global du système de détection optique.

La cellule contenant l'échantillon est disposée sur le chemin optique du faisceau dans l'enceinte du spectromètre UV-visible. Elle est reliée au système de dilution des gaz. Deux débitmètres, un pour l'azote (Air Liquide) et l'autre pour l'ammoniac (Bronkhorst, HI-TEC), contrôlés électroniquement (contrôleur Bronkhorst, HI-TEC) régulent les débits respectifs des gaz. Les gaz passent par une chambre de mélange avant de pénétrer dans la cellule. L'azote permet à la fois de diluer l'ammoniac pour obtenir la concentration d'ammoniac voulue et de régénérer la couche sensible après exposition à l'ammoniac.

La concentration en ammoniac ( $NH_3$ ) est obtenue par le rapport du débit de  $NH_3$  ( $D_{NH_3}$ ) sur la somme des débits de  $NH_3$  et de l'azote ( $N_2$ ) ( $D_{N_2}$ ) selon la relation suivante :

$$[\text{NH}_3] \text{ (ppm)} = \left( \frac{D_{\text{NH}_3}}{D_{\text{NH}_3} + D_{\text{N}_2}} \right) \times 10^6$$

Les débitmètres sont calibrés sur une pleine échelle de 2,32 sccm pour  $\text{NH}_3$  et 500 sccm pour  $\text{N}_2$ .



**Figure II.7 :** Schéma de la cellule utilisée pour les mesures optiques d'exposition à l'ammoniac.

La figure II.7 présente les différents éléments constituant la cellule de mesure. Elle comporte deux fenêtres optiques pour le passage du faisceau d'analyse à travers l'échantillon, deux embouts pour l'arrivée et la sortie des gaz de la cellule et un couvercle pour l'introduction de l'échantillon. Le joint présent sur le couvercle permet une bonne étanchéité de la cellule.

### IV.2. Mesures optiques et détermination des performances des capteurs d'ammoniac

Les propriétés de détection d'ammoniac des nanostructures de polyaniline déposées sur des substrats en verre ont été déterminées à la température ambiante et pression atmosphérique par des mesures de variation d'absorbance. Ces mesures ont été effectuées à trois longueurs d'ondes différentes : 400 nm, 632 nm et 800 nm, afin de déterminer la longueur d'onde qui permet d'obtenir les meilleures performances du capteur d'ammoniac.

## Chapitre II : Partie expérimentale

---

Tout d'abord, le capteur est placé à l'intérieur de la cellule de mesure, puis, de l'azote gazeux ( $N_2$ ) passe à travers la cellule jusqu'à la stabilisation de la couche (suivie par la stabilisation de la valeur de l'absorbance). Ensuite, la première concentration d'ammoniac est envoyée dans la cellule et la réaction entre le gaz à détecter et la couche sensible commence. Cela se traduit par la brusque variation de l'absorbance, celle-ci continue à changer jusqu'à sa stabilisation. A ce moment là, le flux de  $NH_3$  est coupé et la régénération de la couche commence sous le flux d'azote.

Différents débits d'ammoniac gazeux ( $NH_3$ ) ont été mélangés avec 500 sccm du gaz  $N_2$ , afin d'obtenir différentes concentrations d'ammoniac variant entre 92 et 4618 ppm. Les six concentrations de  $NH_3$  utilisées dans cette étude sont : 92, 463, 1390, 2315, 3237 et 4618 ppm. Les sensibilités inférieures à 92 ppm n'ont pas été mesurées en raison de la limite du dispositif expérimental. On peut noter que la limite d'exposition admissible à l'ammoniac est de 50 ppm, valeur proche de la plus faible concentration autorisée par notre dispositif expérimental (92 ppm).

La sensibilité (S) de nanostructures de polyaniline est définie comme le rapport  $(A-A_0)/A_0$ , où  $A_0$  est l'absorbance initiale du capteur optique avant l'exposition à l'ammoniac et A, l'absorbance de la couche lorsqu'elle est exposée à de l'ammoniac gazeux. Le temps de réponse est déterminé comme étant le temps correspondant à 90% de la valeur maximale de l'absorbance après exposition du capteur à une concentration donnée de  $NH_3$ . Le taux de régénération est le taux de désorption des molécules de  $NH_3$  après la coupure du flux d'ammoniac.

### Références

- [1] J. Stejskal, Polyaniline. Preparation of a conducting polymer, *Pure Appl. Chem.*, 74 (2002) 857-867.
- [2] D. Diderot, Maîtrise de chimie physique, de la molécule au solide. T.P, Synthèse d'un polymère : la polyaniline, Université Paris 7
- [3] J. Huang, Syntheses and applications of conducting polymer polyaniline nanofibers, *Pure Appl. Chem.* 78(2006) 15-27
- [4] J. Huang, R.B. Kaner, Nanofiber formation in the chemical polymerization of aniline: a mechanistic study, *Angew. Chem.* 116 (2004) 5941-5945

## Chapitre II : Partie expérimentale

---

- [5] S. Kinzy, R. Falcone, Thermogravimetric Analysis of Polymers, ICI Fluoropolymers, Bayonne, New Jersey, USA (2003)
- [6] J. Verdu, Analyse physico-chimique des polymères, Méthodes d'analyse diverses, Techniques de l'ingénieur, A 3 276-1
- [7] H. Kebiche, D. Debarnot, A. Merzouki, F. Poncin-Epaillard, N. Haddaoui, Ammonia Gas Sensors Based on *In-Situ* and *Drop-Coated* Polyaniline Nanostructures, Advanced Materials Research, 685 (2013) 134-138

**Chapitre III :**  
**Etude des nanostructures de**  
**polyaniline**

Dans ce chapitre, d'une part, une étude par microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée afin de montrer comment arriver à la synthèse de nanostructures de PANI à partir de la synthèse conventionnelle. Ensuite, une étude détaillée est faite sur l'influence des méthodes de dépôt, de synthèse, et des paramètres de synthèse des nanostructures de PANI (rapport molaire oxydant/monomère et agent de dopage) sur les propriétés de détection de gaz. En outre, la stabilité des couches de PANI dans des conditions ambiantes et le mécanisme de l'interaction entre les nanostructures de polyaniline et les molécules d'ammoniac sont présentés. Les propriétés d'absorption d'ammoniac par les nanostructures de polyaniline sont étudiées en termes de sensibilité, temps de réponse, temps de régénération, limite de détection ainsi que de stabilité environnementale.

### I- Etude de la morphologie des nanostructures de polyaniline

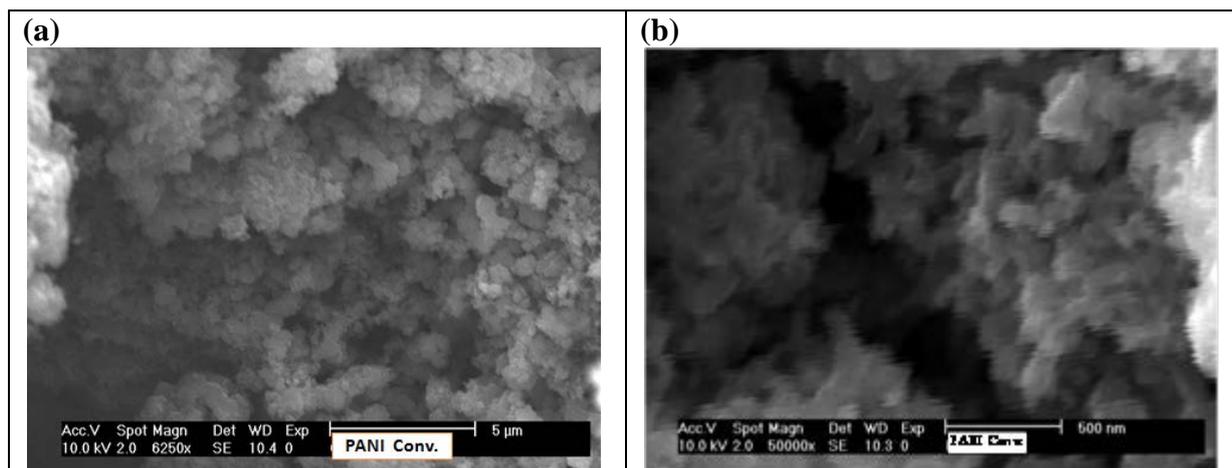
#### I. 1. Influence de la méthode de dépôt

Deux méthodes de dépôt peuvent être utilisées : le dépôt par *drop-coating* et le dépôt *in-situ* (Cf. partie expérimentale).

##### *I.1.1. Dépôt par drop-coating*

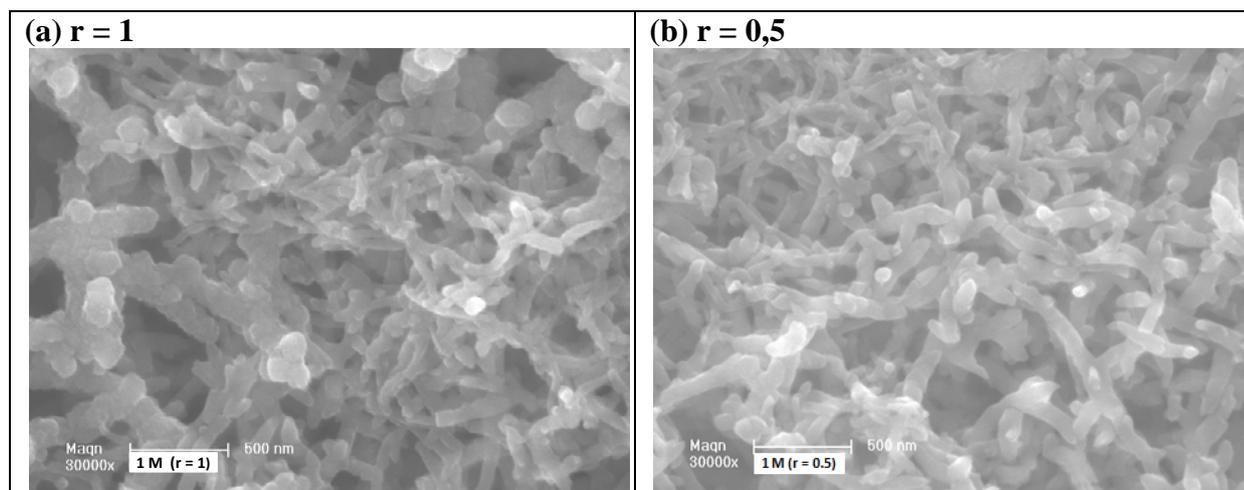
Afin d'avoir une référence, nous nous sommes tout d'abord intéressés à la polyaniline synthétisée par voie conventionnelle. La polymérisation conventionnelle de l'aniline est une réaction d'oxydation « ménagée » du monomère, par l'ajout goutte à goutte d'un agent oxydant, généralement l'APS, à une concentration d'environ 1 M et un rapport molaire de (APS/ANI) variant de 1 à 1,25 [1]. Dans notre cas, la synthèse conventionnelle a été réalisée avec un rapport molaire égal à 1 et une concentration molaire égale à 1 aussi.

La figure III.1 présente les images MEB de la polyaniline conventionnelle ainsi obtenue. Comme le montre la figure III.1.a, la morphologie du produit final est constituée de gros agrégats de forme irrégulière, poreuse, où la taille des pores peut atteindre quelques microns. Sur la figure III.1.b, la présence de quelques nanofibres est observée, ce qui confirme la possibilité de leur formation à un moment donné de la réaction de synthèse. D'après les réf. [2,3], les nanofibres sont naturellement formées au premier stade de la polymérisation et ensuite, en raison de la croissance secondaire, ces nanofibres s'agglomèrent et forment ainsi de gros agrégats.



**Figure III.1** : Images MEB de la polyaniline conventionnelle déposée par drop-coating.

Comme présenté précédemment, les nanofibres de PANI peuvent être élaborées selon trois méthodes : OR, OI et OM. Pour cette étude sur l'influence de la technique de dépôt, la méthode de synthèse par OR a été retenue. La morphologie de la couche obtenue, déposée par *drop-coating* est présentée sur la figure III.2.



**Figure III.2** : Images MEB de la PANI préparée par la méthode OR avec [aniline] = 1 M et un rapport molaire oxydant/monomère (r) de (a) 1 ou (b) 0,5.

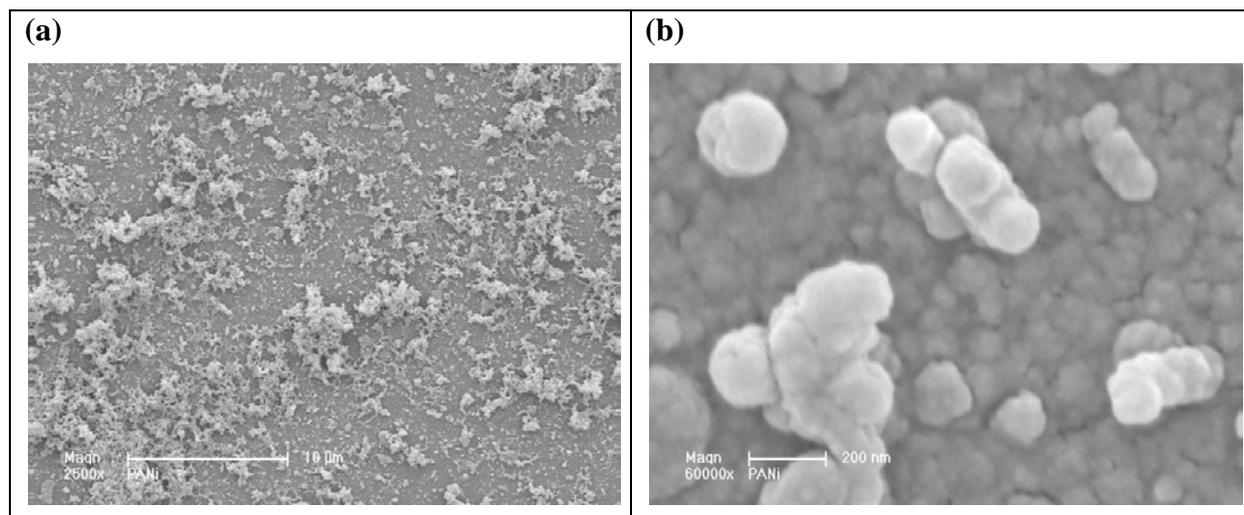
Avec le mélange rapide des réactifs, nous observons la formation d'un réseau de nanofibres hautement enchevêtré ayant des dimensions différentes. De plus, des structures de forme irrégulière sont obtenues lorsque la synthèse est réalisée à un rapport molaire oxydant/monomère égal à 1. L'image III.2.a, montre deux types de structures : des nanofibres de diamètre moyen allant de 60 à 80 nm, dont la longueur est difficile à déterminer en raison

de leur enchevêtrement ; et des structures de forme irrégulière, obtenues par la croissance secondaire de ces nanofibres avec des diamètres pouvant atteindre 135 à 176 nm.

Lorsque le rapport molaire oxydant/monomère est réduit à 0,5 (image III.2.b), les structures de forme irrégulière ne sont plus présentes. Cela pourrait être dû à la diminution de la quantité d'oxydant présent dans le milieu réactionnel, minimisant ainsi la croissance secondaire. Le diamètre des nanofibres diminue avec la diminution du rapport molaire oxydant/monomère mais sa distribution reste encore large, variant de 40 à 60 nm pour les plus petites nanofibres, de 60 à 80 nm pour les moyennes et de 100 à 110 nm pour les plus grandes.

#### 1.1.2. Dépôt *in-situ*

De même que pour le dépôt par *drop-coating*, nous présentons tout d'abord la morphologie des couches de PANI élaborées par voie conventionnelle et déposées *in-situ* (figure III.3).



**Figure III.3 :** Images MEB de la PANI conventionnelle déposée par le procédé *in-situ*.

Comme le montre la figure III.3, cette méthode de dépôt conduit à une couche mince de morphologie dense et compacte avec, en surface, des structures de forme irrégulière. Ces structures sont dues à l'agrégation de la PANI sous forme de poudre déposée à la surface.

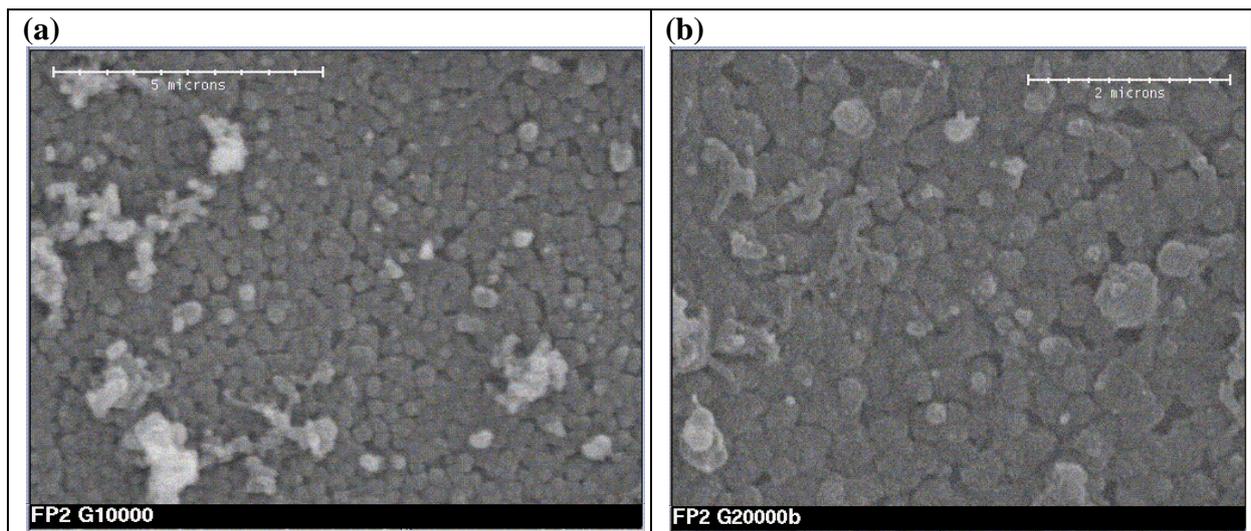
L'épaisseur des couches ainsi déposées est très variable à cause de la présence d'agrégats. Elle varie entre 750 nm environ jusqu'à quelques microns (1,6 à 2 micromètres).

### Chapitre III : Etude des nanostructures de polyaniline

Concernant les nanostructures synthétisées par la méthode OR, leur dépôt *in-situ* conduit à des morphologies dépendantes de la concentration molaire du monomère :

- Lorsque la concentration du monomère est de 1 M, la morphologie est similaire à celle obtenue pour la PANI conventionnelle avec cependant, moins d'agrégats à la surface des couches denses et compactes.

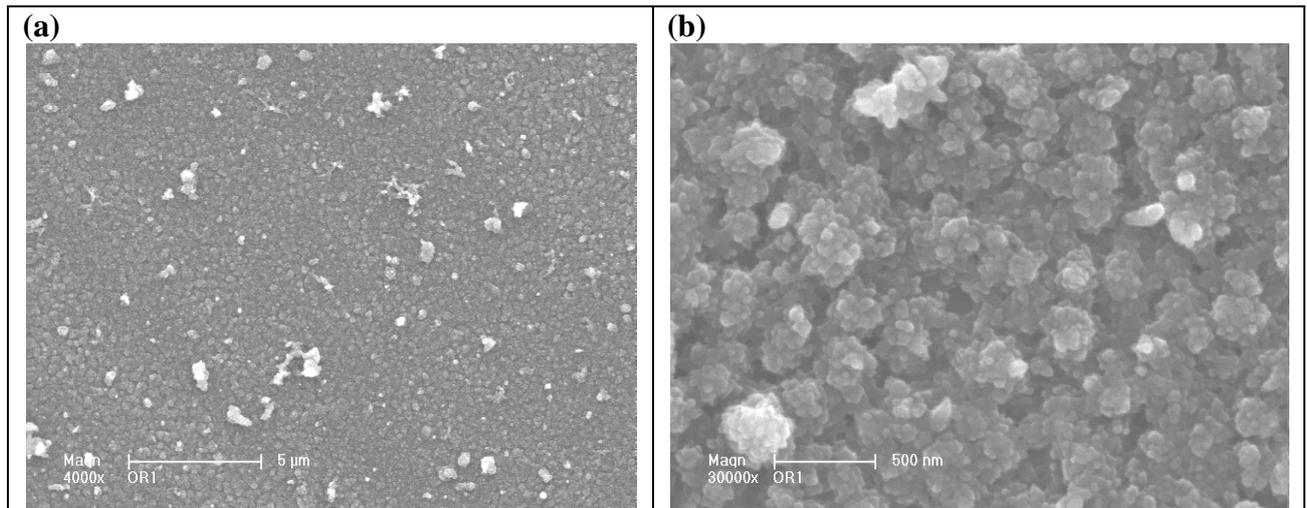
- Lorsque la concentration du monomère est de 0,6 M, la couche dense et compacte commence à s'alléger et se découpe en particules lisses de dimensions variant entre 240 et 760 nm (figure III.4). La surface du support commence à apparaître. De plus, les gros agrégats adsorbés à la surface tendent à disparaître, en raison de la diminution de la concentration du monomère dans le milieu réactionnel. De petits agrégats peuvent cependant être observés, mais en quantité moins importante par rapport à la concentration 1M. L'épaisseur de ces couches se situe entre 700 et 900 nm.



**Figure III.4 :** Images MEB de la PANI déposée *in-situ* à 0,6M d'aniline

### Chapitre III : Etude des nanostructures de polyaniline

- En diminuant encore la concentration du monomère jusqu'à 0,1 M (figure III.5), les dimensions des nanoparticules diminuent, ainsi, une distribution étroite et absence d'agrégats, adsorbés à la surface des couches minces, sont observées (image III.5.a). Les diamètres des nanoparticules ainsi formées sont d'environ 300 nm. En même temps, la rugosité de leur surface augmente, de telle manière que la surface de chaque particule est divisée en petites régions (image III.5.b), formant une structure de type choux-fleurs. L'épaisseur de ces couches varie entre 500 à 600 nm.

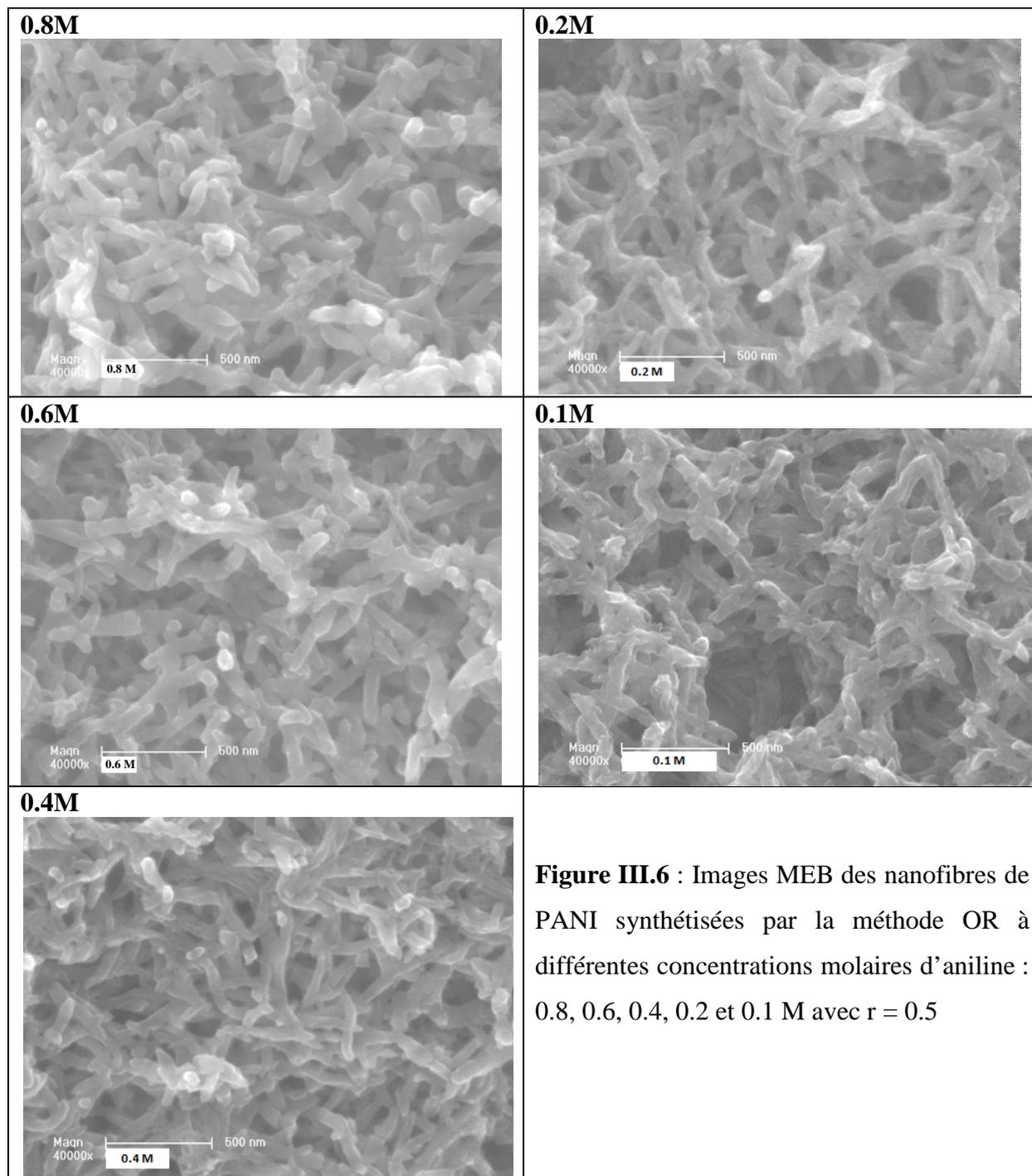


**Figure III.5 :** Images MEB des nanoparticules de PANI déposées *in-situ* à 0,1M d'aniline.

La suite de l'étude sur la morphologie a été réalisée sur des nanostructures déposées par le procédé *drop-coating*.

### I. 2. Influence de la concentration molaire du monomère

La méthode de synthèse par OR a aussi été retenue pour cette étude. La figure III.6 présente les images MEB de la PANI élaborée à des concentrations d'aniline variant de 0.8 à 0.1 M.

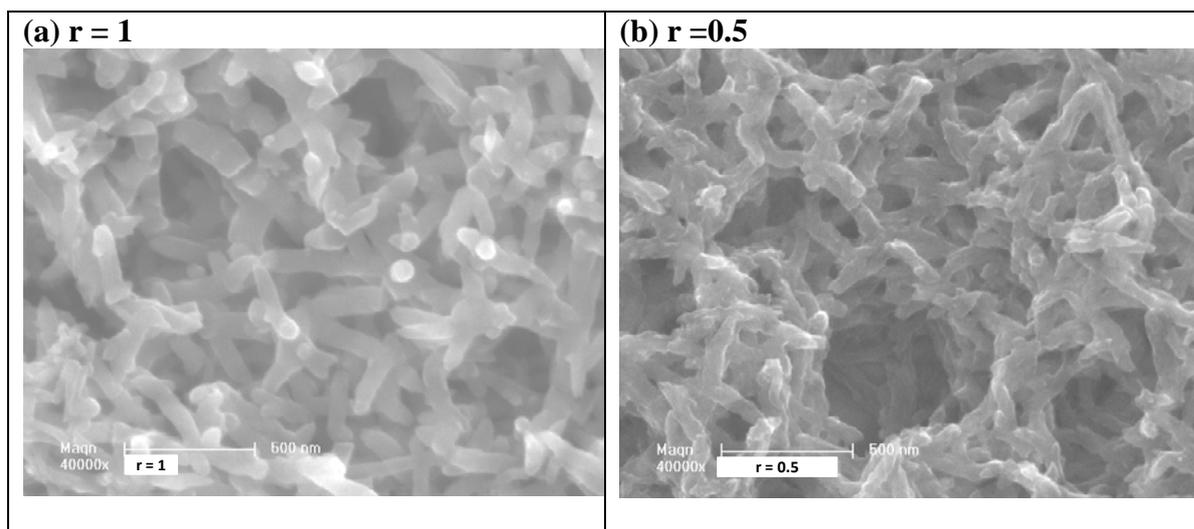


Lorsque la molarité de l'aniline diminue à 0.8 et à 0.6 M, la distribution en diamètre des nanofibres est moins large par rapport à celle obtenue à 1 M (figure III.2.b), variant entre 60 à 90 nm. A partir de 0.4 M jusqu'à 0.1 M, la distribution devient encore plus étroite avec des diamètres variant entre 50 et 60 nm.

A partir de ces résultats, nous pouvons conclure qu'une meilleure qualité de nanofibres est obtenue en diminuant la concentration molaire du monomère, ainsi, le diamètre des nanofibres diminue également.

### I. 3. Influence du rapport molaire oxydant/monomère

La figure III.7 montre les images MEB de nanofibres synthétisées par la méthode OR avec deux rapports molaires oxydant/monomère :  $r = 1$  et  $r = 0,5$  pour une molarité d'aniline de 0,1 M.



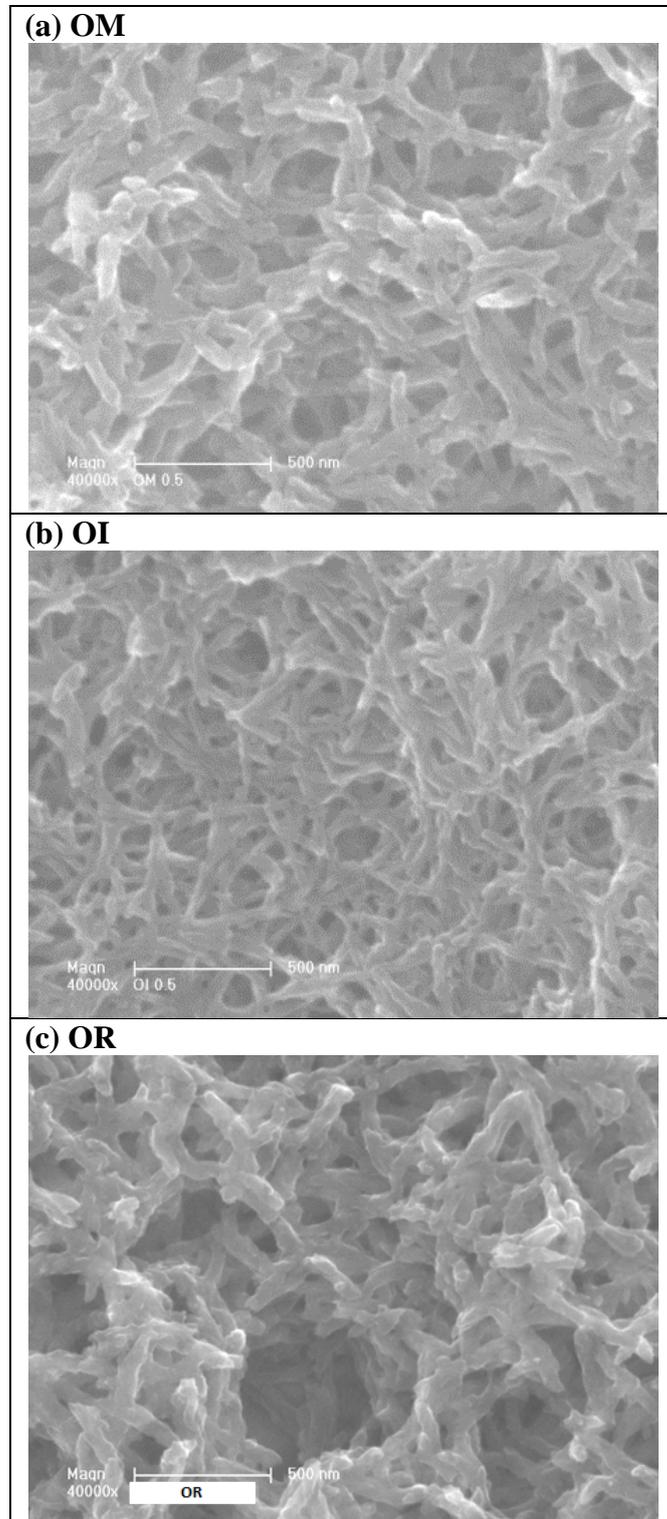
**Figure III.7 :** Images MEB de la PANI préparée à des rapports molaires oxydant/monomère de (a)  $r=1$  ou (b)  $r = 0,5$ .

Nous remarquons que le diamètre des nanofibres de PANI obtenues à  $r = 1$  est supérieur à celui des nanofibres obtenues à  $r = 0,5$ . Ils sont de l'ordre de 60 à 90 nm pour  $r = 1$  et de l'ordre de 50 à 60 nm pour  $r = 0,5$ .

Ainsi, le diamètre des nanofibres diminue avec la diminution du rapport molaire oxydant/monomère.

### I. 4. Influence de la méthode de synthèse

Sur la figure III.8, est représentée la morphologie des nanofibres synthétisées par OR, OM et OI avec un rapport molaire  $r = 0,5$  et une molarité de l'aniline égale à 0,1 M.

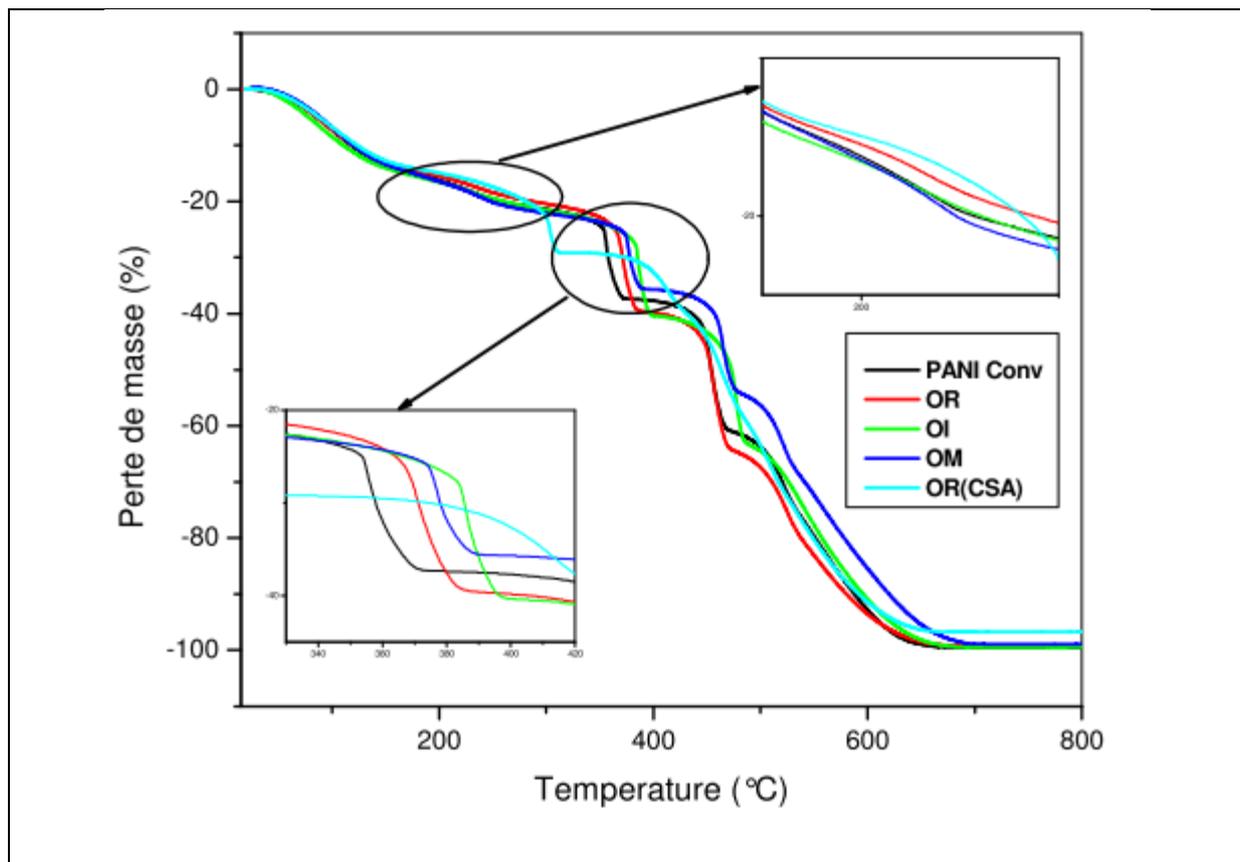


**Figure III.8 :** Images MEB de la PANI préparée avec différentes méthodes de synthèse.

La méthode OM (similaire à la synthèse conventionnelle mais avec une faible concentration molaire d'aniline) permet l'obtention de nanofibres de dimensions uniformes et comparables à celles obtenues par le mélange rapide des réactifs (OR), de l'ordre de 50 à 60 nm. Ces dimensions sont comparables de ceux obtenus par Chiou et al. [4]. En revanche, les dimensions des nanofibres obtenues par l'oxydation interfaciale (OI) sont inférieures aux deux autres méthodes : elles sont de l'ordre de 40 à 50 nm.

### I. 5. Etude de la stabilité thermique des nanofibres de PANI

Afin d'étudier la stabilité thermique des nanofibres de polyaniline, des échantillons sous forme de poudre ont été soumis à une analyse thermique gravimétrique (ATG) avec une vitesse de chauffe de 10 °C / min sous un gaz inerte, l'argon. La figure III.9 montre les courbes ATG de nanofibres de PANI préparées par les différentes méthodes de synthèse et dopées avec HCl. De même, des nanofibres synthétisées par la méthode OR et dopées avec le CSA ont été analysées pour illustrer l'effet du dopant sur la stabilité thermique des nanofibres.



**Figure III.9 :** Courbes ATG de la PANI conventionnelle et des nanofibres de PANI préparées par OR, OM et OI, dopées avec HCl et OR dopée CSA.

### Chapitre III : Etude des nanostructures de polyaniline

---

Le thermogramme des nanofibres de PANI montre un processus de perte de poids se produisant en trois étapes, ce qui est en accord avec la littérature [5,6]. En premier lieu, une perte de poids survenant à partir de 130°C peut être attribuée à la perte de molécules d'eau piégées dans les nanofibres de PANI ainsi qu'à d'autres espèces telles que les molécules d'acide libres, d'oxydant ou du solvant organique dans le cas de la méthode de synthèse interfaciale (OI). Une seconde perte de poids lente vers 260°C peut être attribuée à la perte de molécules de dopant (dédopage) ainsi que de fragments de polymère de bas poids moléculaire [5-7]. Dans le cas du dopage avec le CSA, cette étape de dédopage, à cette température, n'est pas bien observée (Cf. image incrustée en haut) en raison de la non volatilité de ce dopant. Elle est remplacée par une forte perte de poids à environ 300°C correspondant à la dégradation des molécules de ce dopant acide organique (CSA) [8] (ceci est confirmé par une étude de vieillissement (Cf. partie II.9). La troisième et majeure perte de poids débute au-dessus de 350°C. Elle peut être attribuée à la décomposition (dégradation) de la chaîne principale du polymère [7]. Le zoom du bas de la figure III.9 montre que la décomposition des échantillons débute à environ 354°C pour la PANI conventionnelle, à 364°C pour OR, à 374°C pour OM et à environ 383°C pour OI. Tous les échantillons sont totalement décomposés à une température d'environ 660°C, sauf pour l'échantillon synthétisé par OM, pour lequel la température de décomposition totale peut atteindre 700°C. Nous pouvons conclure que les nanofibres de PANI présentent une meilleure stabilité thermique comparées à la polyaniline conventionnelle.

### II. Etude des propriétés d'absorption d'ammoniac des nanostructures de polyaniline

Afin de déterminer les performances des capteurs optiques, une étude cinétique par la mesure de variation de l'absorbance de la couche sensible sous gaz est nécessaire. Cette étude permet de déterminer les caractéristiques métrologiques des capteurs telles que : la sensibilité du capteur optique, ses temps de réponse et de régénération, sa stabilité environnementale ainsi que sa limite de détection.

#### II. 1. Influence de la longueur d'onde d'analyse

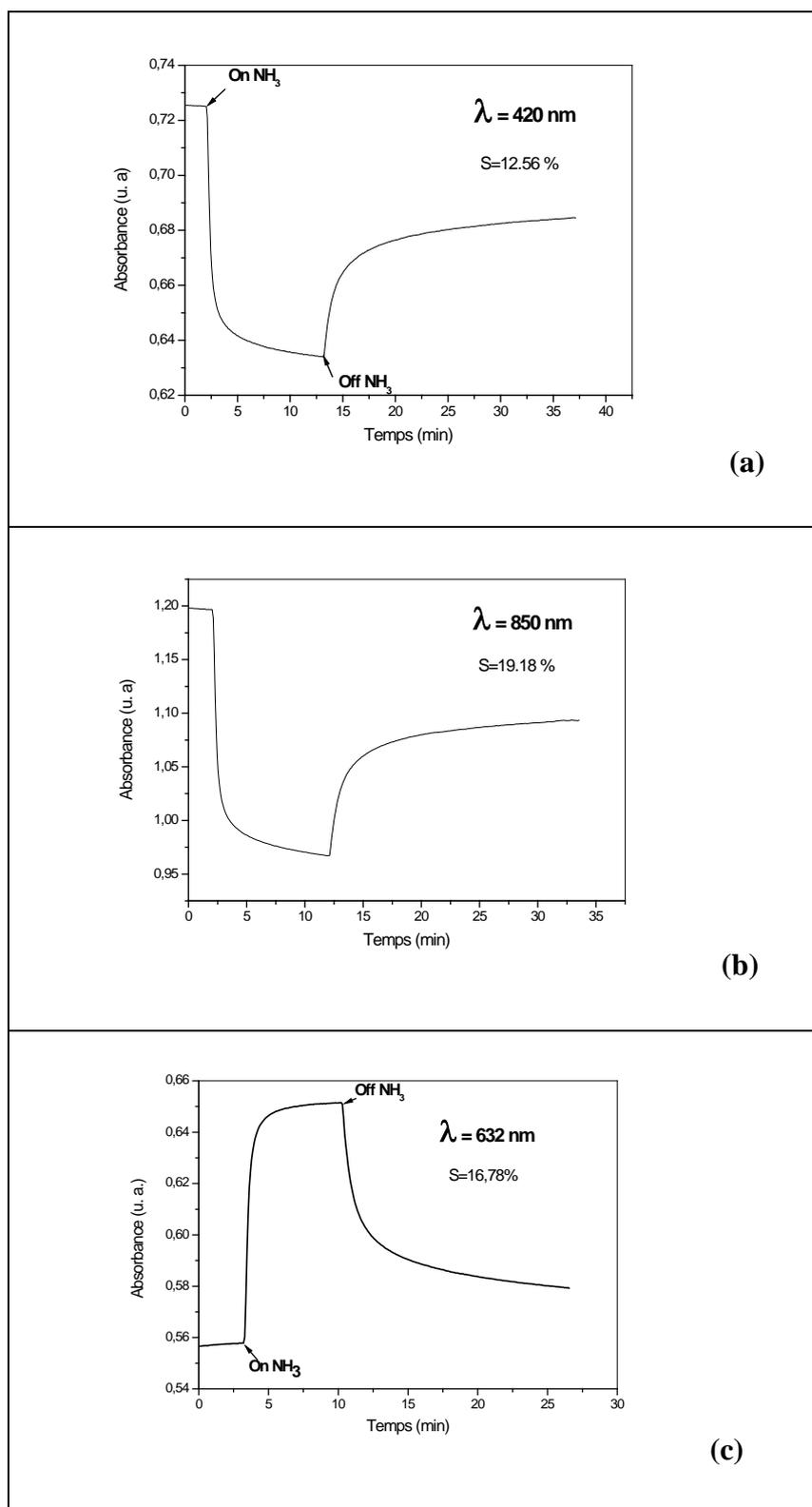
Dans un premier temps et dans le but de déterminer l'effet de la longueur d'onde d'analyse sur la sensibilité des couches minces de PANI déposées *in-situ*, différentes longueurs d'ondes ont été étudiées : 420, 632 et 850 nm.

Le calcul de la sensibilité (S) se fait à partir de la différence des absorbances des couches minces de PANI, avant ( $A_0$ ) et après (A) leur exposition à une concentration d'ammoniac donnée, selon la relation suivante :

$$S (\%) = \left| \frac{A-A_0}{A_0} \right| \times 100$$

La figure III.10 représente la variation de l'absorbance en fonction du temps de ces couches ainsi que la sensibilité correspondante pour une concentration de 3237 ppm de  $\text{NH}_3$ .

Contrairement à la PANI testée à 632 nm (c), l'absorbance des couches testées à 420 (a) et 850 nm (b) diminue après exposition à l'ammoniac. En effet, l'interaction de la PANI avec les molécules de  $\text{NH}_3$  se traduit par un dédopage partiel de la couche sensible (le mécanisme sera détaillé dans la partie Cf. II.10). Ainsi, le spectre UV-visible (figure III.25) montre une diminution progressive jusqu'à disparition des pics d'absorption aux alentours de 420 et 850 nm (dus aux polarons) ainsi que l'apparition d'un pic d'absorption aux alentours de 600 nm (dû aux cycles quinoïdes).



**Figure III.10** : Variation de l'absorbance des nanostructures de PANI soumises à 3237 ppm de NH<sub>3</sub> en fonction du temps pour : (a)  $\lambda=420 \text{ nm}$ , (b)  $\lambda=850 \text{ nm}$  et (c)  $\lambda=632 \text{ nm}$ .

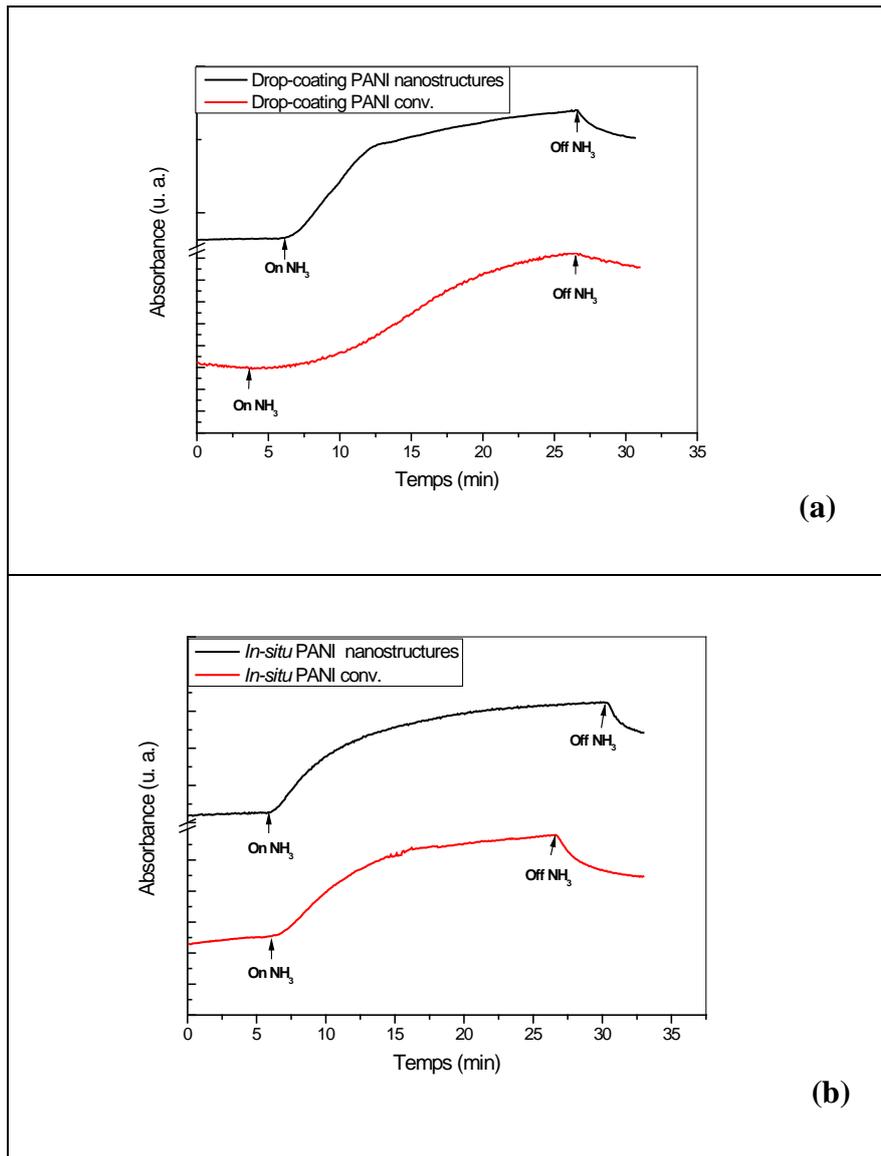
### **Chapitre III : Etude des nanostructures de polyaniline**

---

Les sensibilités des couches de PANI ainsi calculées, sont meilleures pour les longueurs d'onde égales à 850 (S = 19,2 %) et 632 nm (S = 16,7 %). En revanche, elle est faible pour une longueur d'onde égale à 420 nm (S = 12,6%). Dans la suite de ce travail, les réponses optiques des couches sensibles de PANI sous ammoniac seront déterminées à  $\lambda = 632$  nm.

#### **II.2. Influence de la méthode de dépôt**

Dans un second temps et dans le but de montrer l'importance des couches minces à base des nanostructures de polyaniline, leurs performances en termes de sensibilité et de temps de réponse ont été comparées à celles de la PANI conventionnelle déposée par les mêmes procédés. Les mesures ont été effectuées pour une concentration d'ammoniac de 92 ppm dilué dans l'azote (N<sub>2</sub>) et pour une longueur d'onde de 632 nm (figure III.11).

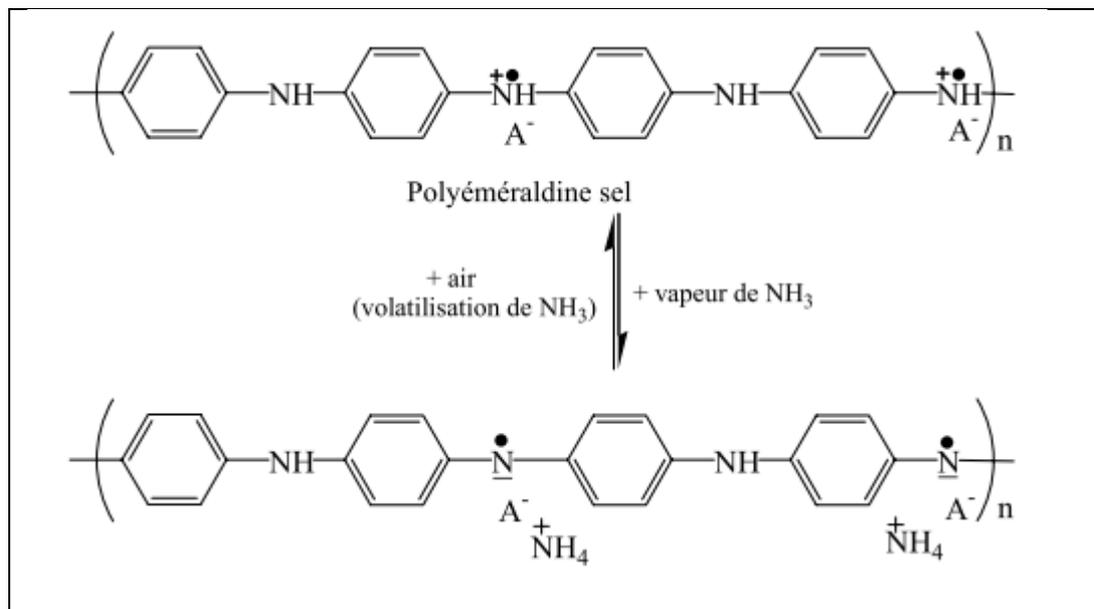


**Figure III.11 :** Variation de l'absorbance des nanostructures de PANI et de la PANI conventionnelle déposées par les procédés (a) *drop-coating* ou (b) *in-situ*.

Après injection de l'ammoniac dans la cellule, l'absorbance des différentes couches augmente jusqu'à atteindre un plateau. Cette augmentation est due à l'interaction des molécules de  $\text{NH}_3$  avec les sites réactifs (polarons) de la couche de PANI. Le plateau correspond à l'équilibre entre les molécules d'ammoniac absorbées et celles présentes dans la phase gazeuse. Quand l'absorbance atteint un plateau, l'introduction d'ammoniac est coupée, la régénération de la couche commence alors sous le flux d'azote et à température ambiante. Les molécules absorbées dans la couche vont alors avoir tendance à se désorber pour rétablir l'équilibre des concentrations (figure III.12). La désorption des molécules de  $\text{NH}_3$  se traduit

### Chapitre III : Etude des nanostructures de polyaniline

par une diminution de l'absorbance de la couche sensible. La diminution de l'absorbance lors de la régénération est une conséquence directe de la reformation des polarons.



**Figure III.12 :** Mécanisme d'interaction entre la PANI et les molécules d'ammoniac (HA : acide dopant (HCl), A<sup>-</sup> : contre-ion (Cl<sup>-</sup>), et l'air : N<sub>2</sub>)

A partir de la variation des absorbances représentée dans la figure III.11, les sensibilités et les temps de réponse ont été calculés pour les différentes couches déposées par les deux procédés (Tableau III.1). Le temps de réponse noté par  $t_{0,9}$ , correspond à 90 % de l'absorbance maximale, que peut atteindre le capteur optique, après son exposition à l'ammoniac.

**Tableau III.1** : Sensibilité et temps de réponse des couches de PANI soumises à 92 ppm de  $\text{NH}_3$  en fonction de leur mode de dépôt.

Méthode de deposition	$S_{\text{NH}_3}$ à 92 ppm (%)	$t_{0,9}$ à 92 ppm (min)
PANI nanostructures déposées <i>In-situ</i>	7.10	13.9
PANI conventionnelle déposée <i>In-situ</i>	2.03	14.6
PANI nanostructures déposées par <i>Drop-coating</i>	4.37	13.8
PANI conventionnelle déposée par <i>Drop-coating</i>	1.47	21.7

Le tableau III.1 montre des sensibilités plus élevées et des temps de réponse plus faibles pour les nanostructures de PANI par rapport à la PANI conventionnelle, et ceci quelle que soit la technique de dépôt utilisée. Ainsi, les nanostructures de PANI répondent mieux et plus vite que la polyaniline conventionnelle. En effet, la polymérisation conventionnelle de l'aniline produit des agglomérats de forme irrégulière en raison de la croissance secondaire (figure III.1) [2,3,9]. Cette morphologie peut empêcher le bon contact avec les molécules de gaz, expliquant ainsi, les performances moins bonnes de cette couche.

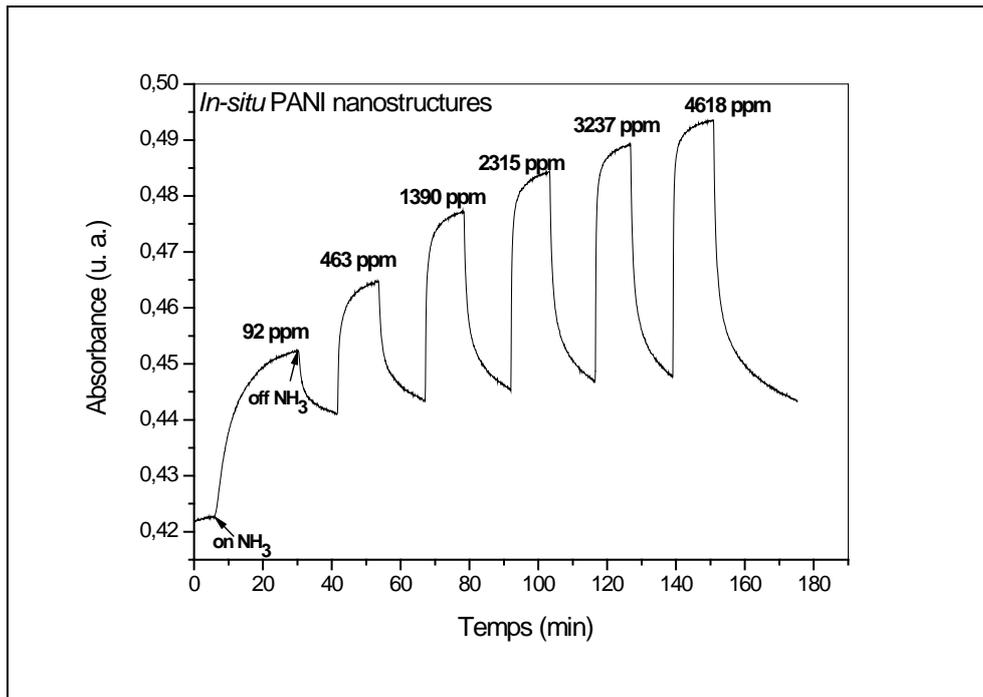
En outre, les nanostructures de PANI déposées *in-situ* présentent les meilleures performances (sensibilité et temps de réponse) à l'ammoniac par rapport au dépôt par *drop-coating*. Cela peut s'expliquer par la grande surface développée par la PANI déposée *in-situ* comme le montre la figure III. 5, ce qui favorise et facilite le contact avec les molécules de gaz. Le dépôt par *drop-coating* donne une couche peu uniforme (figure III. 6) due à un réseau de nanofibres hautement enchevêtré. Cependant, il est possible d'améliorer la sensibilité des couches déposées par *drop-coating* en effectuant plusieurs dépôts successifs. Le tableau III.2 rassemble leur sensibilité à une concentration de  $\text{NH}_3$  de 3237 ppm et les compare à celle de la couche déposée *in-situ*.

**Tableau III.2 :** Sensibilités des dépôts de PANI par *drop-coating* en fonction du nombre de couches et comparaison avec le dépôt *in-situ*.

Dépôt par drop-coating Nombre de couches	S <sub>3237 ppm</sub> (%)
1	9,64
2	11,80
3	13,52
Dépôt <i>in-situ</i>	16,78

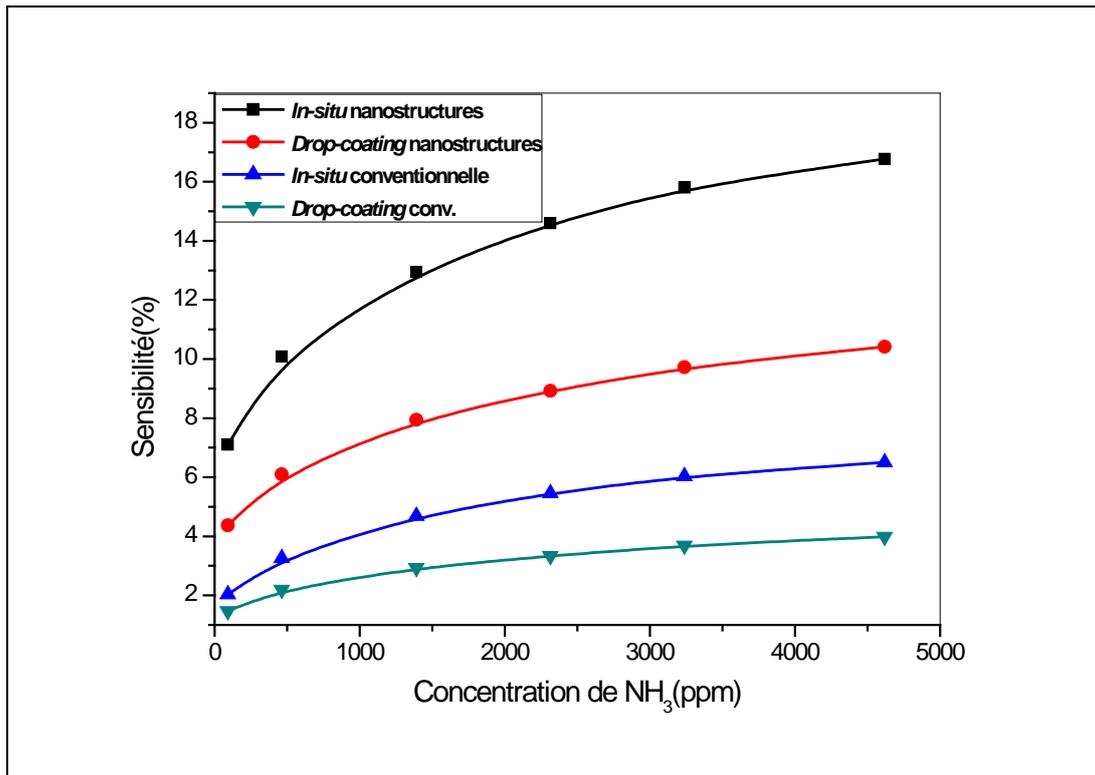
Nous remarquons que lorsque le nombre de couches augmente, la sensibilité augmente aussi jusqu'à la 3<sup>ème</sup> couche. A partir de la 3<sup>ème</sup> couche, le film se décolle et forme des zones d'agglomérats de nanofibres plus ou moins concentrées. De plus, bien que la sensibilité des nanofibres augmente par l'ajout de couches supplémentaires, elle reste toujours inférieure à celle obtenue par le procédé *in-situ*.

Les nanostructures déposées *in-situ* ont alors été exposées à différentes concentrations d'ammoniac (figure III.13).



**Figure III.13 :** Variation de l'absorbance en fonction du temps des nanoparticules de PANI déposées *in-situ* et soumises à différentes concentrations de NH<sub>3</sub> ( $r = 0,5$ ).

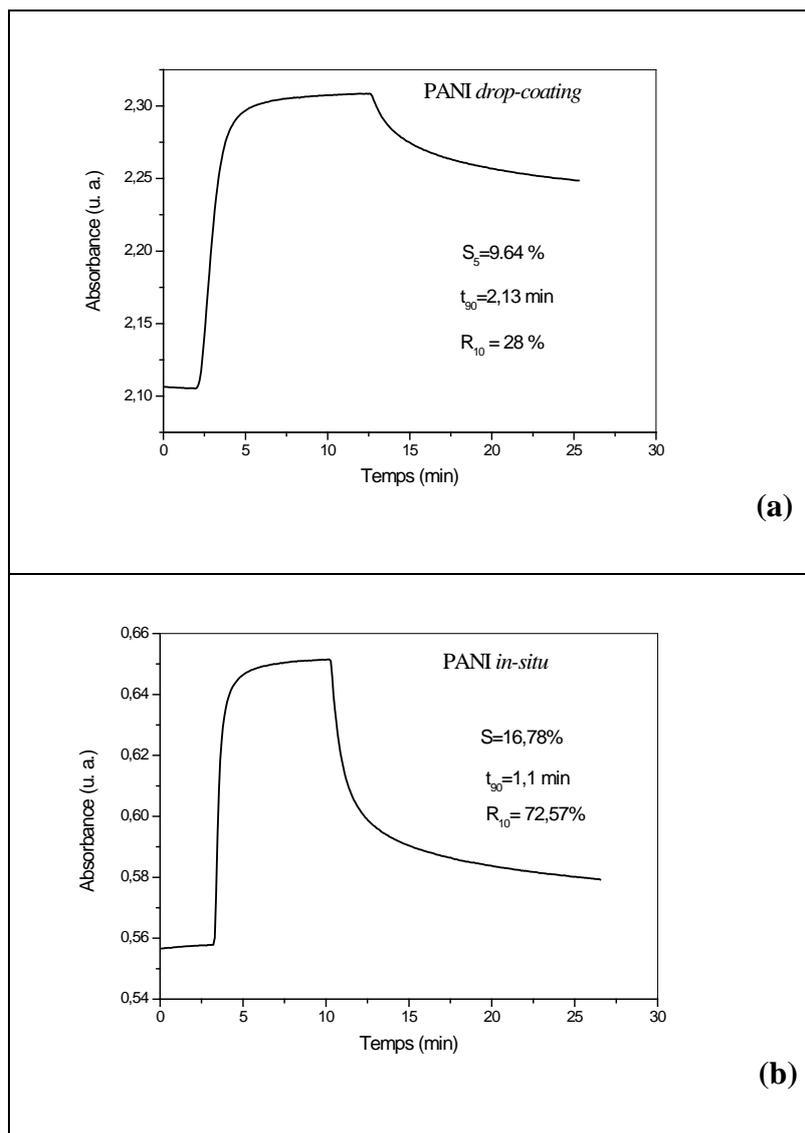
Cette figure montre que l'absorbance de la couche augmente avec l'augmentation de la concentration de NH<sub>3</sub>, en raison de l'interaction d'un plus grand nombre de polarons avec les molécules d'ammoniac. A partir de cette courbe, il est possible de représenter l'évolution de la sensibilité en fonction de la concentration en NH<sub>3</sub>. La figure III.14 montre une telle évolution pour les différentes couches.



**Figure III.14 :** Evolution de la sensibilité de la PANI en fonction de la concentration en  $\text{NH}_3$  et selon le procédé de dépôt utilisé.

Cette figure montre une augmentation de la sensibilité des couches avec la concentration en  $\text{NH}_3$  jusqu'à atteindre un plateau. Ce plateau correspond à la saturation des sites d'absorption de l'ammoniac (les polarons). De plus, cette figure confirme les résultats précédents, à savoir une meilleure sensibilité pour les nanostructures comparées à la PANI conventionnelle et parmi les nanostructures, une meilleure sensibilité pour celles déposées *in-situ*.

Finalement, la régénération, notée  $R_{10}$ , des nanostructures de PANI a été étudiée, elle correspond au taux de régénération des capteurs optiques après 10 minutes de coupures de flux d'ammoniac. Les résultats sont représentés dans la figure III.15.



**Figure III.15** : Performances des nanostructures de PANI exposées à 3237 ppm de NH<sub>3</sub> et déposées par les procédés : (a) *drop-coating* et (b) *in-situ*.

Afin de comparer les taux de régénération dans les deux procédés de dépôts, les nanostructures de PANI déposées *in-situ* et par *drop-coating* ont été exposés à une concentration de 3237 ppm de NH<sub>3</sub> jusqu'à leurs saturations. Après 10 minutes de désorption sous un flux d'azote, les nanostructures de PANI déposées *in-situ* présentent un taux de régénération de plus de 70%, et une sensibilité de plus de 16 % et un temps de réponse de 1 minute seulement, alors que pour la couche préparée par *drop-coating*, seulement 28% des molécules de gaz sont désorbées avec une sensibilité de plus de 9% et un temps de réponse de 2 minutes. Au vu de ces résultats, on peut alors conclure que les nanostructures déposées *in-situ* et appliquées comme capteur d'ammoniac présentent les meilleures performances au gaz à détecter.

Par ailleurs, la comparaison avec le tableau III.1 montre que le temps de réponse diminue lorsque la concentration de  $\text{NH}_3$  augmente. En effet, il est d'environ 14 min pour une concentration de 92 ppm et de l'ordre de 1 min à 3237 ppm.

Il est cependant possible d'améliorer la cinétique de régénération des couches de PANI soit par chauffage des couches [10], soit par exposition de la couche, à nouveau, aux agents dopants tels que l'acide chlorhydrique, à température ambiante [11].

#### II. 3. Etalonnages des capteurs optiques :

L'étalonnage d'un capteur est un paramètre important du point de vue de l'application. Pour les capteurs à transduction électrique, le changement de la résistance de la polyaniline est contrôlé par la diffusion des molécules d'ammoniac dans la couche mince de PANI. La résistance  $R$  de la couche en fonction de la concentration d'ammoniac est donnée par la relation suivante [10, 11] :

$$R = R_0 \exp [(\alpha N)^\gamma ] \quad (\text{III. 1})$$

Avec,  $R_0$  la résistance initiale,  $N$  la concentration d'ammoniac et  $\alpha$ ,  $\gamma$  des constantes. Nous supposant que la variation d'absorbance est elle-aussi contrôlée par le processus de diffusion. La relation entre l'absorbance et la concentration d'ammoniac s'exprime donc par la relation suivante [11] :

$$A = A_0 \exp [(\alpha N)^\gamma ] \quad (\text{III. 2})$$

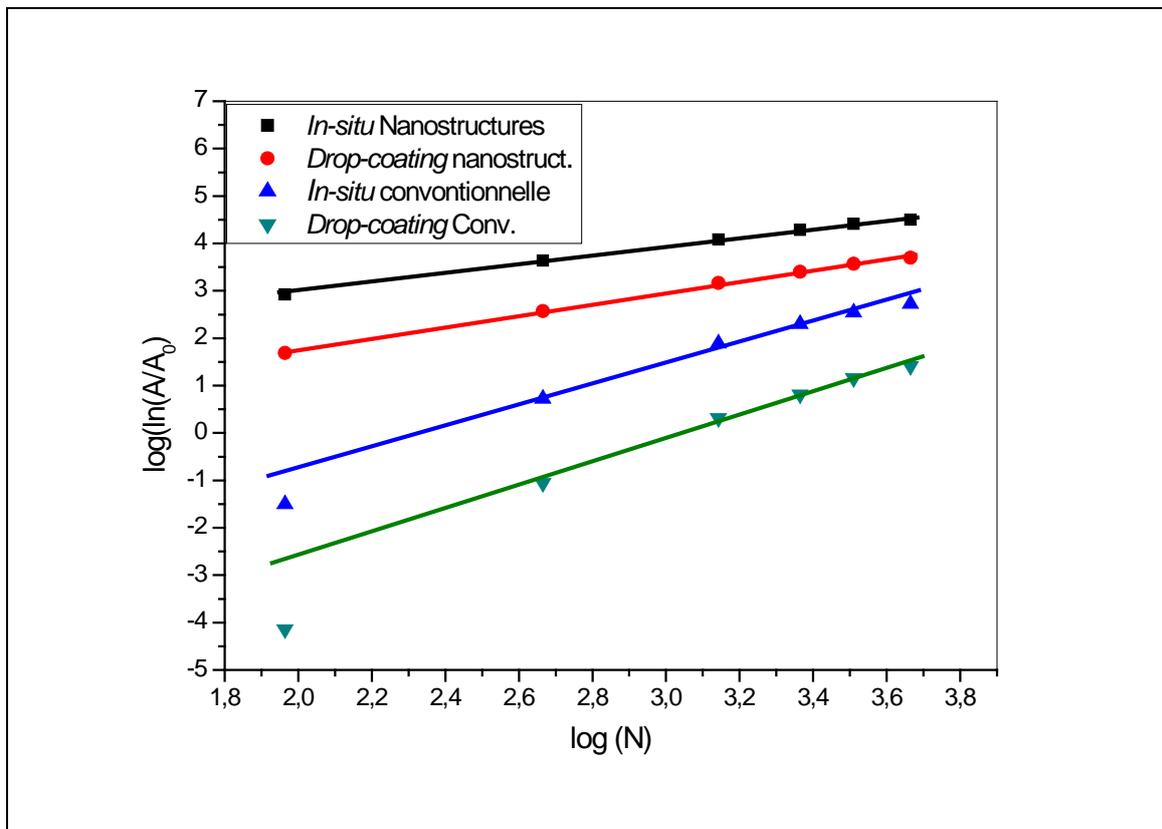
Avec,  $A_0$  l'absorbance initiale en absence de gaz et  $A$  l'absorbance de la polyaniline à une concentration donnée  $N$ . Cette relation montre un comportement non linéaire de la variation de l'absorbance avec la concentration d'ammoniac, résultat déjà observé pour des capteurs à base de la polyaniline [11,12].

### Chapitre III : Etude des nanostructures de polyaniline

A partir de l'équation (III.2), on peut montrer que la grandeur  $\log (\ln (A/A_0))$  est proportionnelle à  $\log N$  selon la relation suivante :

$$\log (\ln (A/A_0)) = \gamma \log N + \gamma \log \alpha \quad (\text{III. 3})$$

A partir de la figure III.14, nous pouvons donc tracer les courbes d'étalonnage définies par l'équation III.3, des différents capteurs optiques à base de PANI conventionnelle et de nanostructures de PANI. Elles sont représentées dans la figure III.15.



**Figure III.15 :** Courbes d'étalonnage des capteurs optiques à base de PANI conventionnelle et nanostructures de PANI

Nous remarquons que la PANI conventionnelle montre une linéarité de la réponse optique sur l'intervalle 463 – 4618 ppm, avec un coefficient de corrélation linéaire de 0.995, et ce quelque soit le procédé de dépôt. Cependant, le point 92 ppm se situe hors de cette courbe, ce qui peut être due à la morphologie irrégulière de la PANI conventionnelle, qui ralentit le processus d'adsorption des molécules d'ammoniac aux faibles concentrations. La

### Chapitre III : Etude des nanostructures de polyaniline

---

PANI conventionnelle ne peut donc pas être utilisée comme capteurs d'ammoniac pour des concentrations inférieures à 463 ppm. Tandis que, la réponse optique des nanostructures de PANI, élaborée par les procédés *in-situ* et par *drop-coating*, est linéaire sur tout l'intervalle de concentration étudié (92-4618 ppm), avec un coefficient de linéarité de 0.998. Ces résultats montrent la validité du modèle théorique décrit par l'équation (III.2). L'adsorption de l'ammoniac sur les nanostructures de PANI est donc contrôlée par un processus de diffusion.

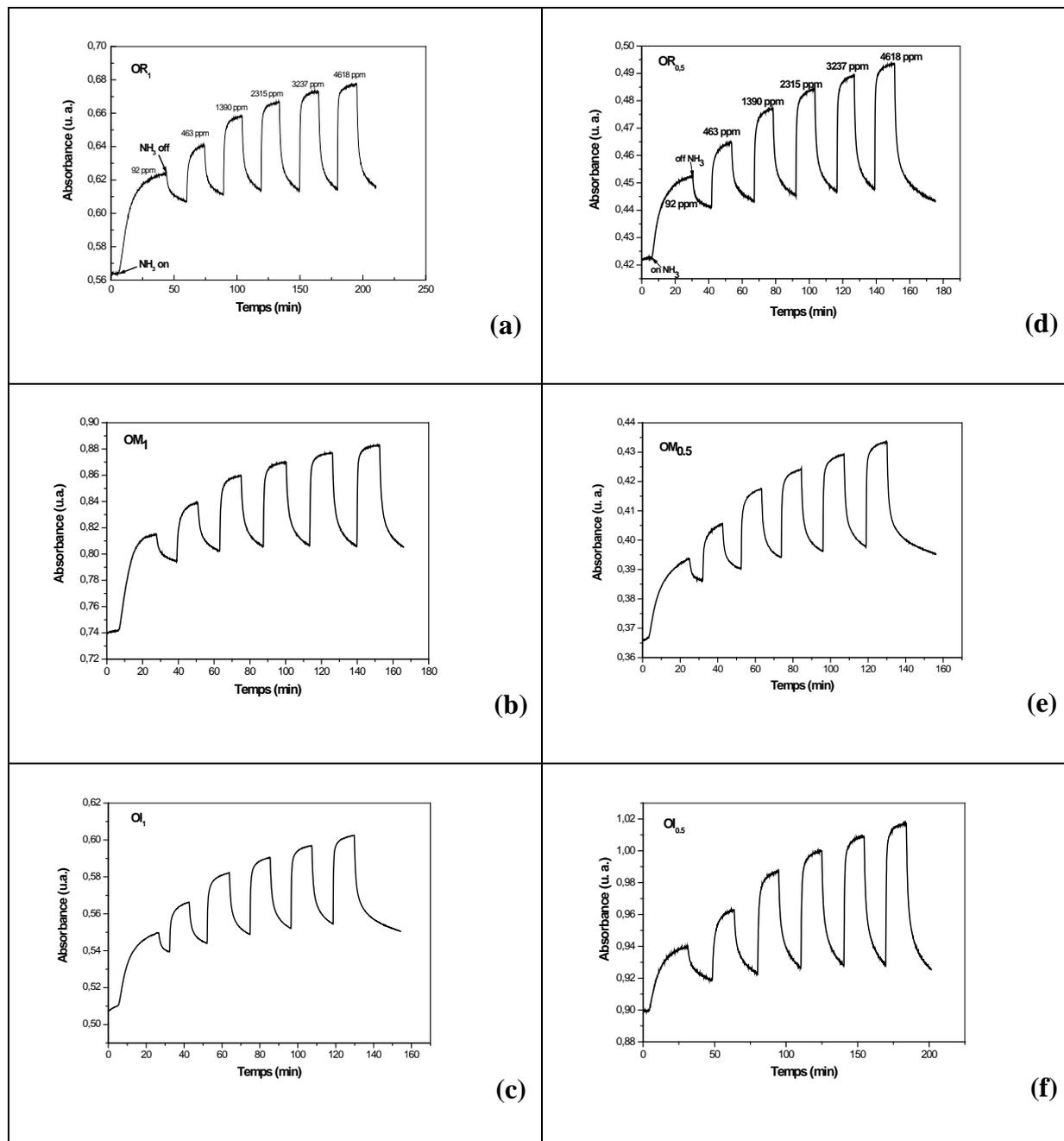
D'autre part, la limite de détection, correspondant à l'intersection de ces courbes avec l'axe des concentrations ( $\log N$ ), est de l'ordre de 64,56 ppm pour les nanostructures de PANI élaborées par *drop-coating*, et de l'ordre de 50.56 ppm pour les nanostructures de PANI préparées par le procédé *in-situ*. Cette dernière concentration est presque égale à la valeur limite d'exposition (VLE) autorisée qui est de 50 ppm [13].

A partir de tous ces résultats, le capteur optique à base de nanostructures de PANI déposée *in-situ*, qui donne les meilleures performances (sensibilité, temps de réponse et de régénération et limite de détection), est favorable à la détection de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ). Ce procédé de dépôt a été donc choisi dans l'élaboration des nanostructures de PANI dans la suite de ce travail.

Nous avons étudié l'influence des différentes méthodes de synthèse (OI, OR et OM) ainsi que des différentes conditions de polymérisation telles que le rapport molaire de l'oxydant au monomère et l'agent de dopage.

### II. 4. Influence de la méthode de synthèse et du rapport molaire oxydant/monomère

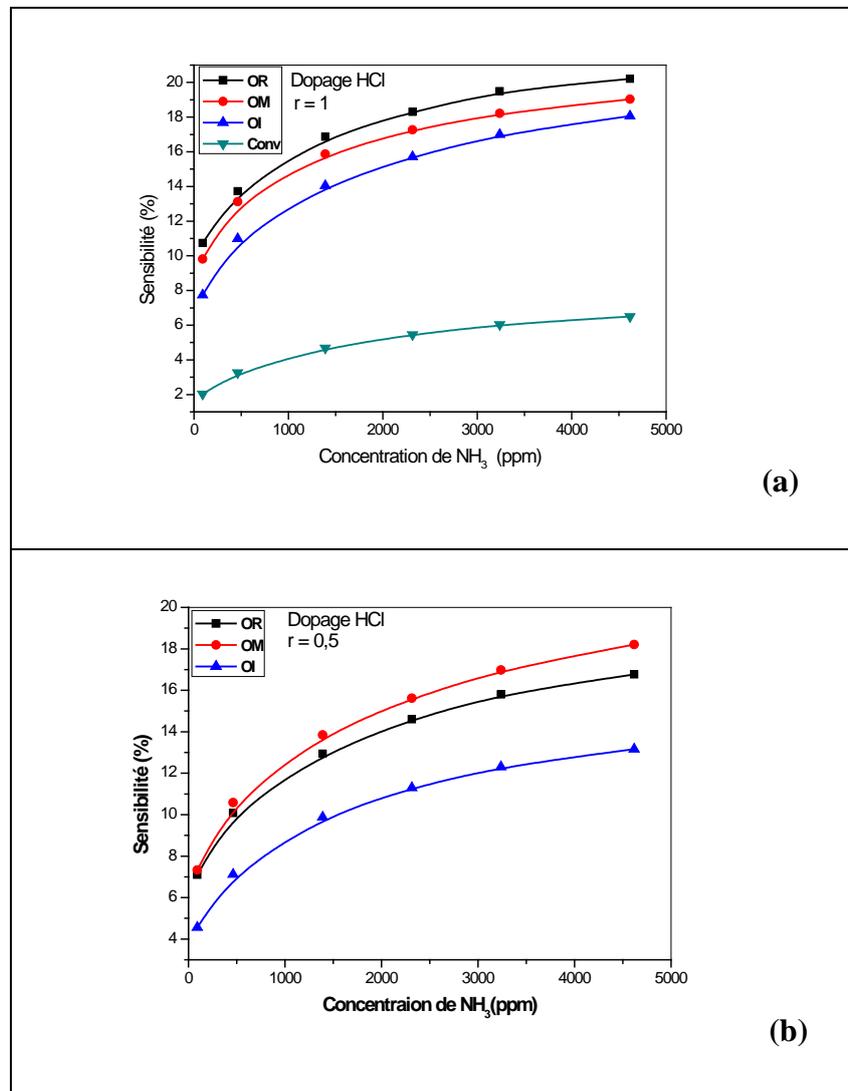
La figure III.16 indique un comportement optique commun quels que soient la méthode de synthèse ou le rapport molaire utilisés.



**Figure III.16 :** Variations des absorbances, en fonction du temps, des différentes couches préparées avec les trois méthodes de synthèse (OR, OM et OI) et deux rapports molaires (0.5 et 1) exposées à différentes concentrations d'ammoniac : (a)  $OR_1$ , (b)  $OM_1$ , (c)  $OI_1$ , (d)  $OR_{0.5}$ , (e)  $OM_{0.5}$  et (f)  $OI_{0.5}$ .

### Chapitre III : Etude des nanostructures de polyaniline

Les sensibilités des nanostructures élaborées par OR, OM ou OI en utilisant deux rapports molaires oxydant/monomère ( $r = 0,5$  ou  $1$ ) sont présentées dans la figure III.17. Les performances de ces nanostructures sont comparées à celles de la polyaniline conventionnelle.



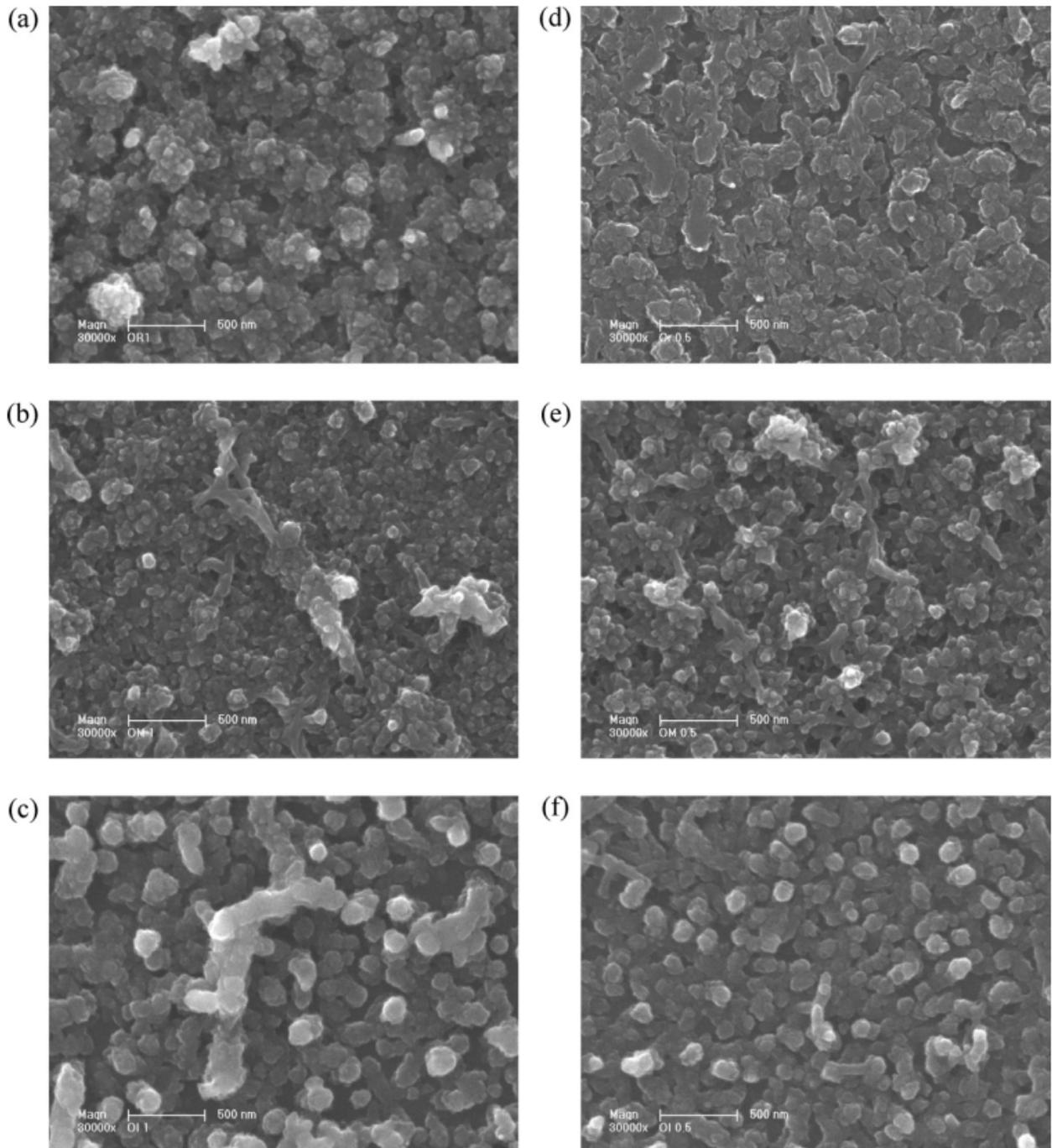
**Figure III.17 :** Sensibilités optiques des différentes couches préparées par les méthodes OR, OM et OI avec les deux rapports molaires ( $r=0,5$  et  $1$ ) et celle de la PANI conventionnelle.

En premier lieu, la sensibilité à l'ammoniac est améliorée avec les nanostructures par rapport à la polyaniline conventionnelle quels que soient le procédé de synthèse et le rapport molaire. En outre, les sensibilités des nanostructures élaborées par les procédés d'oxydation rapide (OR) ou ménagée (OM) sont plus élevées que celles obtenues avec la polymérisation interfaciale (OI), et ce, indépendamment du rapport molaire (voir aussi tableau 3). Enfin, pour

### Chapitre III : Etude des nanostructures de polyaniline

les trois méthodes de synthèse, lorsque le rapport molaire oxydant/monomère est égal à 1 ( $r = 1$ ), la sensibilité à l'ammoniac est améliorée par rapport à  $r = 0,5$ .

Pour expliquer ce comportement, les nanostructures de PANI ainsi préparées ont été analysées par MEB (figure III.18).



**Figure III.18 :** Images MEB des couches préparées par les méthodes OR, OM et OI avec les rapports molaires :  $r = 0,5$  et  $r = 1$ . (a) OR<sub>1</sub>, (b) OM<sub>1</sub>, (c) OI<sub>1</sub>, (d) OR<sub>0,5</sub>, (e) OM<sub>0,5</sub> et (f) OI<sub>0,5</sub>.

### Chapitre III : Etude des nanostructures de polyaniline

Les couches minces déposées *in-situ* et élaborées par les méthodes OR ou OM montrent deux niveaux de topographie : d'une part, une structure granulaire avec des dimensions d'environ 200-300 nm, et sur ces grains (nanoparticules), une surface divisée. Leur forme et leur taille dépendent de la méthode de synthèse ainsi que du rapport molaire oxydant/monomère. Lorsque  $r = 1$ , la méthode OR mène à la structure la plus divisée, et par conséquent, à l'augmentation de la surface en contact avec les molécules de gaz, ce qui explique sa grande sensibilité. Lorsque  $r = 0,5$ , la technique OM semble donner des nanostructures avec la plus grande surface en contact avec les molécules de gaz, ce qui explique sa sensibilité importante. En ce qui concerne la méthode OI, des diamètres des nanoparticules plus petits sont obtenus, variant entre environ 200 nm pour  $r = 1$  et 150 nm pour  $r = 0,5$ . Leur surface semble être plus lisse, ce qui explique leur faible sensibilité à l'ammoniac. De même, les épaisseurs de ces couches sont de l'ordre de 500 à 600 nm pour  $r = 1$  et d'environ 350 à 450 nm pour  $r = 0.5$ .

Les temps de réponse et les taux de régénération après 10 min d'exposition à l'azote sont présentés dans le tableau 3. On remarque que, plus la sensibilité est grande, plus la réponse et la régénération sont lentes. En outre, le processus d'absorption de l'ammoniac semble être plus rapide que le phénomène de désorption.

**Tableau III. 3 :** Sensibilités ( $S_{92\text{ppm}}$ ), temps de réponse ( $t_{0,9}$ ) et le taux de régénération après 10 minutes ( $R_{10}$ ) des nanostructures de PANI dopée avec l'HCl à 92 ppm de  $\text{NH}_3$ .

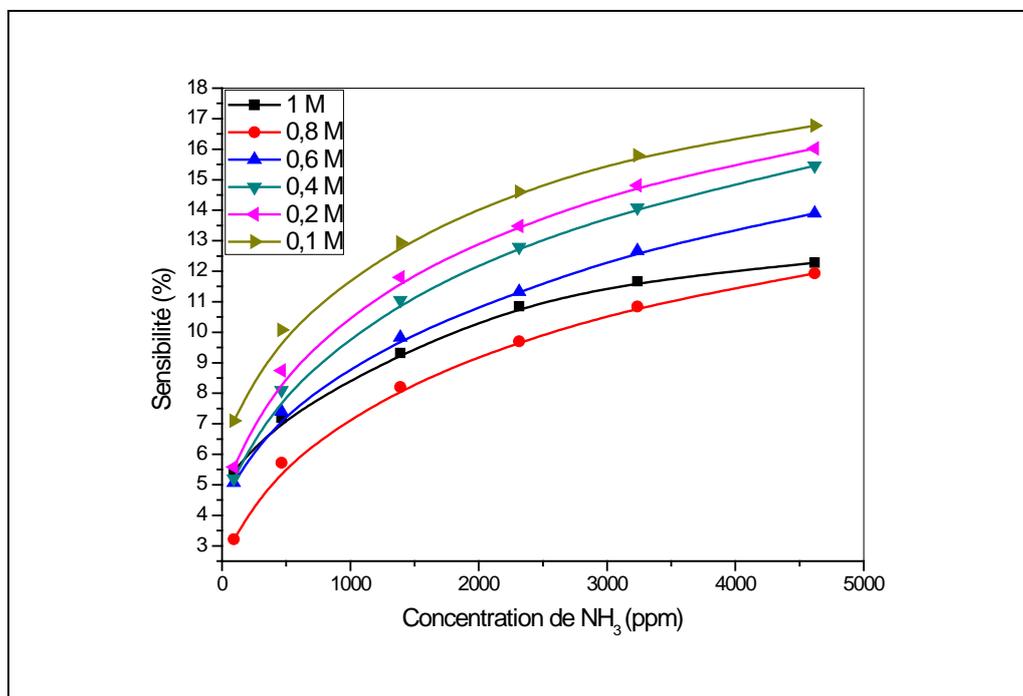
Méthode de synthèse	$S_{92\text{ppm}}$ (%)	$t_{0,9}$ (min)	$R_{10}$ (%)
OR ( $r = 1$ )	10.7	19.9	23.8
OM ( $r = 1$ )	9.8	17.8	29.6
OI ( $r = 1$ )	7.7	13.1	33.7
OR ( $r = 0.5$ )	7.1	13.8	36.4

Enfin, tous ces capteurs à base de nanostructures de PANI déposées *in-situ* possèdent une limite de détection inférieure à 92 ppm. Cette concentration est la limite technique imposée par notre système de dilution d'ammoniac.

La méthode de synthèse par oxydation rapide (OR) est retenue pour la suite de cette étude en raison de la grande sensibilité des nanostructures élaborées par cette méthode.

### II. 5. Influence de la concentration molaire de l'aniline

Des couches minces de nanostructures de PANI déposées par le procédé *in-situ* et préparées par la méthode OR à différentes concentrations molaires d'aniline allant de 1 à 0,1 M, ont été testées comme couches sensibles à l'ammoniac. La figure III.19 représente la variation de la sensibilité optique des couches ainsi préparées et exposées à différentes concentrations d'ammoniac.

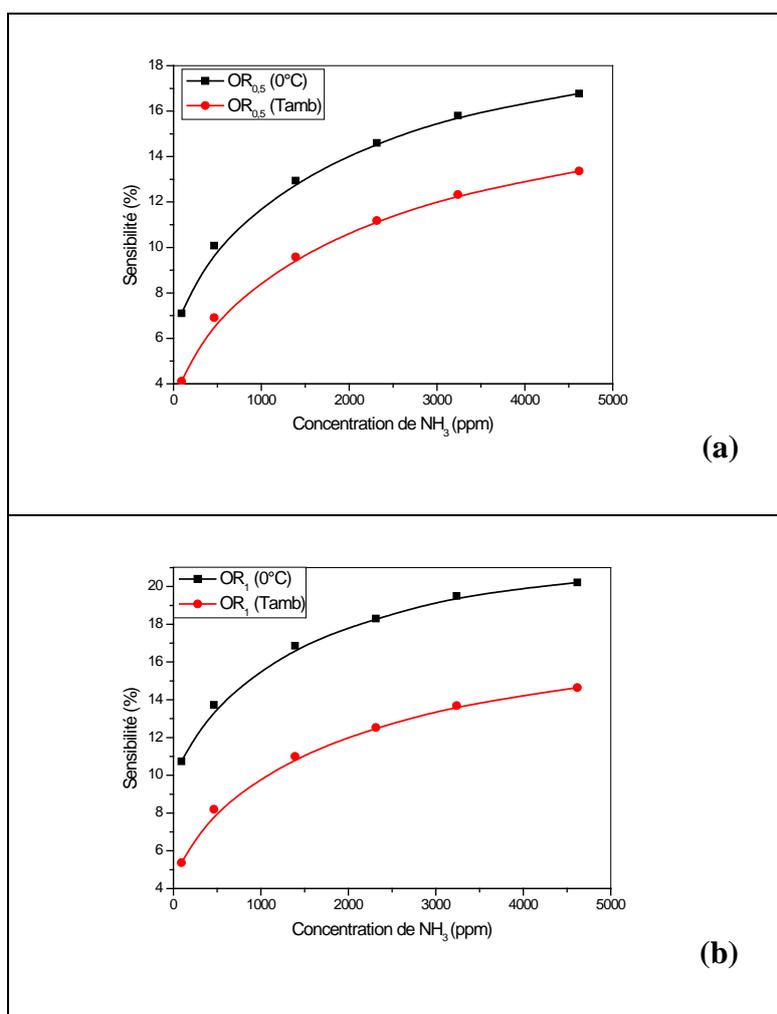


**Figure III.19** : Sensibilités des nanostructures de PANI préparées à différentes concentrations molaires d'aniline

La sensibilité des nanostructures de PANI augmente avec la diminution de la concentration molaire en monomère. Ceci peut s'expliquer par la surface spécifique élevée développée par la structure en choux-fleurs obtenue aux faibles concentrations molaires d'aniline, comme déjà mentionné sur les images MEB (figure III.5).

### II. 6. Influence de la température de synthèse

En vue d'étudier l'influence de la température de synthèse sur la sensibilité optique à l'ammoniac, des couches minces de PANI ont été synthétisées à deux températures différentes : ambiante et (0-5°C) avec les deux rapports molaires (0,5 et 1). Les sensibilités mesurées sont représentées sur la figure III.20.



**Figure III.20** : Sensibilités des couches minces de PANI préparées à 0°C et à température ambiante avec les deux rapports molaires : (a) r=0.5 et (b) r=1.

Nous remarquons que les meilleures sensibilités sont obtenues à faible température de synthèse. Il a été reporté dans la littérature que les basses températures peuvent avoir des effets sur la masse moléculaire et sur la conductivité électrique du produit final, en même temps, les réactions secondaires sont limitées [1,14-16].

### **Chapitre III : Etude des nanostructures de polyaniline**

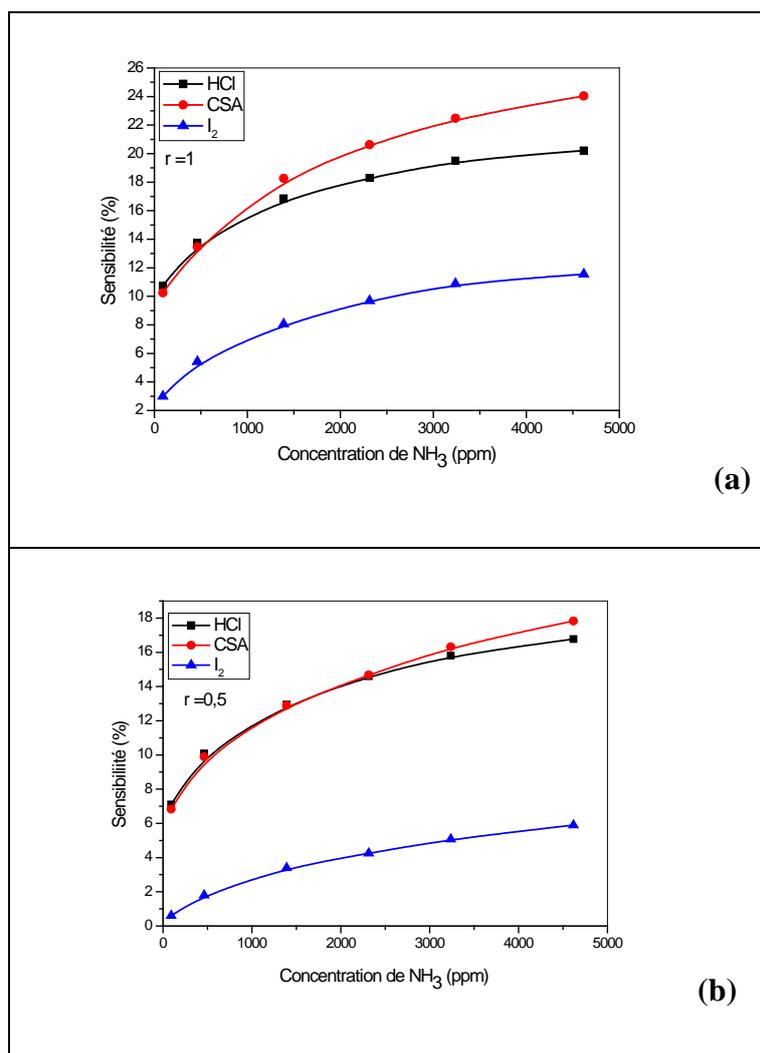
---

A température ambiante [14,15], la polyaniline a une masse moléculaire faible et comporte de nombreux défauts structuraux dus à des couplages en ortho entraînant une polyaniline branchée. Cependant, entre 0 et 5°C [16], le domaine de températures le plus largement utilisé, la polyaniline obtenue possède une masse moléculaire comprise entre 30 000 et 60 000 g.mol<sup>-1</sup> (mesurée par chromatographie d'exclusion stérique, SEC).

En même temps, il a été remarqué [1] qu'en diminuant la température de synthèse de la PANI à 0-2°C, la conductivité électrique augmente. Ceci peut s'expliquer par le fait que, plus la température de synthèse est faible, plus les chaînes de polymères sont linéaires menant à la distribution uniforme des sites polaroniques (sites d'absorption de gaz) le long de la chaîne polymère, conduisant à des sensibilités importantes.

#### **II. 7. Influence de l'agent dopant**

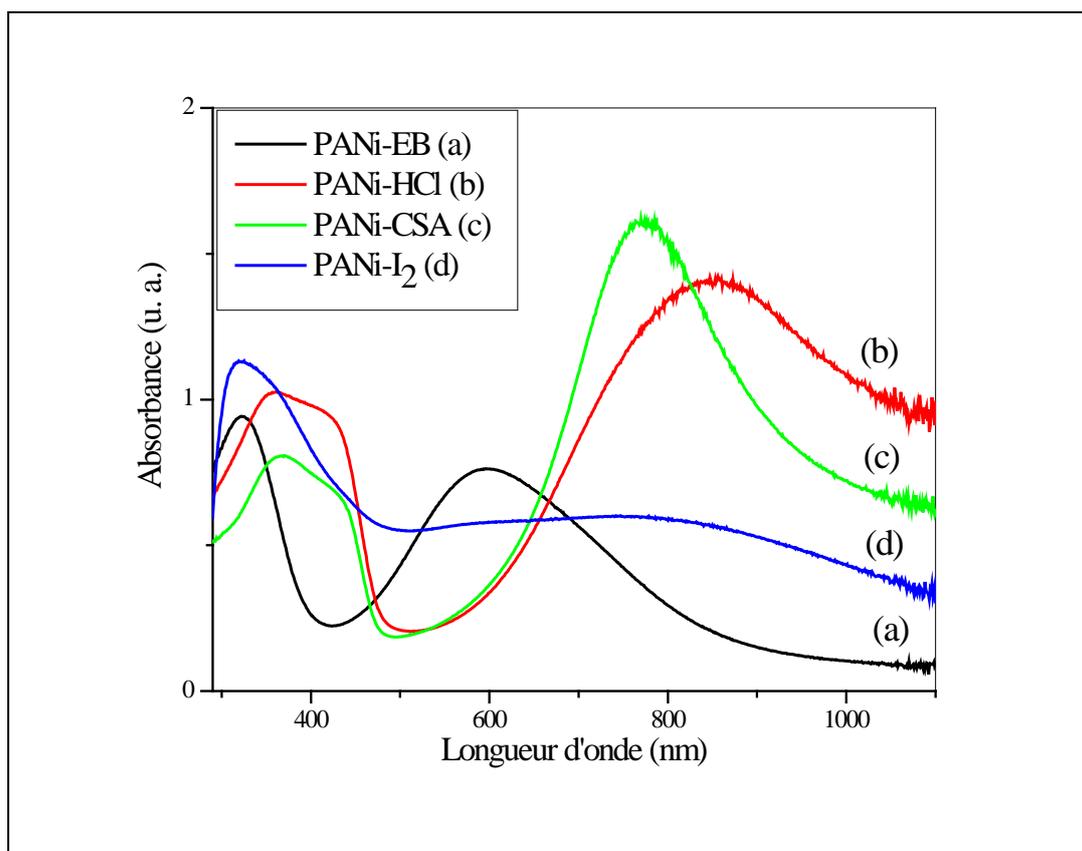
Dans ce travail, trois agents dopants sont utilisés : l'acide chlorhydrique (HCl) 1M, l'acide camphre sulfonique (CSA) 1M et l'iode (I<sub>2</sub>).



**Figure III.21 :** Variation des sensibilités en fonction de la concentration d'ammoniac en utilisant différents agents de dopage avec les deux rapports molaires : (a)  $r = 1$ , (b)  $r = 0.5$ .

La figure III.21 montre que le dopage acide par le CSA conduit à des nanostructures très sensibles, en particulier, lorsque  $r = 1$ , alors que le dopage oxydant par l'iode I<sub>2</sub> conduit à des couches très peu sensibles. Ceci peut être expliqué, d'une part, par le fait que le dopage à l'iode est réalisé d'une manière *ex-situ* par l'exposition des couches de PANI à des vapeurs d'iode, alors que le dopage acide avec l'HCl ou le CSA, le dopage étant réalisé simultanément au cours de la synthèse des nanostructures de PANI.

D'autre part, pour expliquer ce résultat, les nanostructures de PANI dopées et non dopée ont été analysées par spectroscopie UV-visible (figure III.22).



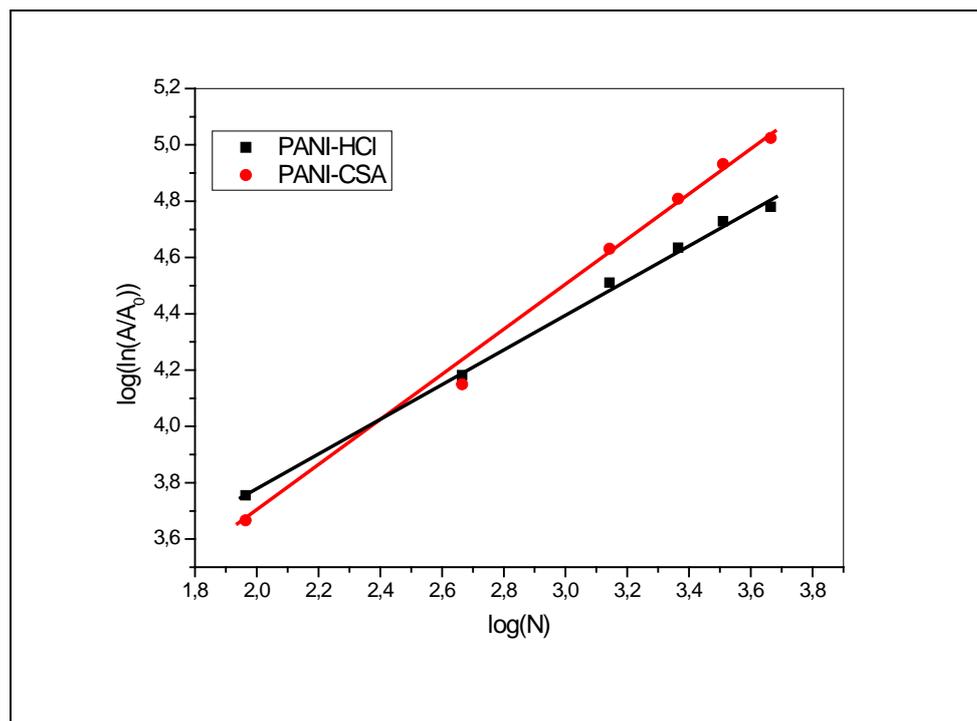
**Figure III.22 :** Spectres UV-visible des nanostructures de PANI non dopée et dopées avec HCl, CSA et I<sub>2</sub>.

La PANI non dopée (éméraldine base ou PANI-EB) montre deux bandes d'absorption à 320 nm et 600 nm attribuées respectivement à la transition  $\pi-\pi^*$  des cycles benzéniques et à un transfert de charge entre les cycles quinoïdes et benzénoïdes [17-21]. Dans le cas du dopage avec HCl ou CSA, la transition  $\pi-\pi^*$  est déplacée à 360 nm, la bande d'absorption à 600 nm disparaît et deux nouvelles bandes apparaissent à environ 420 nm et 775 nm pour le dopage CSA ou 850 nm pour dopage HCl. Ces nouvelles bandes sont attribuées aux transitions des polarons [17,19-21]. La bande de transition  $\pi-\pi^*$  à 360 nm ainsi que la bande de transition polaron- $\pi^*$  à 420 nm se chevauchent pour former une bande commune unique indiquant un haut niveau de dopage [21]. Le dopage conduit à la création de polarons ou cations-radicaux qui constituent les sites d'absorption du gaz. Par conséquent, ce niveau élevé de dopage explique la grande sensibilité des nanostructures de PANI dopée par l'acide. Dans le cas du dopage à l'iode, trois bandes apparaissent : la transition  $\pi-\pi^*$  à 320 nm, un épaulement à 355 nm attribué à la transition polaron- $\pi^*$  et une large bande formée par la

superposition de deux bandes : à 600 nm attribuée aux transitions excitoniques des quinoïdes, et à 800 nm correspondant à la transition  $\pi$ -polaron. La présence de ces deux dernières bandes d'absorption indique la co-existence de zones dopées et non dopées dans la PANI dopée, suite à un faible niveau de dopage, ce qui explique sa faible sensibilité à l'ammoniac. Ce résultat est en accord avec une étude de Gizdavic-Nikolaidis et al. [22], qui ont étudié l'effet du dopage de la PANI-EB avec l'iode. Ils ont constaté que la structure électronique de la PANI dopée à l'iode est proche de la forme EB, plutôt que de la forme pernigraniline proposée par Stejskal et al. [23] qui ont étudié la réaction de la PANI-EB avec l'iode dans une suspension d'éthanol-eau. En effet, selon Gizdavic-Nikolaidis et al. [22], une petite augmentation du nombre d'unités quinoïdes a été observée, indiquant l'augmentation du degré d'oxydation. En outre, ils ont constaté une augmentation de la conductivité électrique due à l'augmentation du nombre de polarons indiquant la protonation de certaines unités oxydées. Par conséquent, le mécanisme proposé se déroule en deux étapes. La première consiste en l'oxydation de certaines unités benzéniques diamine par l'iode conduisant à la formation de l'acide iodhydrique (HI) en tant que sous-produit. La deuxième étape consiste en la protonation des unités quinoïdes diimine par le sous-produit acide HI, avec l'incorporation des anions  $I_3^-$  comme contre-ions. Cette deuxième étape se produit pour seulement quelques unités quinoïdes, en raison de la faible quantité de HI formé au cours de la première étape.

#### II. 8. Etalonnage du capteur optique

La figure III.23 montre les courbes d'étalonnage obtenues à partir de l'équation III.3 pour les nanostructures de PANI déposées *in-situ* et dopées avec HCl ou CSA, qui présentent les meilleures sensibilités.

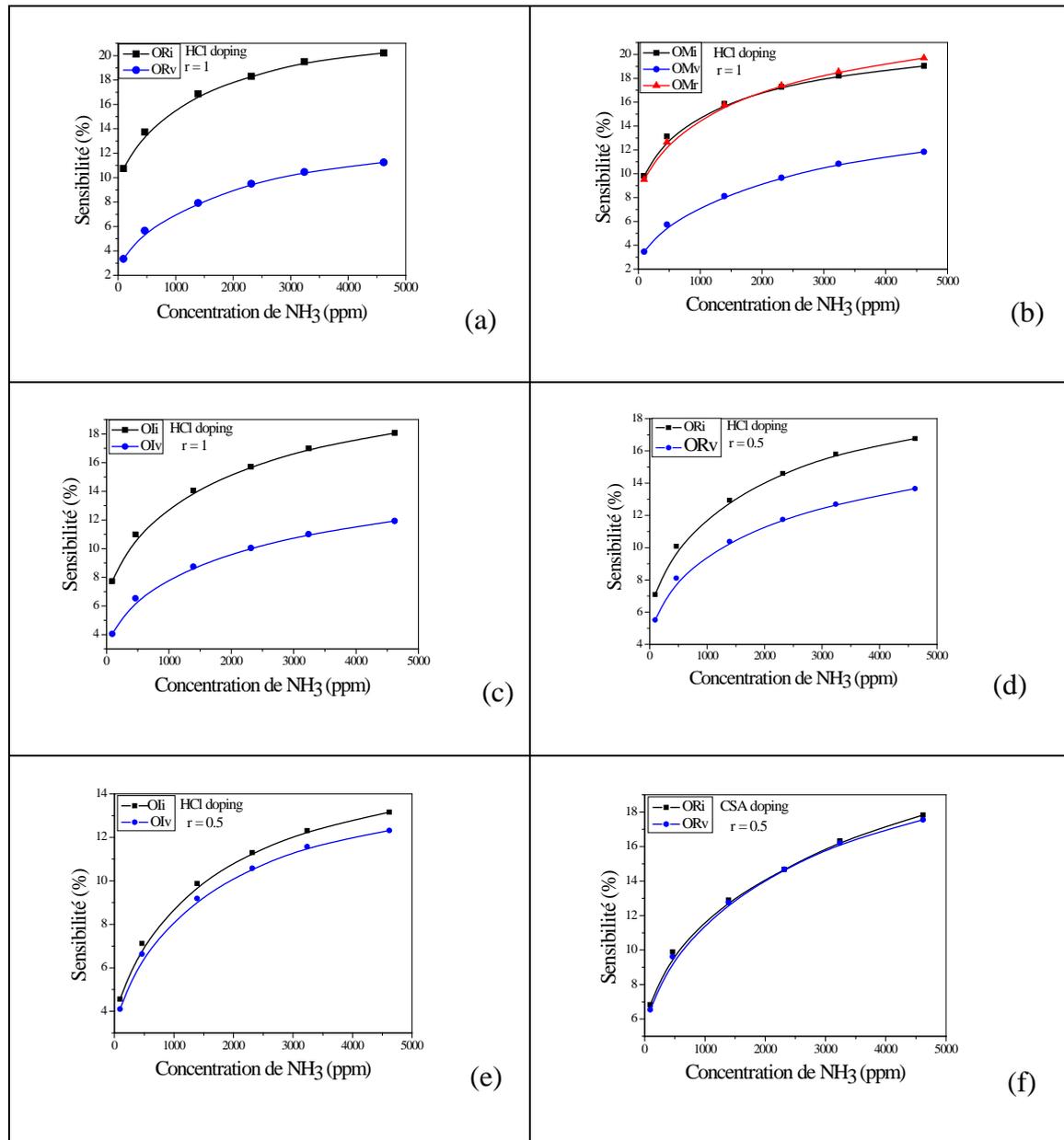


**Figure III.23 :** Courbes d'étalonnage des capteurs optiques à base des nanostructures de PANI dopées avec HCl et CSA. (OR,  $r = 1$ )

Cette figure montre une linéarité de la réponse optique des capteurs PANI-HCl et PANI-CSA sur tout l'intervalle de concentrations étudiées, avec un coefficient de corrélation linéaire égale à 0,999. La validité du modèle théorique, décrit par l'équation III.2, est donc observée également pour les différents rapports molaires oxydant/monomère ainsi qu'aux dopants utilisés (HCl, CSA). L'adsorption de l'ammoniac sur ces nanostructures de PANI est contrôlée aussi par le processus de diffusion.

#### II. 9. Etude du vieillissement des nanostructures de PANI déposées *in-situ*

Afin d'étudier la stabilité environnementale des nanostructures de PANI dopées à l'acide, les capteurs ont été exposés une première fois à différentes concentrations d'ammoniac ("couche initiale") et puis, une deuxième fois 8 mois plus tard ("couche vieillie"), les couches ayant été stockées dans des conditions ambiantes (Fig. III.24).



**Figure III.24 :** Variation des sensibilités des différentes couches de nanostructures de PANI après 8 mois : (a)  $\text{OR}_1$ , (b)  $\text{OM}_1$ , (c)  $\text{OI}_1$ , (d)  $\text{OR}_{0.5}$ , (e)  $\text{OI}_{0.5}$  pour les couches dopées avec l'HCl et (f)  $\text{OR}_{0.5}$  dopée avec le CSA. (*i* = couche initiale, *v* = couche vieillie, *r* = couche régénérée)

La figure III.24 montre une diminution de la sensibilité au bout de 8 mois de stockage dans des conditions ambiantes. Cette diminution est d'autant plus importante que la sensibilité initiale est élevée. Ainsi, les couches élaborées avec le rapport molaire oxydant/monomère  $r = 1$  vieillissent plus rapidement que celles synthétisées à  $r = 0,5$ . Par exemple, pour OR, la diminution de la sensibilité est d'environ 44% lorsque  $r = 1$ , et 18% pour  $r = 0,5$ . De plus, les

### Chapitre III : Etude des nanostructures de polyaniline

---

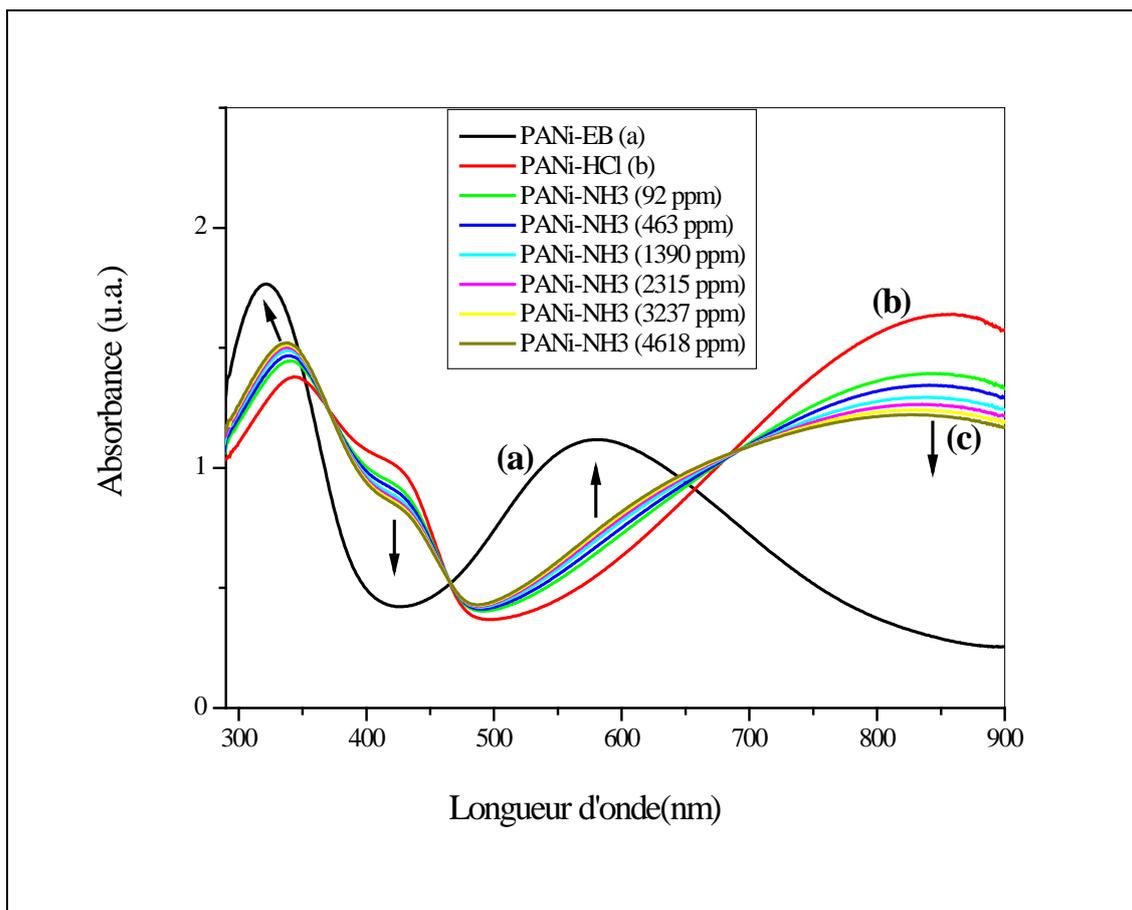
couches synthétisées par la méthode OR vieillissent aussi plus rapidement que celles élaborées par oxydation interfaciale (OI), la diminution de la sensibilité étant d'environ 34% pour cette dernière méthode à  $r = 1$ .

Le processus de vieillissement peut être attribué à la présence de molécules de  $\text{NH}_3$  piégées dans les couches minces de PANI et qui ne sont pas totalement désorbées pendant le processus de régénération. Ces molécules participent à l'accumulation de résidus d'ammonium dans la couche sensible selon la réaction suivante :  $\text{PANI-H}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{PANI} + \text{NH}_4^+$ . Une autre explication est que le vieillissement est dû à un processus de dédopage selon la réaction :  $\text{PANI-H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{PANI} + \text{HCl}$ . Une partie des molécules de HCl se volatilise à partir de la surface de la couche et conduit à une diminution du niveau de dopage par déprotonation de la PANI [24]. Le re-dopage de ces couches, après vieillissement, en les plongeant à nouveau dans une solution de HCl (1 M) pendant 10 min permet aux couches de retrouver leur sensibilité initiale comme indiqué dans la figure III.24(b).

Dans le cas du dopage avec le CSA, le vieillissement est très faible. Par exemple, la diminution de la sensibilité est d'environ 1,6% pour la méthode OR et  $r=0,5$  (fig. III.24(f)). Cela peut s'expliquer par le poids moléculaire élevé des molécules de CSA qui ne sont pas volatiles à la température ambiante.

### II.10. Mécanisme d'interaction des molécules d'ammoniac avec les nanostructures de PANI

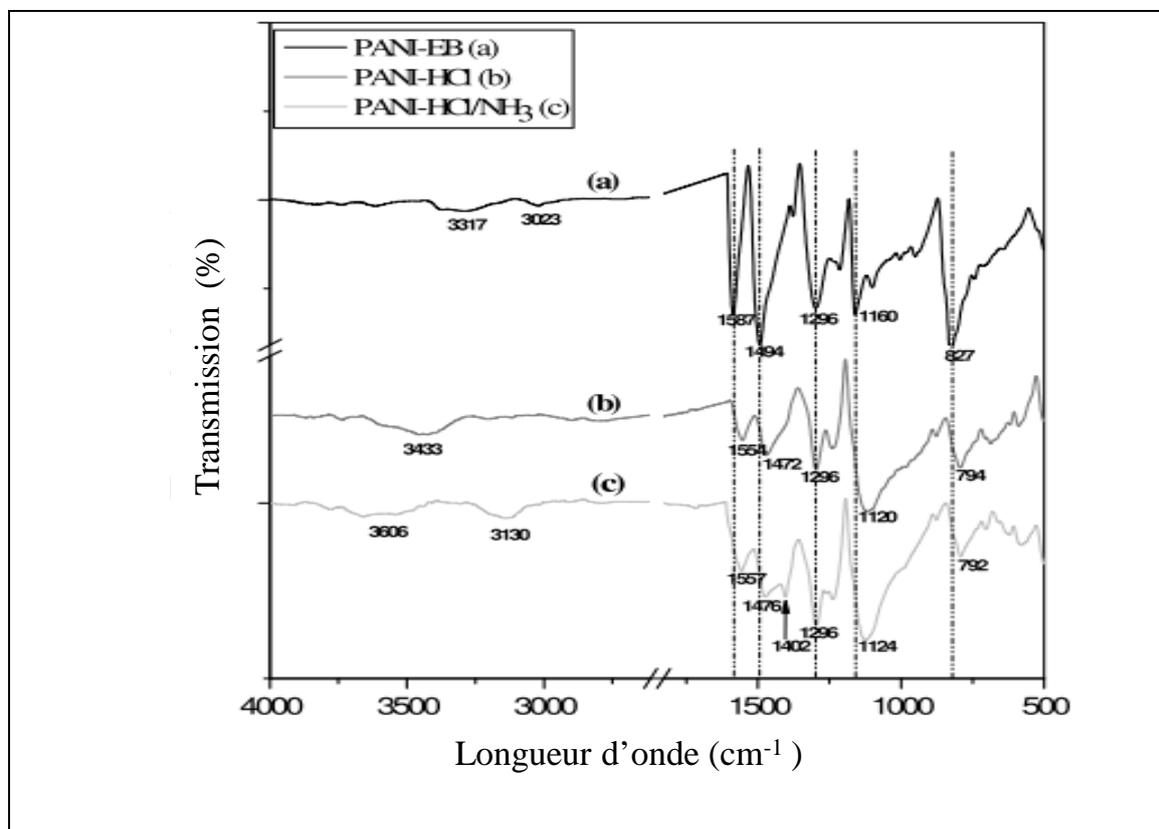
Pour illustrer le mécanisme d'interaction entre les molécules de  $\text{NH}_3$  et les nanostructures de PANI, les couches ont été analysées par spectroscopies UV-vis (Fig. III.25) et FTIR (Fig. III.26) avant et après avoir été exposées à différentes concentrations d'ammoniac.



**Figure III.25 :** Spectres UV-vis de (a) PANI-EB (non dopée) et PANI dopée HCl (PANI-HCl) : (b) avant et (c) après avoir été exposés à différentes concentrations d'ammoniac.

La figure III.25 montre le déplacement progressif de la transition  $\pi\text{-}\pi^*$ , initialement à environ 350 nm (courbe b) vers les plus petites longueurs d'ondes avec une augmentation de son intensité lorsque l'on augmente la concentration en ammoniac (courbes c). En outre, les bandes associées aux polarons à environ 420 nm et 860 nm ont tendance à disparaître lorsque la concentration d'ammoniac augmente. De plus, une nouvelle bande à environ 580 nm apparaît peu à peu, correspondant aux transitions des cycles quinoïdes aux cycles

benzéniques. Tous ces changements d'intensité et de déplacement indiquent le dédopage progressif de la PANI qui passe de la forme sel d'éméraldine à la forme éméraldine base.



**Figure III.26 :** Les spectres FTIR de (a) PANI non dopé et PANI dopée HCl (PANI-HCl) : (b) avant et (c) après avoir été exposés à 4618 ppm d'ammoniac pendant 10 min.

La figure III.26 présente les spectres FTIR de nanostructures de PANI avant et après avoir été exposées à différentes concentrations d'ammoniac. L'affectation des bandes d'absorption IR de la PANI non dopée (PANI-EB) est présentée dans le tableau 4 [25,26].

### Chapitre III : Etude des nanostructures de polyaniline

**Tableau III. 4 :** Attribution des bandes d'absorption FTIR du spectre de polyaniline non dopée (EB) :

Bande FTIR (cm <sup>-1</sup> )	Assignement
3100–3430	Vibrations d'élongation des amines secondaire
3023	Vibrations d'élongation des liaisons C-H insaturées
1587	Vibrations d'élongation des liaisons C=C dans les cycles quinoïdes
1494	Vibrations d'élongation des liaisons C=C dans les cycles benzenoides
1296	Vibrations d'élongation de la liaison C-N dans les cycles benzenoides des amines secondaire
1160	Vibrations de déformation dans le plan de la liaison C-H
827	Vibrations de déformation en d'hors du plan de la liaison C-H

Après dopage avec HCl, les bandes à 1587 et 1494 cm<sup>-1</sup> se déplacent d'environ 20-30 cm<sup>-1</sup> vers les plus faibles valeurs de nombres d'ondes [26]. Cela correspond à la transformation des cycles quinoïdes en cycles benzéniques. En outre, l'intensité de la bande à 1296 cm<sup>-1</sup> augmente, ce qui signifie que les groupes protonés C-N<sup>+</sup> augmentent [25-27]. Enfin, l'intensité de la bande à 1160 cm<sup>-1</sup> augmente et un nouveau pic intense apparaît à 1120 cm<sup>-1</sup>. Ce dernier pic peut être attribué à la vibration des amines protonées (Q=NH<sup>+</sup>-B ou B-NH<sup>+</sup>-B, où Q représente un cycle quinoïde et B, un cycle benzénique) créées lors du dopage par l'acide [25,26]. Lorsque la PANI dopée par HCl est exposée à NH<sub>3</sub>, le spectre tend à revenir à sa forme initiale avant dopage. Toutefois, deux nouvelles bandes d'absorption apparaissent à environ 3130 cm<sup>-1</sup> et 1403 cm<sup>-1</sup>. Ces bandes sont attribuées aux vibrations d'élongation et de déformation des groupements NH<sub>4</sub><sup>+</sup> respectivement [28]. Par ailleurs, on observe sur la Fig. III.26, l'élargissement et le décalage de la bande d'absorption de N-H vers les plus grandes valeurs de nombres d'ondes (environ 3600 cm<sup>-1</sup>). Cela peut être le résultat de fortes interactions entre ces groupes et les molécules de NH<sub>3</sub> absorbées, par la formation de liaisons hydrogène N-H [26,29]. Les bandes associées aux cycles quinoïdes et benzéniques sont décalées de 3 à 4 cm<sup>-1</sup> vers les plus grandes valeurs de nombres d'ondes par rapport à celles

### Chapitre III : Etude des nanostructures de polyaniline

---

de la PANI dopée HCl. Ce résultat indique une déprotonation partielle d'environ 10% de la PANI dopée HCl après son exposition à l'ammoniac.

Les deux méthodes d'analyses spectroscopiques (UV-vis et FTIR) s'accordent sur le fait que les molécules d'ammoniac interagissent avec les groupes N-H de la PANI en prenant des protons pour former les groupements énergétiquement plus favorable  $\text{NH}_4^+$  selon la réaction suivante:  $\text{PANI-H}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{PANI} + \text{NH}_4^+$ . Ainsi, le mécanisme de déprotonation des nanostructures de PANI-ES (éméraldine sel) par l'interaction avec les molécules de  $\text{NH}_3$  est confirmé.

### III. Conclusion

Les nanostructures de polyaniline ont été élaborées en utilisant trois méthodes de synthèse chimique sans empreintes et déposées par deux techniques différentes. Ces travaux ont d'abord montré une dépendance de la morphologie des nanostructures avec le procédé de dépôt. Le dépôt par drop-coating conduit à la formation de nanofibres alors que le dépôt *in-situ* donne des nanoparticules. D'autre part, l'intérêt de ces nanostructures pour la détection d'ammoniac par rapport à la PANI conventionnelle a été prouvé en termes de sensibilité et temps de réponse. Les analyses au MEB ont montré l'intérêt d'une grande surface en contact avec le gaz à détecter sur l'amélioration des performances du capteur. Parmi les trois méthodes de synthèse étudiées, le mélange rapide conduit à des nanostructures plus sensibles à l'opposé de la polymérisation interfaciale. De plus, un rapport molaire d'oxydant sur monomère égal à 1 est meilleur que  $r=0,5$ . Enfin, le dopage acide permet l'obtention de nanostructures plus sensibles que le dopage oxydant, et la PANI dopée avec le CSA présente les meilleures sensibilité et stabilité environnementale.

#### Références

- [1] J. Stejskal, Polyaniline. Preparation of a conducting polymer, *Pure Appl. Chem.*, 74 (2002) 857-867.
- [2] J. Huang, R.B. Kaner, Nanofiber formation in the chemical polymerization of aniline: a mechanistic study, *Angew. Chem.* 116 (2004) 5941-5945.
- [3] J. Huang, Syntheses and applications of conducting polymer polyaniline nanofibers, *Pure Appl. Chem.* 78(2006) 15-27.
- [4] N.R. Chiou, A.J. Epstein, A simple approach to control the growth of polyaniline nanofibers, *Synthetic Metals* 153 (2005) 69-72
- [5] K. Pielichowski, Kinetic analysis of the thermal decomposition of polyaniline, *Solid State Ionics* 104 (1997) 123-132
- [6] J. Yue, A.J. Epstein, Z. Zhong and P.K. Gallagher, thermal stabilities of polyanilines, *Synthetic Metals*, 41-43 (1991) 765-768
- [7] M. V. Kulkarni, A. K. Viswanath, R. Marimuthu, T. Seth, Spectroscopic, transport, and morphological studies of polyaniline doped with inorganic acids, *Polymer Engineering and Science*, 44 (2004) 1676–1681
- [8] K. Fatyeyeva, thèse de doctorat, Elaboration and investigation of conducting polymer composites based on polyaniline and polyamide, université du maine, 2005.
- [9] S. Goel, A. Gupta, K.P. Singh, R. Mehrotra, R.C. Kandpal, Optical studies on polyaniline nanostructures, *Mater. Sci. Eng. A* 443 (2007) 71–76.
- [10] A.L. Kukla, Y.M. Shirshov, S.A. Piletsky, Ammonia sensors based on sensitive polyaniline films, *Sens. Actuators B* 37 (1996) 135-140.
- [11] Z. Jin, Y. Su, Y. Duan, Development of a polyaniline-based optical ammonia sensor, *Sens. Actuators B* 72 (2001) 75-79.
- [12] M.E. Nicho, M.Trejo. A. Garcia-Valenzuela, J.M. Saniger, J. Palacios, H. Hu, Polyaniline composite coatings interrogated by a nulling optical-transmittance bridge for sensing low concentrations of ammonia gas, *Sensors and Actuators B* 76 (2001) 18-24
- [13] R. BOUET, Ammoniac : essais de dispersion atmosphérique à grande échelle, Rapport final, Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement, France, 1999
- [14] P. N. Adams, D. C. Apperley, A. P. Monkman, A comparison of the molecular weights of polyaniline samples obtained from gel permeation chromatography and solid state <sup>15</sup>N n.m.r. spectroscopy, *Polymer* 34 (1993) 328-332.
- [15] A.M. Kenwright, W.J. Feast, P. Adams, A.J. Milton, A.P. Monkman, B.J. Say, Solution-state carbon-13 nuclear magnetic resonance studies of polyaniline, *Polymer* 33(1992) 4292-4298.
- [16] L. Alcacer, *Conducting Polymers, Special Applications*, D. Reidel Publishing Company. (1987) 105.

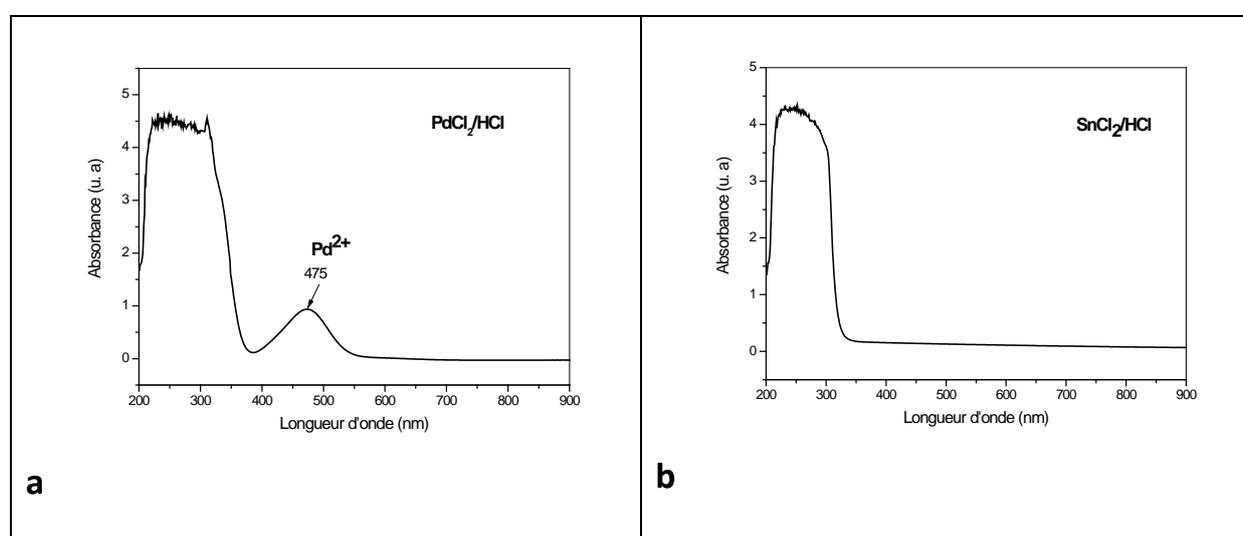
- [17] Y. Xia, J.M. Wiesinger, A.G. MacDiarmid, Camphorsulfonic acid fully doped polyaniline emeraldine salt: conformations in different solvents studied by an ultraviolet/visible/near-infrared spectroscopic method, *Chem. Mater.* 7 (1995) 443-445.
- [18] J.E. Albuquerque, L.H.C. Mattoso, D.T. Balogh, R.M. Faria, J.G. Masters, A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.* 113 (2000) 19–22.
- [19] X. Li, X. Li, G. Wang, Fibrillar polyaniline/diatomite composite synthesized by one-step in situ polymerisation method, *Appl. Surf. Sci.* 249 (2005) 266-270.
- [20] P.L.B. Araujo, E.S. Araujo, R.F.S. Santos, A.P.L. Pacheco, Synthesis and morphological characterization of PMMA/Polyaniline nanofiber composites, *Microelectronics Journal* 36 (2005) 1055-1057.
- [21] S.E. Moulton, P.C. Innis, L.A.P. Kane-Maguire, O. Ngamna, G.G. Wallace, Polymerisation and characterisation of conducting polyaniline nanoparticle dispersions, *Current Applied Physics* 4 (2004) 402-406.
- [22] M. Gizdavic-Nikolaidis, G.A. Bowmaker, Iodine vapour doped polyaniline, *Polymer* 49 (2008) 3070-3075.
- [23] J. Stejskal, M. Trchova, N.V. Blinova, E.N. Konyushenko, S. Reynaud, J. Prokes, The reaction of polyaniline with iodine, *Polymer* 49 (2008) 180-185.
- [24] D. Nicolas-Debarnot, F. Poncin-Epaillard, Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors, *Analytica Chimica Acta* 475 (2003) 1–15.
- [25] I. Sedenkova, M. Trchova, J. Stejskal, Thermal degradation of polyaniline films prepared in of strong and weak acids and in water –FTIR and Raman spectroscopic studies, *Polymer Degradation and Stability* 93 (2008) 2147-2157.
- [26] J. Tang, X. Jing, B. Wang and F. Wang, Infrared spectra of soluble polyaniline, *Synthetic Metals* 24 (1988) 231-238.
- [27] M. Trchová, J. Stejskal, J. Prokes, Infrared spectroscopic study of solid-state protonation and oxidation of polyaniline, *Synthetic Metals* 101 (1999) 840-841.
- [28] N. B. Colthup, L. H. Daly, and S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Third ed., Academic Press, INC, Boston, 1990
- [29] P.C. Rodrigues, M.P. Cantao, P. Janissek, P.C.N. Scarpa, A.L. Mathias, L.P. Ramos, M.A.B. Gomes, Polyaniline/lignin blends: FTIR, MEV and electrochemical characterization, *European Polymer Journal* 38 (2002) 2213-2217.

**Chapitre IV :**  
**Etude des nanocomposites**  
**polyaniline/colloïdes**

Dans ce chapitre, nous présentons une nouvelle méthode d'incorporation de métal dans les nanostructures de polyaniline basée sur l'utilisation de solutions colloïdales de palladium/étain. La préparation des nanocomposites PANI-Pd/Sn a été réalisée en utilisant la méthode *in-situ* par addition des colloïdes pendant la polymérisation ou la méthode *ex-situ* par addition des colloïdes après polymérisation.

### IV.1. Etude des solutions colloïdales Pd/Sn

La figure IV.1 montre les spectres UV-vis des solutions PdCl<sub>2</sub> et SnCl<sub>2</sub> préparées en milieu acide HCl (1M), avant leur mélange pour préparer les solutions colloïdales.



**Figure IV.1:** Spectres UV-vis des solutions (a) PdCl<sub>2</sub> et (b) SnCl<sub>2</sub> préparées dans des solutions d'HCl 1M

Comme il apparaît sur cette figure, la solution de PdCl<sub>2</sub> (a) dissoute dans HCl (1M) montre un maximum d'absorption à 475 nm et une bande large située entre 220 et 290 nm. Ces deux bandes d'absorption sont attribuées aux ions de palladium Pd<sup>2+</sup> présents dans la solution PdCl<sub>2</sub> [1,2,3]. Cependant, la solution de SnCl<sub>2</sub> (b) présente une seule bande d'absorption inférieure à 280 nm qui correspond à l'absorption des ions Sn<sup>2+</sup> dans la solution.

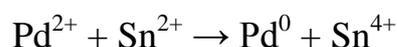
En même temps, une autre bande d'absorption située entre 300 et 310 nm est observée dans la solution du sel de palladium (PdCl<sub>2</sub>) qui se chevauche avec la première bande. Cette bande est affectée à l'absorption des complexes ioniques de palladium qui peuvent exister dans la solution de PdCl<sub>2</sub> préparée en milieu acide [1,4,5,6]. Ces bandes d'absorption ont été également rapportées par Hasik *et al.* [1,2], qui ont étudié l'influence de la concentration en

## Chapitre IV : Etude des nanocomposites polyaniline/colloïdes

---

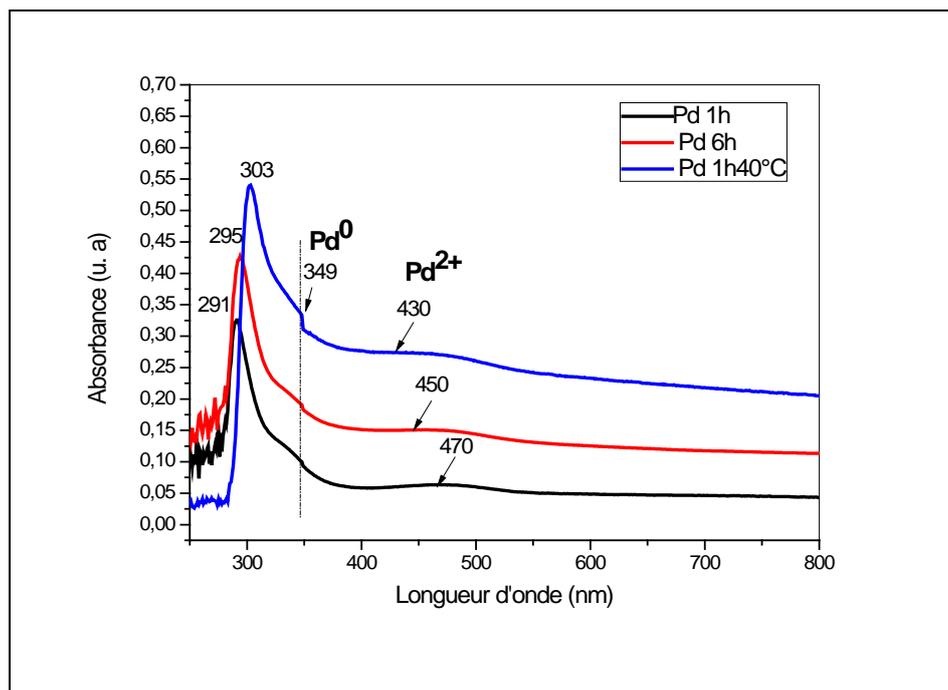
HCl sur des complexes de palladium ioniques pouvant exister dans les solutions de PdCl<sub>2</sub>. Ils ont montré que dans les milieux très acides (1 à 2M), la concentration des complexes anioniques ([PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [PdCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>-</sup>) augmente, alors que dans les milieux de faible acidité (~10<sup>-3</sup>M), les complexes de Pd neutres ou chargés positivement ([PdCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> et [PdCl(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>) prédominent.

Pour la préparation des colloïdes, les deux solutions décrites ci-dessus sont mélangées pendant deux temps de croissance différents (t<sub>c</sub>=1h et 6h) ainsi qu'à deux températures différentes (25 et 40 °C). A ce stade, le noyau des nanoparticules de palladium se développe pendant le temps et à la température choisis. Il se produit la réduction des ions Pd<sup>2+</sup> en palladium métallique par les ions d'étain (Sn<sup>2+</sup>) selon la réaction suivante [7] :



Quand le temps de croissance est atteint, la croissance des noyaux métalliques est arrêtée par l'addition d'un excès d'une solution de SnCl<sub>2</sub> qui forme une couche stabilisatrice externe. Cette couche stabilisatrice ralentit notablement la cinétique d'agglomération des noyaux par interactions électrostatiques répulsives [7]. Debarnot *et al.* [7] suggèrent que le noyau est formé d'un alliage de palladium et d'étain.

La figure IV.2 représente les spectres UV-vis des solutions colloïdales préparées par le mélange des deux solutions PdCl<sub>2</sub> et SnCl<sub>2</sub> en milieu acide.



**Figure IV. 2 :** Solutions colloïdales préparées à différentes températures (25 et 40 °C) et différents temps de croissance (tc = 1h et 6h).

Après mélange des deux solutions, le pic à 475 nm, présent sur le spectre de la solution de PdCl<sub>2</sub>, diminue en intensité et se déplace progressivement vers les faibles longueurs d'onde, suivit par la disparition de la bande large située entre 220 et 290 nm. En même temps, de nouvelles bandes larges sous forme d'épaulements apparaissent entre 330 et 355 nm, et qui augmente en intensité avec l'augmentation du temps (tc) ou de la température (T) d'élaboration des colloïdes. Cependant, les pics d'absorptions situées entre 290 et 310 nm liées aux complexes ioniques restent présents, indiquant la présence des complexes ionique de palladium et d'étain dans les colloïdes. Le déplacement du pic à 475 nm et la disparition de la bande large, relatifs aux ions de palladium, indique la réduction des ions Pd<sup>2+</sup> en palladium métallique [8]. Ceci est confirmé par l'apparition des épaulements qui sont attribués à l'absorption du palladium métallique Pd<sup>0</sup> [8,9]. L'augmentation de leur intensité indique l'augmentation progressive de la taille des particules de palladium avec les conditions de leur élaboration [8]. En effet, Debarnot *et al.* [7] ont constaté que la taille des particules augmente avec l'augmentation du temps de croissance (tc) et la température d'élaboration des colloïdes (T). Ils ont estimé la taille moyenne du noyau à environ 1 nm lorsque les colloïdes sont préparés à 25 °C (tc = 1h), et 3 nm lorsque la solution est préparée à 40 °C (tc = 1h).

## Chapitre IV : Etude des nanocomposites polyaniline/colloïdes

De plus, des épaulements larges ont été également aperçus, dans le spectre UV-vis des particules de palladium, par Gaikwad et al. [8] entre 370 et 390 nm qui ont été affecté au palladium métallique dont la taille moyenne des nanoparticules de palladium a été estimée à environs 3 nm. Cependant, Athawale et al. [3,9], ont étudié la formation de nanoparticules de palladium par des méthodes d'irradiation  $\gamma$  et de reflux thermique. Ils ont constaté que le palladium métallique, obtenu par le reflux thermique, montre des bandes d'absorption à environ 320 nm avec une taille moyenne d'environ 24 nm, et celui obtenu par l'irradiation  $\gamma$ , absorbe vers 317 nm possédant une taille moyenne d'environ 28 nm.

### IV.2. Etude des nanocomposites PANI-Pd/Sn élaborées par le procédé *in-situ*:

#### IV.2.a. Structure chimique des nanocomposites :

Le spectre large XPS des nanostructures de PANI dopées HCl montre la présence de carbone, azote et chlore alors que celui des nanocomposites présente en plus du palladium et de l'étain.

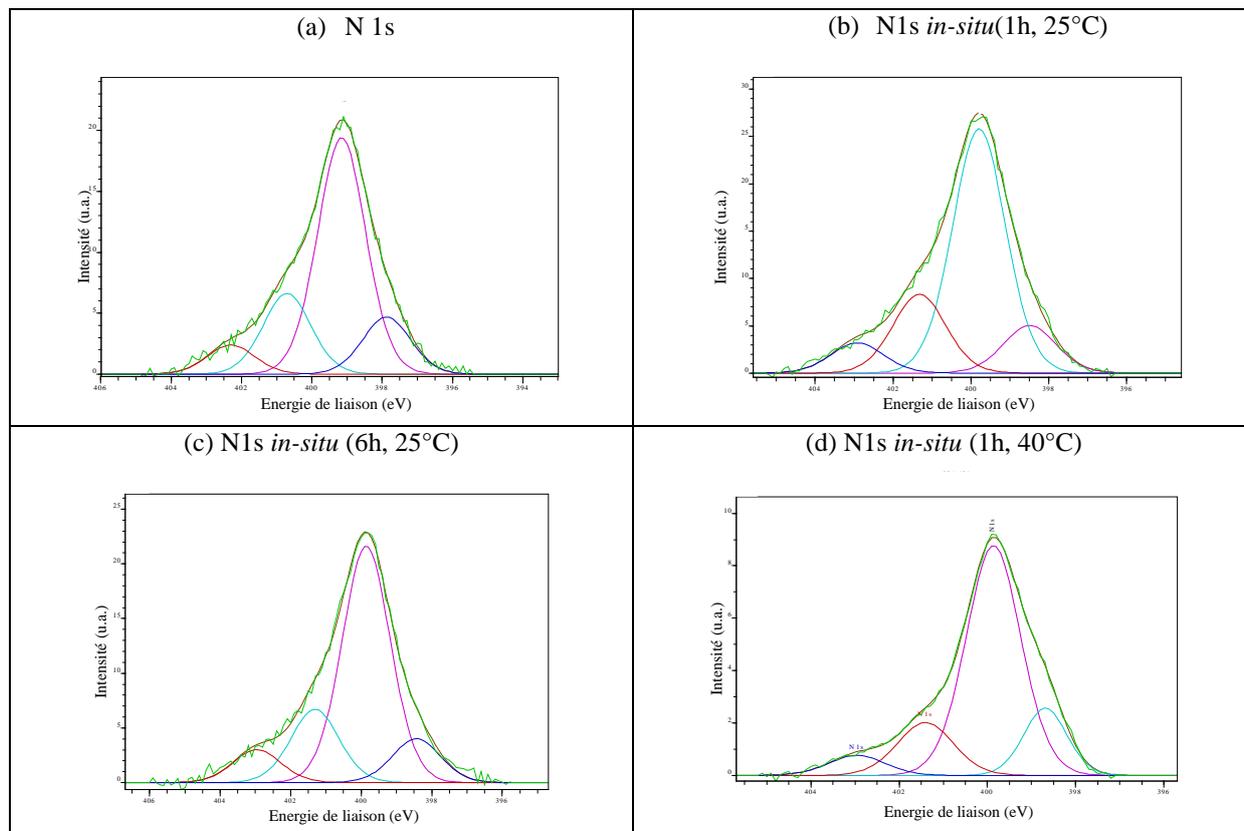
Le tableau IV. 1 présente la composition élémentaire des nanostructures de PANI et des nanocomposites PANI-Pd/Sn élaborés *in-situ* avec 9 mL de la solution colloïdale.

**Tableau IV. 1 :** Composition élémentaire des nanostructures de PANI et nanocomposites *in-situ* PANI/colloïdes

Elément Nanocomposite	C	N	Cl	Pd	Sn
Nanostructures PANI (% relatif)	84.1	11.2	4.7	-	-
PANI-Pd/Sn 1h, 25°C (% relatif)	82.9	12.1	4.7	0.2	0.1
PANI-Pd/Sn 6h, 25°C (% relatif)	83.8	12.1	3.9	0.1	0.1
PANI-Pd/Sn 1h, 40°C (% relatif)	85.2	9.9	4.6	0.3	0

Selon le tableau IV1, la quantité du palladium et d'étain présente dans les nanocomposites est faible, quelles que soient les conditions de synthèse des colloïdes. Cela peut s'expliquer par l'addition de faibles quantités de solutions colloïdales dans le milieu réactionnel.

La figure IV. 3 présente les spectres N 1s haute résolution des nanostructures de PANI-HCl et des nanocomposites préparés *in-situ* avec les différents colloïdes.



**Figure IV.3:** Spectres haute résolution N 1s de (a) nanostructures de PANI, (b,c,d) nanocomposites PANI-Pd/Sn élaborés par le procédé *in-situ*, préparés avec les colloïdes : (b) ( $t_c = 1$  h,  $T = 25^\circ\text{C}$ ), ou (c) ( $t_c = 6$  h,  $T = 25^\circ\text{C}$ ), ou (d) ( $t_c = 1$  h,  $T = 40^\circ\text{C}$ ).

Le spectre N 1s se décompose en quatre composantes à 397,9 eV attribuée aux fonctions imines ( $-\text{N}=\text{}$ ), à 399,15 eV attribuée aux fonctions amines ( $-\text{NH}-$ ), à 400,7 et 402,3 eV correspondant aux atomes d'azote chargés positivement ( $-\text{N}^{\bullet+}$  et  $-\text{N}^{+-}$ ). La plupart des auteurs [10,11] attribuent la première composante des azotes chargés positivement aux amines oxydées ( $-\text{N}^{\bullet+}$ ) et la deuxième composante aux imines protonées ( $-\text{N}^{+-}$ ), du fait que le dopage se fait soit par la protonation des atomes d'azote imines ( $-\text{N}=\text{}$ ), ou par l'oxydation des atomes d'azote amine ( $-\text{NH}-$ ). Ces azotes chargés positivement permettent donc d'évaluer le niveau de dopage du polymère par le calcul du rapport de la proportion de ces charges positives sur l'azote total.

## Chapitre IV : Etude des nanocomposites polyaniline/colloïdes

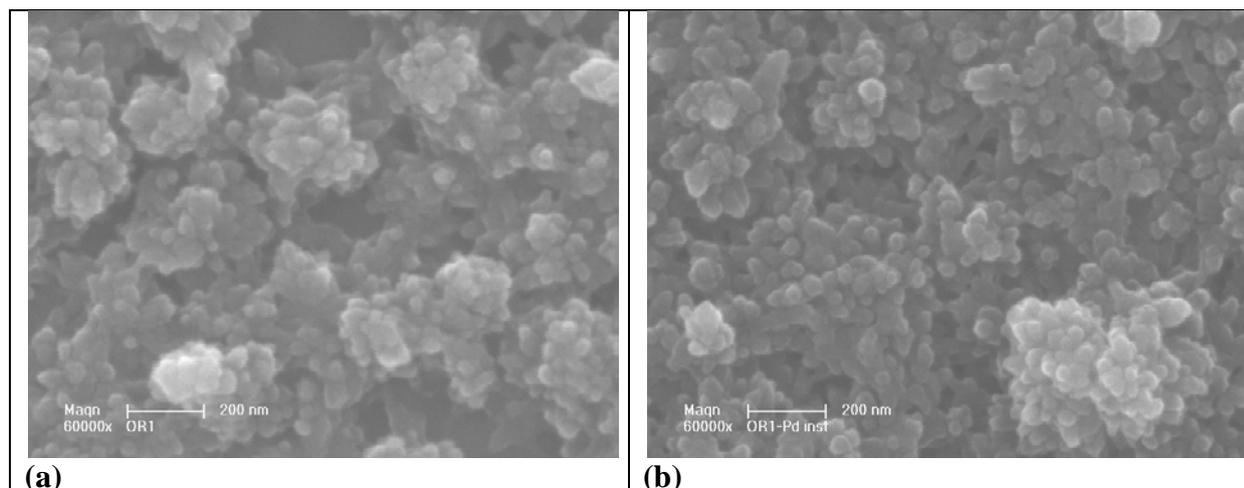
Le tableau IV. 2 regroupe la position (eV) et le pourcentage (%) des différentes composantes de l'azote N 1s, déterminés à partir de la figure IV. 3, pour les nanostructures de PANI et nanocomposites PANI/colloïdes.

**Tableau IV. 2 :** Pics de décomposition N 1s des nanostructures de PANI et nanocomposites *in-situ* PANI-Pd/Sn

N 1s In-situ	-N=		-NH-		-N <sup>•+</sup> - et -N <sup>+</sup> -					-NH- /-N=
	Position (eV)	%	Position (eV)	%	Position (eV)	%	Position (eV)	%	Total (%)	
PANi- HCl	397.9	14.2	399.15	58.65	400.7	20	402.3	7.2	<b>27.2</b>	<b>4.1</b>
PANi- Pd/Sn (1h, 25°C)	398.5	11.9	399.8	61	401.3	19.6	402.9	7.5	<b>27.1</b>	<b>5.1</b>
PANi- Pd/Sn (6h, 25°C)	398.4	11.4	399.85	61.15	401.3	18.95	402.95	8.5	<b>27.45</b>	<b>5.35</b>
PANi- Pd/Sn (1h, 40°C)	398.7	14.85	399.85	64.15	401.4	15.2	402.95	5.8	<b>21</b>	<b>4.3</b>

A partir de la figure IV3 et du tableau IV. 2, nous remarquons qu'après l'addition *in-situ* des colloïdes (Pd/Sn) dans les nanostructures de PANI, pas de différences significatives apparaissent dans la structure chimique des matériaux composites. Le niveau de dopage reste constant à l'exception du composite élaboré avec les colloïdes préparés à (1h et 40°C), où la quantité d'azote chargé positivement diminue légèrement par rapport à celle de la PANI-HCl et à celles des autres composites. En outre, pour les colloïdes préparés à (1h ou 6h et 25°C), la proportion en imines diminue tandis que celle en amines augmente ce qui signifie que la PANI passe à une forme plus réduite après addition de colloïdes.

### IV.2.b. Structure morphologique des nanocomposites :



**Figure IV. 4 :** Images MEB des (a) nanostructures de PANI et (b) nanocomposites *in-situ* PANi-Pd/Sn.

Comme indiqué dans le chapitre précédent [12], la morphologie des nanostructures de PANI, déposées *in-situ* en utilisant l'oxydation rapide des réactifs, ont une structure en choux-fleurs avec deux niveaux de topographie : des nanoparticules de dimensions d'environ 200-300 nm, et sur ces particules, une surface divisée. Comme le montre la figure 4, la morphologie des nanostructures de PANI semble être affectée par l'ajout *in-situ* des colloïdes (Figure IV. 4 (b)). Les diamètres des nanostructures sont plus importants et peuvent atteindre 500 à 600 nm. La surface semble être plus divisée que celle de la PANI-HCl (Figure IV. 4 (a)), conduisant alors à une importante surface développée.

### IV.3. Etude des nanocomposites PANI/Pd-Sn élaborées par le procédé *ex-situ*:

#### IV.3.a. Structure chimique des nanocomposites :

Le tableau IV. 3 présente la composition élémentaire des nanostructures de PANI et des nanocomposites PANI/colloïdes préparés par le procédé *ex-situ*.

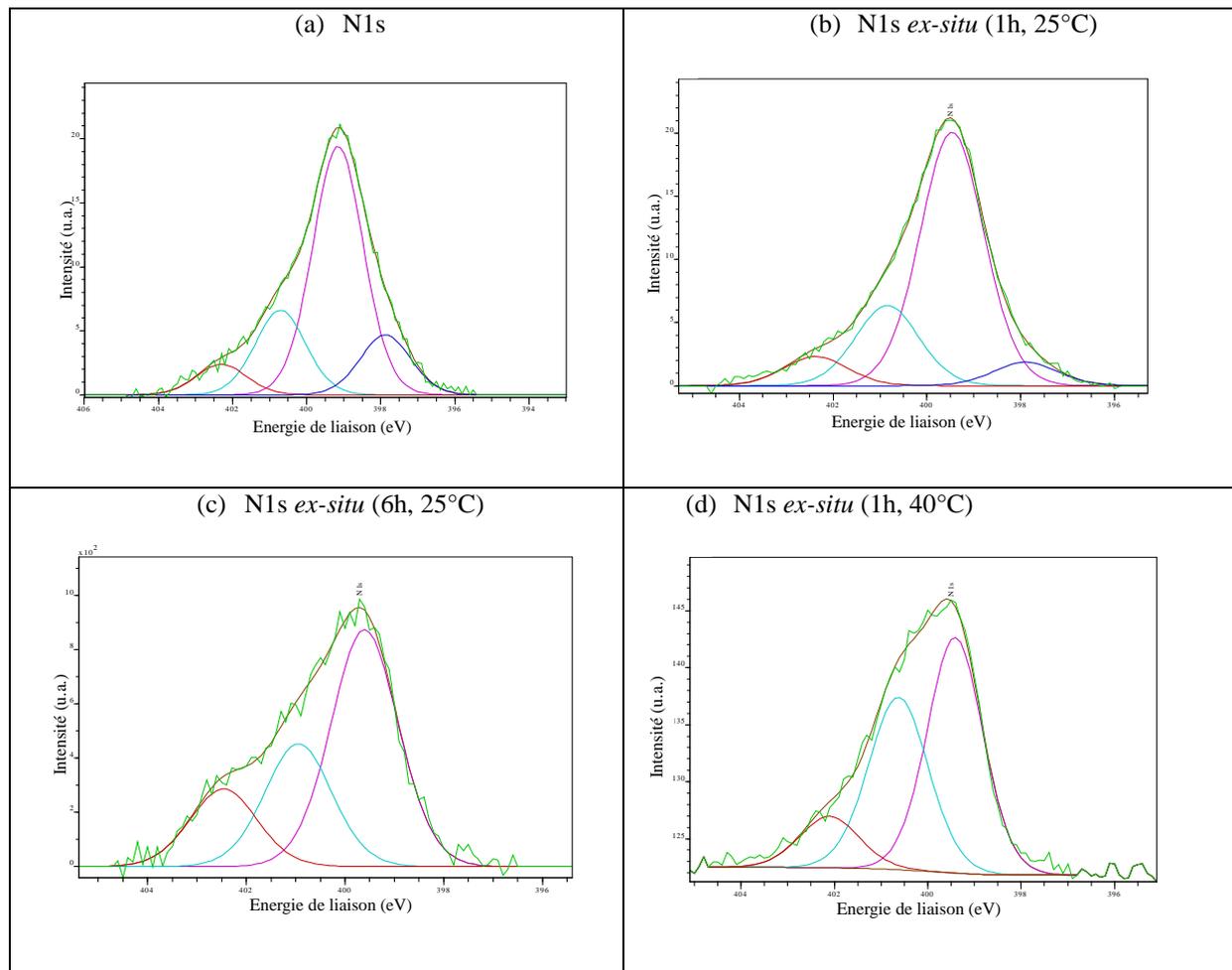
## Chapitre IV : Etude des nanocomposites polyaniline/colloïdes

**Tableau IV. 3:** Composition élémentaire des nanostructures de PANI et des nanocomposites PANI-Pd/Sn élaborés *ex-situ*.

Elément Nanocomposite	C	N	Cl	Pd	Sn
Nanostructures PANI (% relatif)	84.1	11.2	4.7	-	-
PANI-Pd/Sn 1h, 25°C (% relatif)	83.7	10.4	4.6	0.2	1.1
PANI-Pd/Sn 6h, 25°C (% relatif)	80.3	8.5	8.3	0.8	2.1
PANI-Pd/Sn 1h, 40°C (% relatif)	63.5	4.6	13.3	5.8	12.8

Lorsque les nanocomposites sont élaborés *ex-situ* avec les solutions colloïdales préparées à (6h, 25°C) ou bien à (1h, 40°C), la quantité du Cl, Pd et Sn est élevée comparée aux composites élaborés par la méthode *in-situ*. Alors, cette méthode permet l'incorporation de plus de particules métalliques dans la matrice polymère.

La figure IV. 4 présente la décomposition des spectres XPS haute résolution de N 1s des nanostructures de PANI et des nanocomposites PANI/colloïdes élaborés *ex-situ*. Le pourcentage et la position de chaque composante sont regroupés dans le tableau 4.



**Figure IV.5 :** Spectres haute résolution N 1s des (a) nanostructures de PANI, (b,c,d) nanocomposites PANI-Pd/Sn élaborés par le procédé *ex-situ*, préparés avec les colloïdes : (b) ( $t_c = 1$  h,  $T = 25^\circ\text{C}$ ), ou (c) ( $t_c = 6$  h,  $T = 25^\circ\text{C}$ ), ou (d) ( $t_c = 1$  h,  $T = 40^\circ\text{C}$ )

**Tableau IV. 4 :** Pics de décomposition N 1s des nanostructures de PANI et nanocomposites *ex-situ* PANI-Pd/Sn

N 1s Ex-situ	-N=		-NH-		-N <sup>•+</sup> - et -N <sup>+</sup> -					N <sup>+</sup> -	N <sup>+</sup> -
	Position (eV)	%	Position (eV)	%	Position (eV)	%	Position (eV)	%	Total (%)	/ -N=	/ -NH
PANi- HCl	397.9	14.2	399.2	58.7	400.7	20	402.3	7.2	<b>27.2</b>	<b>1.9</b>	<b>0.5</b>
PANi- Pd/Sn (1h, 25°C)	397.9	6.1	399.5	65.7	400.9	20.7	402.4	7.6	<b>28.3</b>	<b>4.8</b>	<b>0.4</b>
PANi- Pd/Sn (6h, 25°C)	-	-	399.6	54.2	401	28.1	402.5	17.8	<b>45.9</b>	-	<b>0.85</b>
PANi- Pd/Sn (1h, 40°C)	-	-	399.4	49.5	400.6	39	402.1	11.6	<b>50.7</b>	-	<b>1.02</b>

Nous remarquons qu'après addition *ex-situ* des colloïdes, la proportion des groupes imines diminue ; ces groupes disparaissent avec l'ajout des colloïdes préparés à (6h, 25°C) et (1h, 40°C). En même temps, le niveau de dopage augmente progressivement jusqu'à atteindre son maximum avec les colloïdes préparés à (1h, 40°C). L'augmentation du niveau de dopage est observée à la fois pour les atomes azote imine et amine dans les composites préparés avec les colloïdes (6h, 25°C) et (1h, 40°C). Ces résultats montrent que le palladium (et/ou l'étain) joue le rôle de dopant(s) par oxydation et par protonation.

D'après les rapports des aires des pics des spectres XPS (tableau IV. 5), la concentration en palladium adsorbé à la surface des nanostructures de polyaniline (Pd/N) dépend fortement des conditions d'élaboration des colloïdes. Elle est plus importante pour les colloïdes préparés à (1h, 40°C) (9.5), qu'à (6h, 25°C) (0.95) et qu'à (1h, 25°C) (0.2). Tandis que la concentration en étain (Sn/Pd) diminue progressivement avec l'augmentation du palladium. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Froment *et al.* [13], et Debarnot *et al.* [7], qui ont montré que la concentration de palladium adsorbé sur le substrat augmente avec le temps et la température de croissance et donc avec la taille de la particule. D'autre part, la présence de l'étain dans les nanocomposites après dissolution de la couche

## Chapitre IV : Etude des nanocomposites polyaniline/colloïdes

stabilisatrice, par traitement acide HCl 1M pendant 5 minutes, suggère sa participation dans le processus de dopage par protonation ou par oxydation. La présence de l'étain a été également rapportée par Debarnot et al. [7], qui ont montré que Sn demeure dans le nanocomposite même après traitement acide, HCl 1M pendant 10 min ou HCl 2M pendant 5 minutes.

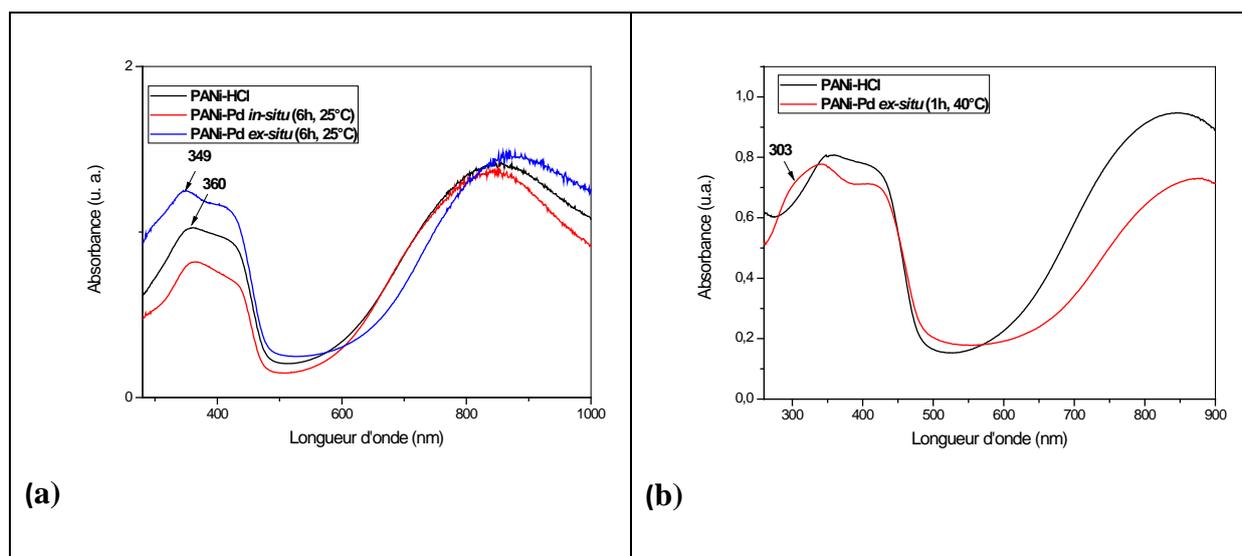
**Tableau IV. 5:** Rapports des airs des pics élémentaires obtenus à partir des spectres XPS pour les différents composites élaborés *ex-situ*

Rapport Nanocomposite	$\frac{\text{Pd}}{\text{N}}$	$\frac{\text{Cl}}{\text{N}}$	$\frac{\text{Pd(0)}}{\text{Pd(II)}}$	$\frac{\text{Sn(0)}}{\text{Sn(II)}}$	$\frac{\text{Sn}}{\text{Pd}}$
PANI-HCl	-	0.70	-	-	-
PANI-Pd/Sn (1h, 25°C)	0.2	0.85	0.4	-	8.9
PANI-Pd/Sn (6h, 25°C)	0.95	1.30	0.4	-	4.2
PANI-Pd/Sn (1h, 40°C)	9.5	3.6	3	0.1	3.6

D'après ces résultats, l'augmentation du taux de colloïdes (6h, 25°C) et (1h, 40°C) explique l'augmentation du taux d'atomes d'azote chargés positivement. Il semble que le dopage par Pd (voire Sn) a lieu préférentiellement sur les imines puis lorsqu'il n'y a plus d'imines et que le taux de Pd et Sn est suffisant, le dopage continue sur les amines, expliquant ainsi la diminution de la proportion des amines, dans les composites préparés avec les colloïdes (1h 40°C), par leur transformation en amines oxydés. L'oxydation de la chaîne polymère de PANI doit donc être accompagnée par une réduction des ions Pd<sup>2+</sup> en palladium métallique grâce aux propriétés redox de la PANI. Ceci peut être confirmé par l'augmentation de la proportion du Pd métallique adsorbée sur la surface des nanocomposites préparés avec les colloïdes (1h, 40 °C) (figure IV.7).

### IV.3. Mécanisme d'interaction des colloïdes avec les nanostructures de PANI

Afin de comprendre le mécanisme d'interaction des colloïdes avec la chaîne polymère de PANI, les couches minces de nanocomposites élaborés par les procédés *in-situ* et *ex-situ* ont été analysés, dans un premier temps, par spectroscopie UV-vis (figure IV.6).



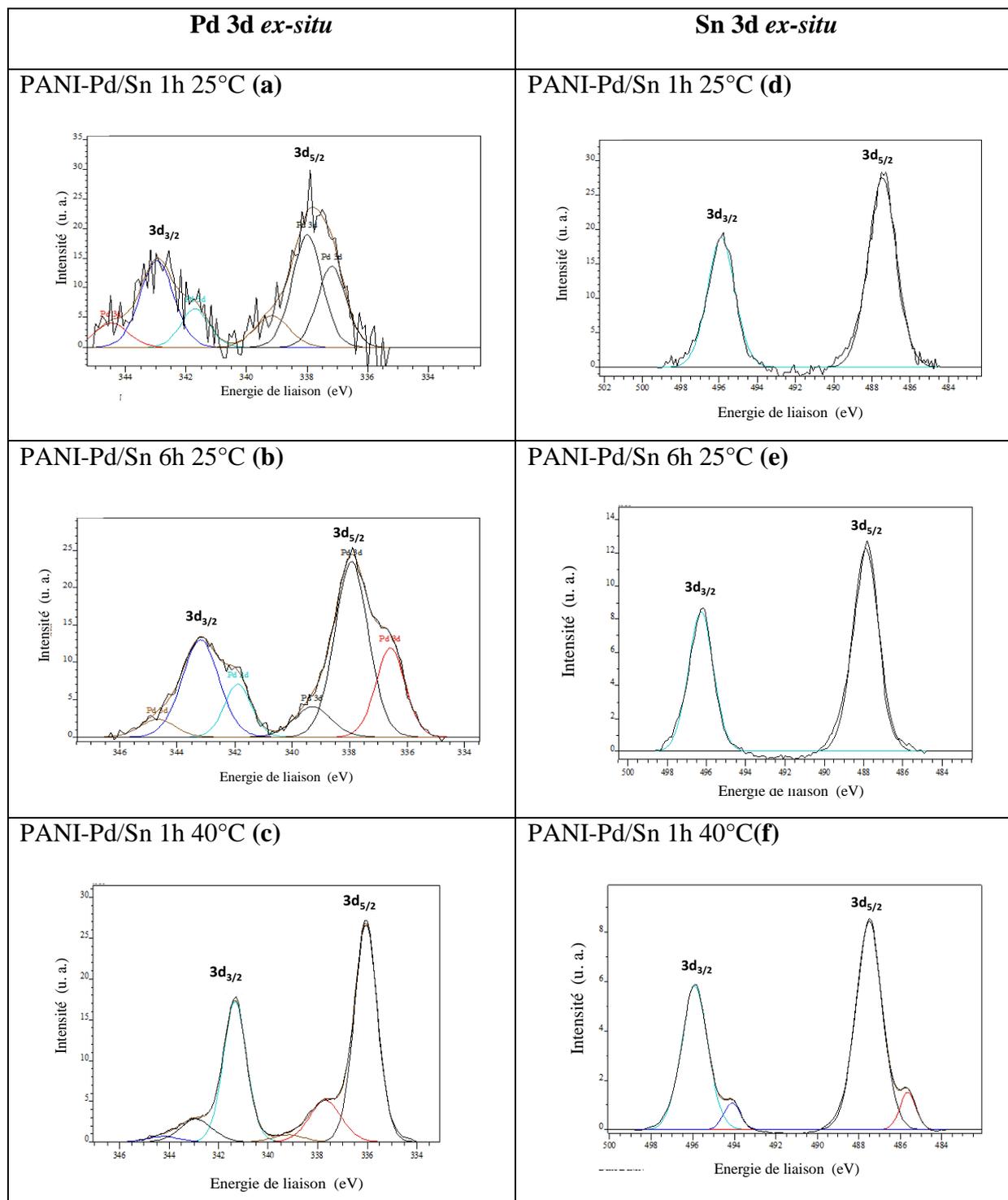
**Figure IV.6 :** Spectres UV-vis de (a) nanostructures de PANI et nanocomposites PANI-Pd/Sn préparés avec les colloïdes (6h, 25°C) élaborés *in-situ* et *ex-situ*, (b) nanostructures de PANI et nanocomposites PANI-Pd/Sn préparées avec les colloïdes (1h, 40°C) élaborés *ex-situ*.

La polyaniline dopée avec HCl est caractérisée par trois bandes d'absorption. L'une à 360 nm est attribuée à la transition  $\pi-\pi^*$  du système benzénique ; les deux autres, à 420 et 850 nm, sont attribuées aux transitions polaroniques : polaron- $\pi^*$  et  $\pi$ -polaron respectivement [12,14-17]. Le dépôt *ex-situ* des colloïdes sur les nanostructures de PANI entraîne un décalage de la bande à 360 nm vers les plus courtes longueurs d'onde vers 350 nm (centré à 349 nm) ainsi qu'un décalage significatif de la bande à 850 nm vers les plus grandes longueurs d'onde à environ 870 nm. De plus, un petit épaulement vers 300 nm apparaît également. Ces changements sont plus marqués pour les nanocomposites préparés à partir de colloïdes élaborés à (1h, 40°C) (figure IV.6 (b)). La présence de l'épaulement à environ 300 nm indique la présence des complexes anioniques de palladium, et le pic à 349 nm indique la présence du palladium métallique. Le décalage vers le bleu de la première bande apparu à 360 nm vers 350 nm peut être considéré comme le résultat d'une interaction entre les complexes ioniques

de palladium et les atomes d'azote par protonation, oxydation ou encore par complexation. Le décalage vers le rouge de la deuxième bande vers 870 nm peut être considéré comme le signe d'une augmentation du degré de délocalisation de la charge, ce qui correspond à une augmentation de niveau de dopage. Dans le cas des composites préparés *ex-situ* à partir de colloïdes élaborés à (1h, 40°C), la diminution de l'intensité de la bande à 877 nm peut être due à l'oxydation de certains groupes benzène diamine en amines oxydées qui peut être induite par la réduction des ions de palladium en leur forme métallique, ce qui est confirmé par la décomposition XPS haute résolution de N 1s (figure IV.5).

Concernant l'ajout *in-situ* des colloïdes, aucun changement n'est visible sur leur spectre UV-visible par rapport à celui de la PANI-HCl.

L'analyse XPS de Pd 3d et Sn 3d a également été réalisée dans les nanocomposites de PANI préparés avec les différentes solutions colloïdales. La figure IV.7 montre la décomposition des spectres XPS haute résolution des éléments Pd 3d et Sn 3d dans les nanostructures de PANI où l'ajout des colloïdes a été fait *ex-situ*.



**Figure IV.7 :** Spectres XPS haute résolution de Pd 3d et Sn 3d des nanocomposites PANI-Pd/Sn *ex-situ* préparés à (tc = 1h et 6h, T = 25°C) et (tc = 1h, T = 40°C).

Les spectres Pd 3d et Sn 3d présentent des doublets correspondant à  $3d_{5/2}$  et  $3d_{3/2}$  à la fois pour le palladium et pour l'étain, avec des différences d'énergie de liaison d'environ 5,3 eV pour le Pd 3d et 8,5 eV pour le Sn 3d [18].

Chaque spectre (a, b et c) du Pd 3d<sub>5/2</sub> peut être décomposé en trois pics. Le premier pic vers 336 eV est attribué au palladium métallique (Pd<sup>0</sup>), le deuxième à environ 337 eV est affecté au palladium ionique (Pd<sup>2+</sup>) [7,18,19], tandis que, le troisième pic vers 339 eV est attribué à la complexation par coordination des ions métalliques de palladium avec la chaîne polymère [1,20]. L'apparition de cette dernière composante indique que la complexation des ions de palladium (Pd<sup>2+</sup>) avec l'atome d'azote de la PANI est un moyen de dopage supplémentaire qui s'ajoute au dopage par protonation et par oxydation (déjà présenté dans N 1s), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'atomes d'azote chargés positivement. La complexation d'ions métalliques d'argent et de cuivre avec la PANI a été également rapportée formant des systèmes PANI-Ag<sup>+</sup> [21] et PANI-Cu<sup>2+</sup> [22].

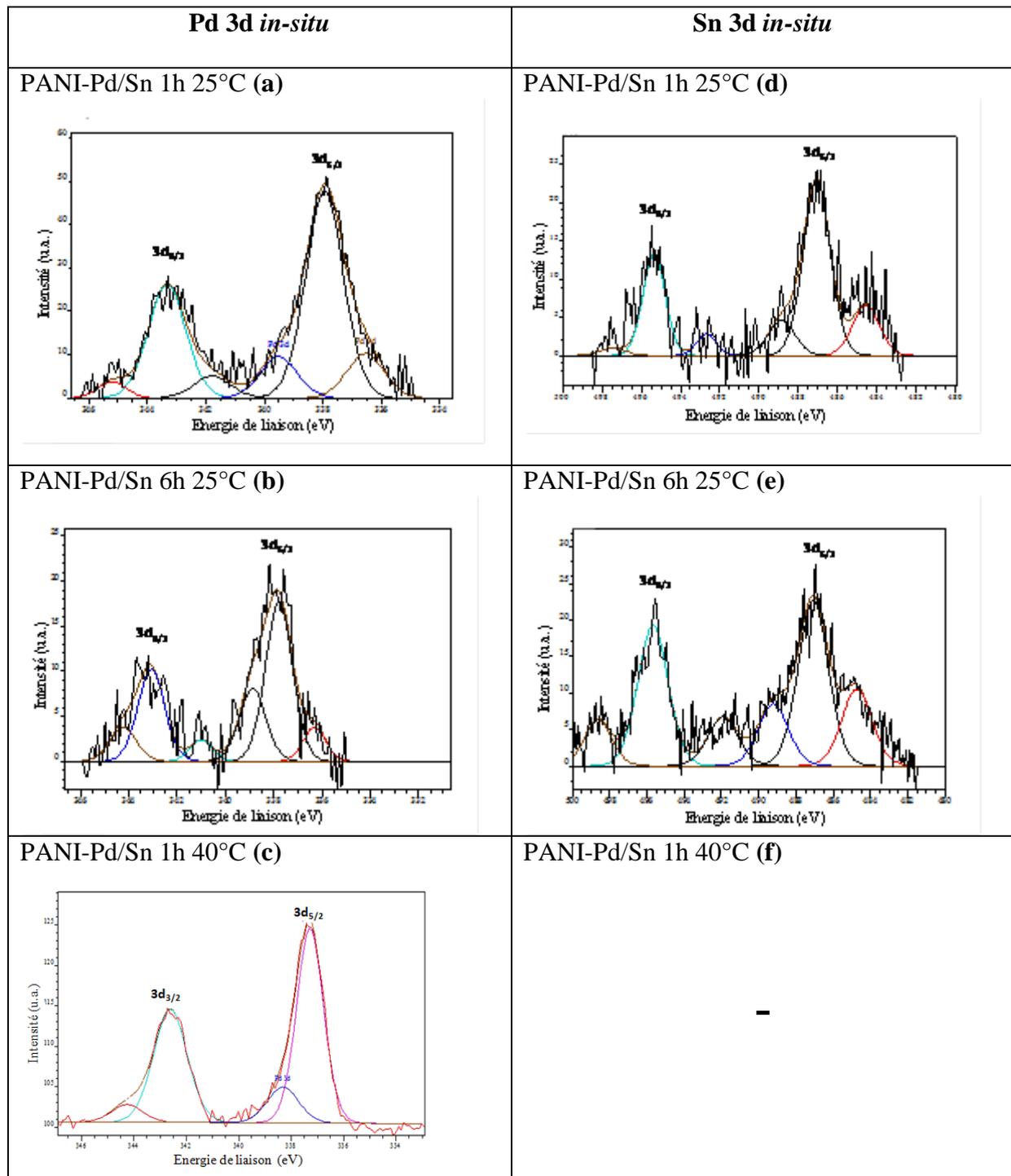
Dans le cas des composites contenant des colloïdes préparés à 1h ou 6h et 25°C (figure IV.7), la composante du palladium ionique est majoritaire, les complexes anioniques ([PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [PdCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>-</sup>) prédominent en milieu acide fort (1 M) [1,2]. Comme HCl, les molécules de ces anions, présents dans la solution colloïdale sous forme H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> ou HPdCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O), sont capables de doper la chaîne polymère par protonation [1,2,23-25]. D'après le tableau 5, la quantité Cl/N augmente progressivement dans les nanocomposites avec l'augmentation du temps de croissance (tc) et de la température (T). L'augmentation du chlore dans les nanocomposites par rapport à la PANI-HCl, provient de ces complexes anioniques, qui agissent comme contre-ions dans le processus du dopage par protonation [26,27], ou par oxydation. Ceci explique l'augmentation du niveau de dopage des composites élaborés à partir de colloïdes préparés à (6h, 25°C) ou (1h, 40°C), par l'augmentation à la fois des imines protonées et des amines oxydées. En revanche, les composites préparés avec les colloïdes (1h, 25°C) présentent un faible niveau de dopage car la quantité de colloïdes adsorbés est faible. Elle est 5,3 fois moins importante que celle des colloïdes préparés à (6h, 25°C). Le dopage par protonation des nanocomposites ne se limite donc pas à HCl, mais peut également se faire par les complexes anioniques du palladium.

Les spectres (d et e) du Sn 3d<sub>5/2</sub> peuvent être décomposés en un seul pic pour les composites préparés avec les colloïdes (1h, 25°C) et (6h, 25°C). Ce pic, vers 487 eV, est attribué à l'étain ionique : soit Sn<sup>4+</sup>, suite à la réduction de Pd<sup>2+</sup> à l'état métallique, soit Sn<sup>2+</sup> provenant du sel SnCl<sub>2</sub> dissous dans HCl et utilisé comme excès dans l'étape de stabilisation des colloïdes et qui constitue principalement la couche stabilisatrice externe. En effet, selon Cohen et al. [28,29], la couche externe serait probablement constituée d'ions SnCl<sub>3</sub><sup>-</sup>. Ces

complexes anioniques d'étain peuvent aussi agir comme dopant dans le processus de dopage par protonation ou oxydation.

Cependant, le spectre (f) du Sn 3d<sub>5/2</sub> des composites préparés avec les colloïdes (1h, 40°C) se décompose en deux composantes : le premier pic centré à 485,5 eV est affecté à l'étain métallique (Sn<sup>0</sup>), tandis que le deuxième pic vers 487 eV est attribué à l'étain ionique. Selon Meek et al. [30], la présence de l'étain métallique indique que le noyau est formé d'un alliage Pd/Sn. De plus, aucun pic n'est présent aux énergies de liaison plus élevées, dans les trois composites, montrant l'absence de complexation entre les ions d'étain et les nanostructures de PANI.

Dans le cas de l'ajout *in-situ* des colloïdes (figure IV.8), tous les spectres XPS haute résolution de Pd 3d<sub>5/2</sub> et Sn 3d<sub>5/2</sub> pour les couches de PANI contenant des colloïdes élaborés à (1h, 25°C) ou (6h, 25°C) se décomposent en 3 composantes : métallique, ionique et de coordination. La composante ionique domine dans chacune de ces couches. A l'inverse de l'ajout *ex-situ*, la complexation de l'étain avec l'atome d'azote est observée. Ceci peut être expliqué par la réaction de l'étain avec la PANI au cours de la polymérisation. En effet, les ions Sn<sup>4+</sup>, résultant de la réduction des ions Pd<sup>2+</sup> en Pd<sup>0</sup>, peuvent former avec les ions Cl<sup>-</sup> de la solution, SnCl<sub>4</sub>. Ce dernier réagit comme un acide de Lewis dans le dopage par complexation de la PANI, qui possède un doublet électronique lui conférant le caractère d'une base de Lewis [31].



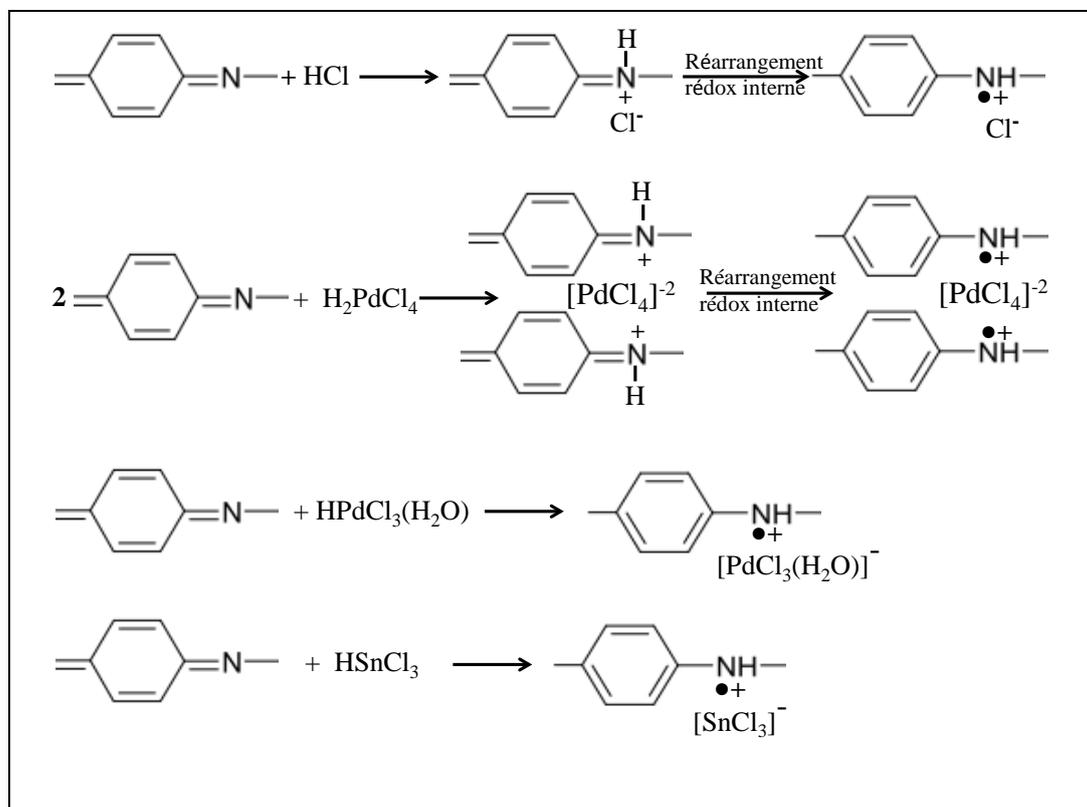
**Figure IV.8 :** Spectres XPS haute résolution de Pd 3d et Sn 3d des nanocomposites PANI-Pd/Sn *in-situ* préparés à ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $t_c = 1\text{h}$  et  $6\text{h}$ ) et ( $T = 40^{\circ}\text{C}$ ,  $t_c = 1\text{h}$ ).

Nous remarquons également que la quantité de palladium métallique diminue avec l'augmentation du temps de croissance ( $t_c$ ) et de la température d'élaboration des colloïdes jusqu'à sa disparition dans le composite préparé avec les colloïdes ( $1\text{h}$ ,  $40^{\circ}\text{C}$ ). La diminution de la quantité du palladium métallique dans les nanocomposites *in-situ* par rapport aux

nanocomposites *ex-situ* peut s'expliquer par la possibilité de la réaction du palladium métallique avec l'agent oxydant  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  utilisé pour l'amorçage de la polymérisation. Cela conduit à l'oxydation du  $\text{Pd}^0$  à l'état ionique  $\text{Pd}^{2+}$ , la réaction inverse avec l'étain. Ce comportement peut être à l'origine de l'impossibilité de réaliser des nanocomposites *in-situ* au-delà de 9 mL d'ajout des colloïdes, volume à partir duquel toutes les molécules de l'agent oxydant sont consommées par les particules métalliques de palladium pour leur oxydation. De même, la présence de l'étain métallique provient d'une oxydation de l'étain présent dans le cœur de la particule [7].

Enfin, on peut conclure que l'ajout des colloïdes dans les nanostructures de PANI, en particulier l'*ex-situ*, apporte des modifications importantes dans les nanocomposites PANI/colloïdes. En effet, il entraîne une augmentation du niveau de dopage de la PANI, où, différents mécanismes sont proposés. Sur les figures IV.9, 10, 11 et 12, sont présentés quelques mécanismes de dopage qui peuvent être rencontrés dans les nanocomposites PANI/colloïdes élaborés *in-situ* ou *ex-situ* :

1. Un dopage par protonation des imines par l' $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ ,  $\text{HPdCl}_3(\text{H}_2\text{O})$  et  $\text{HSnCl}_3$  selon les mécanismes suivants :



**Figure IV.9** : Mécanisme de dopage par protonation des imines

2. Un dopage par oxydation des amines par les ions de palladium :

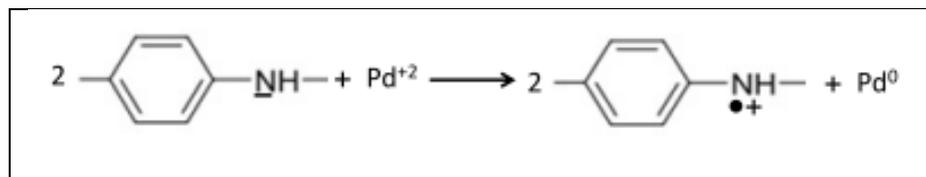


Figure IV.10 : Mécanisme de dopage par oxydation des amines

3. Un dopage par complexation des imines par  $\text{Pd}^{2+}$  et  $\text{SnCl}_4$  :

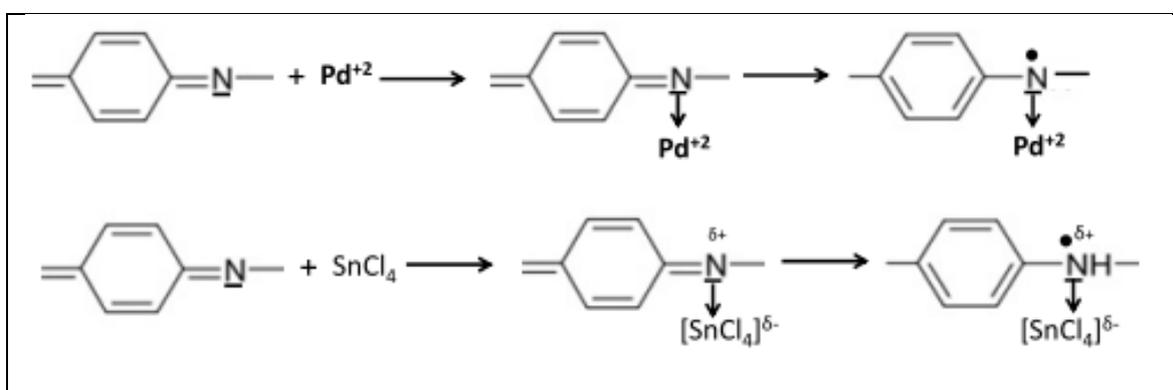


Figure IV.11 : Mécanisme de dopage par complexation des imines

4. Un dopage par complexation des amines par  $\text{Pd}^{2+}$  et  $\text{SnCl}_4$  :

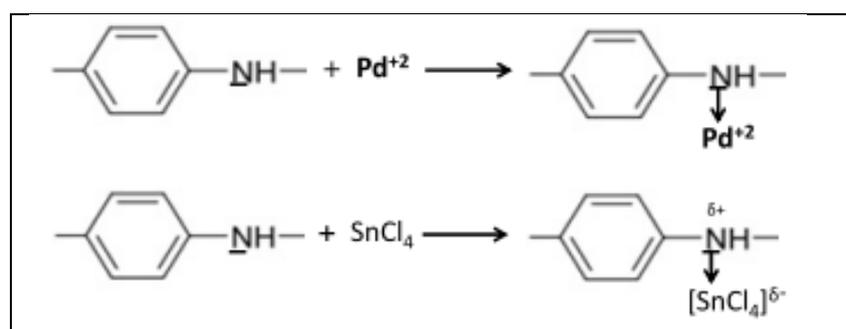


Figure IV.12 : Mécanisme de dopage par complexation des amines

### Conclusion

La méthode de préparation de nanocomposites utilisée dans cette thèse, par l'ajout de solutions colloïdales Pd/Sn, nous a permis d'introduire non seulement des particules métallique dans les nanostructures de PANI, mais aussi de dopants protoniques, oxydants et de coordination. La comparaison des deux méthodes d'ajout des colloïdes (*ex-situ* et *in-situ*) montre que la méthode *ex-situ* donne le niveau de dopage le plus élevé, les groupes imine et amine de la chaîne principale du polymère étant impliqués dans le processus de dopage, par leur protonation, oxydation et complexation. Cependant, les colloïdes ajoutés *in-situ* ont un effet minime sur la structure chimique et le niveau de dopage (addition de seulement 9 mL de colloïdes dans le mélange réactionnel). En revanche, ils permettent d'augmenter la surface spécifique des nanostructures de PANI. Ce comportement est tout à fait logique, puisque, la méthode *ex-situ* correspond à une saturation des films de PANI qui sont introduits dans les solutions colloïdales.

### Références

- [1] A. Drelinkiewicz, M. Hasik, M. Choczynski, Preparation and properties of polyaniline containing palladium, Materials Research Bulletin, Vol. 33, N° 5 (1998) 739-762
- [2] M. Hasik, A. Drelinkiewicz, E. Wenda, C. Paluszkiewicz, S. Quillard, FTIR spectroscopic investigations of polyaniline derivatives-palladium systems, Journal of Molecular Structure 596 (2001) 89-99
- [3] A.A. Athawale, S.V. Bhagwat, P.P. Katre, Nanocomposite Pd-polyaniline as a selective methanol sensor, Sens. Actuators B 114 (2006) 263-267
- [4] L. Rasmusen, Chr.K. Jorgensen, Palladium (II) complexes: spectra and formation constants of ammonia and ethylènediamine complexes, Acta Chem. Scand. 22, (1968) 2313-2323
- [5] F. Bozon-Verduras, A. Omar, J. Escard, and B. Pontvianne, Chemical state and reactivity of supported palladium: I. Characterization by XPS and uv-visible spectroscopy, J. Catal. 53 (1978) 126-134
- [6] G.R. Tauszik, A. Marzi, and R. Covini, Electronic reflectance spectra of palladium-on-alumina catalysts, React. Kinet. Catal. Lett. 7 (1977) 7-14
- [7] D. N-Debarnot, M. Pascu, C. Vasile, F. P-Epaillard, Influence of the polymer pre-treatment before its electroless metallization, Surface & Coating Technology 200 (2006) 4257-4265

- [8] A.V. Gaikwad, G. Rothenberg, In-situ UV-visible study of Pd nanocluster formation in solution, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8 (2006) 3669-3675
- [9] A.A. Athawale, S.V. Bhagwat, P.P. Katre, A.J. Chandwadkar, P. Karandikar, Aniline as a stabilizer for metal nanoparticles, *Materials Letters* 57 (2003) 3889-3894
- [10] S. Golczak, A. Kancierzewska, M. Fahlman, K. Langer, J.J. Langer, Comparative XPS surface study of polyaniline thin films, *Solid State Ionics*, 179 (2008) 2234-2239.
- [11] B. Sreedhar, M. Sairam, D.K. Chattopadhyay, P.P. Mitra, D.V. Mohan Rao, Thermal and XPS studies on polyaniline salts prepared by inverted emulsion polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, 101 (2006) 499 – 508
- [12] H. Kebiche, D. Debarnot, A. Merzouki, F. Poncin-Epaillard, N. Haddaoui, Relationship between ammonia sensing properties of polyaniline nanostructures and their deposition and synthesis methods, *Anal. Chim. Acta* 737 (2012) 64-71
- [13] M. Froment, E. Queau, J. R. Martin, G. Stremmsdoerfer, Structural and Analytical Characteristics of Adsorbed Pd-Sn Colloids, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 3373-3377
- [14] Y. Xia, J.M. Wiesinger, A.G. MacDiarmid, Camphorsulfonic acid fully doped polyaniline emeraldine salt: conformations in different solvents studied by an ultraviolet/visible/near-infrared spectroscopic method, *Chem. Mater.* 7 (1995) 443-445.
- [15] X. Li, X. Li, G. Wang, Fibrillar polyaniline/diatomite composite synthesized by one-step in situ polymerisation method, *Appl. Surf. Sci.* 249 (2005) 266-270.
- [16] P.L.B. Araujo, E.S. Araujo, R.F.S. Santos, A.P.L. Pacheco, Synthesis and morphological characterization of PMMA/Polyaniline nanofiber composites, *Microelectronics Journal* 36 (2005) 1055-1057.
- [17] S.E. Moulton, P.C. Innis, L.A.P. Kane-Maguire, O. Ngamna, G.G. Wallace, Polymerisation and characterisation of conducting polyaniline nanoparticle dispersions, *Current Applied Physics* 4 (2004) 402-406.
- [18] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobot, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Physical Electronics Inc., New York (1995)
- [19] J.G. Wang, K.G. Neoh, E.T. Kang, Polyaniline–palladium composite coatings for metallization of polyethylene substrate, *Applied Surface Science* 218 (2003) 231–244
- [20] W.J. Dressick, C.S. Dulcey, J.H. Georger, G.S. Calabrese, J.M. Calvert, Covalent binding of Pd catalysts to ligating self-assembled monolayer films for selective electroless metal deposition, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 210-220
- [21] A.Q. Zhang, C.Q. Cui, J.Y. Lee, and F.C. Loh, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1098
- [22] M. Higuchi, D. Imoda, and T. Hirao, Redox Behavior of Polyaniline–Transition Metal Complexes in Solution, *Macromolecules* 29(1996) 8277–8279
- [23] W. Dhaoui, M. Hasik, D. Djurado, A. Bernasik, A. Pron, Redox behaviour of polyaniline-palladium catalytic system in the presence of formic acid, *Synth. Met.* 160 (2010) 2546–2551

- [24] A. Drelinkiewicz, M. Hasik, S. Quillard, C. Paluszkiwicz, Infrared and Raman studies of palladium—nitrogen-containing polymers interactions, *Journal of molecular structure* 511-512 (1999) 205–215
- [25] M. Hasik, E. Wenda, A. Bernasik, K. Kowalski, J.W. Sobczak, E. Sobczak, E. Bielanska, Poly(*o*-toluidine) as the matrix for incorporation of palladium species from PdCl<sub>2</sub> aqueous solutions, *Polymer* 44(2003) 7809–7819
- [26] O.P. Dimitriev, Doping of polyaniline by transition-metal salts, *Macromolecules* 37 (2004) 3388–3395.
- [27] O.P. Dimitriev, Interaction of polyaniline and transition metal salts: formation of macromolecular complexes, *Polymer Bulletin* 50 (2003) 83–90
- [28] R.L. Cohen, K.W. West, Characterization of tin-palladium sols, *Chem. Phys. Letters* 16 (1972) 128–130
- [29] R.L. Cohen, K.W. West, Generative and stabilizing processes in tin-palladium sols and palladium sol sensitizers, *J. Electrochem. Soc.* 120 (1973) 502–508
- [30] R.L. Meek, A rutherford scattering study of catalyst systems for electroless Cu plating: Surface chemistry of mixed Pd, Sn colloids *J. Electrochem. Soc.* 122 (9) (1975) 1177-1185
- [31] I. Kulszewicz-Bajer, A. Pron, J. Abramowicz, C. Jeandey, J-L Oddou, J.W. Sobczak, Lewis acid doped polyaniline: preparation and spectroscopic characterization, *Chem. Mater.* 11 (1999) 552-556

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

---

Dans une première partie de ce travail de thèse, les nanostructures de polyaniline ont été élaborées, sans empreintes, par trois méthodes de synthèse chimique : l'oxydation rapide (OR), interfaciale (OI) et goutte à goutte ou ménagée (OM). Elles ont été déposées par deux procédés : *drop-coating* et dépôt *in-situ*.

Dans un premier temps, la caractérisation morphologique des nanostructures de polyaniline obtenues a été réalisée. Ces travaux ont montré une dépendance de la morphologie des nanostructures avec le procédé de dépôt. Le dépôt par *drop-coating* conduit à la formation de nanofibres hautement enchevêtrées, alors que le dépôt *in-situ* donne des nanoparticules en forme de choux-fleurs.

Une faible concentration d'aniline ( $< 1 \text{ M}$ ) est un paramètre essentiel pour l'obtention des nanostructures, avec une distribution en diamètre étroite et absence d'agrégats. Lorsque la concentration d'aniline est de  $0,1 \text{ M}$ , la rugosité des nanoparticules de PANI augmente pour former une structure en choux-fleurs de diamètre homogène d'environ  $300 \text{ nm}$ .

De plus, la diminution du rapport molaire oxydant/monomère ( $r$ ) permet aussi d'améliorer l'homogénéité des nanostructures en termes de dimensions.

Les trois méthodes de synthèse utilisées donnent des qualités de nanostructures (nanofibres et nanoparticules) similaires avec des dimensions uniformes. La méthode d'oxydation interfaciale forme des nanostructures ayant des dimensions inférieures à celles obtenues par les méthodes rapide ou goutte à goutte.

De même, la stabilité thermique des nanofibres obtenues par les trois méthodes de synthèse est meilleure que celle de la PANI conventionnelle, avec environ  $10^\circ\text{C}$  d'écart entre chacune. La décomposition de la PANI conventionnelle commence vers  $354^\circ\text{C}$ , celle de la PANI obtenue par OR à  $364^\circ\text{C}$ , par OM à environ  $374^\circ\text{C}$  et enfin par OI vers  $383^\circ\text{C}$ .

Dans une seconde partie, l'intérêt de ces nanostructures pour la détection d'ammoniac par rapport à la PANI conventionnelle a été prouvé en termes de sensibilité, de temps de réponse et de régénération et de limite de détection, ceci, quel que soit le procédé de dépôt. De plus, les nanostructures de PANI déposées *in-situ* montrent de meilleures performances à l'ammoniac que celles déposées par *drop-coating*, avec une sensibilité deux fois plus importante, une régénération trois fois plus rapide, un temps de réponse réduit de moitié et une limite de détection égale à la valeur d'exposition limite autorisée.

La sensibilité des nanostructures de PANI déposées *in-situ* augmente progressivement avec la diminution de la concentration molaire en monomère (de  $1 \text{ M}$  jusqu'à  $0,1 \text{ M}$ ), en raison de la surface spécifique élevée développée par la structure en choux-fleurs. Les meilleures

## Conclusion générale

---

sensibilités sont obtenues à faible température de synthèse. Le dopage acide par le CSA conduit à des nanostructures très sensibles alors que le dopage oxydant par l'iode  $I_2$  conduit à des couches très peu sensibles. Les sensibilités des nanostructures élaborées par les méthodes d'oxydation rapide ou ménagée sont plus élevées que celles obtenues avec la polymérisation interfaciale, et ce, indépendamment du rapport molaire. Également, les sensibilités obtenues à  $r=1$  sont meilleures que celles obtenues à  $r=0,5$ .

La stabilité environnementale des nanoparticules de PANI a été également étudiée. Elle a montré une diminution de la sensibilité au bout de 8 mois de stockage dans des conditions ambiantes. Cette diminution est d'autant plus importante que la sensibilité initiale est élevée. Ainsi, les couches élaborées avec le rapport molaire oxydant/monomère  $r=1$  vieillissent plus rapidement que celles synthétisées à  $r=0,5$ . Le processus de vieillissement est attribué à un dédopage causé par la volatilisation du dopant HCl. Cependant, dans le cas du dopage avec le CSA, le vieillissement est très faible.

Enfin, le mécanisme d'interaction des molécules d'ammoniac  $NH_3$  avec les atomes azote de la PANI se produit par la formation des groupements  $NH_4^+$  conduisant ainsi à la déprotonation de la PANI.

Dans une troisième partie, nous avons montré tout l'intérêt des nanocomposites PANI/Pd obtenus par l'insertion de colloïdes Pd/Sn dans la couche organique des nanostructures de polyaniline. En effet, la méthode de préparation des nanocomposites utilisée dans cette thèse, à partir de solutions colloïdales Pd/Sn, permet d'introduire non seulement des particules métalliques dans les nanostructures de PANI, mais aussi des dopants protoniques, oxydant et de coordination. Nous avons montré que, la quantité de colloïdes adsorbés à la surface des nanostructures de PANI, dépend en grande partie des conditions d'élaboration des colloïdes et donc de la tailles des particules métalliques. Elle est d'autant plus élevée que la taille des particules est grande.

Dans le cas de l'ajout *ex-situ* des colloïdes, le mécanisme de dopage se fait soit par protonation des imines, soit par oxydation des amines par les cations métalliques qui se réduisent à l'état métallique. La protonation peut avoir lieu par HCl ou par les ions métalliques de palladium et d'étain (exemple  $H_2PdCl_4$ , et  $H_2SnCl_3$ ), les complexes anioniques jouant alors le rôle de contre-ions, ou encore, par coordination des ions  $Pd^{2+}$  à la fois sur les atomes d'azote imine et amine. Cependant, dans le cas de l'ajout *in-situ* des colloïdes, une complexation par un acide de Lewis ( $SnCl_4$ ) sur les imines et les amines de la PANI a été décelée. La comparaison des deux méthodes d'ajout des colloïdes (*ex-situ* et *in-situ*) montre

## Conclusion générale

---

que la méthode *ex-situ* donne le niveau de dopage le plus élevé, les groupes imine et amine de la chaîne principale du polymère étant impliqués dans le processus de dopage, à la fois par leur protonation, par oxydation et par complexation. Cependant, les colloïdes ajoutés *in-situ* ont un effet minime sur la structure chimique et le niveau de dopage, en revanche, ils permettent d'augmenter la surface spécifique des nanostructures de PANI.

En perspective, il est intéressant d'étudier :

L'application des nanocomposites PANI/colloïdes comme capteur chimique d'ammoniac et de déterminer leur mécanisme d'interaction avec l'analyte détectée.

La détection d'autres gaz polluants tel que le mono-oxyde de carbone par les nanostructures de PANI ou les nanocomposites PANI/colloïdes.

D'étudier d'autres modes de transduction pour la détection d'ammoniac et notamment la transduction électrique et piézoélectrique.

D'élaborer des nanostructures de PANI et nanocomposites PANI/colloïdes par le procédé plasma froid, et de les appliquer comme capteur chimique.

## Abstract :

The ammonia absorption properties of polyaniline nanostructures are studied in terms of sensitivity, response and recovery times and stability. These characteristics are obtained by measuring, at room temperature, the absorbance variations at 632 nm. First, nanostructures are synthesized either by interfacial or rapid or dropwise polymerizations with the oxidant-to-monomer mole ratio equals to 0.5 or 1. The influence of the deposition method as well as the nature of the dopant on the gas detection properties are also studied. The results show a strong dependence of the morphology on the deposition method, the *in-situ* technique leads to the best sensitivity and response time. For this deposition method, the nanostructures sensitivity, response time and regeneration rate depend on the synthesis method, the dopant and the mole ratio. The ageing effect after 8 months under ambient conditions and the mechanism of interaction between the polyaniline nanostructures and ammonia molecules are also presented. In a second step, we present a new method of metal incorporation into the polyaniline nanostructures based on the use of palladium/tin colloidal solutions. The preparation of the PANI/Pd nanocomposite has been done either with the *in-situ* method or the *ex-situ* one. The results show that the *in-situ* adding of colloids affects mainly the morphology of nanostructures, however the *ex-situ* adding of Pd/Sn affects mainly their doping level.

**Keywords:** Polyaniline, Nanostructures, Nanocomposites, Gas sensors.

## ملخص

تم دراسة خصائص امتصاص غاز الأمونيا من طرف الهياكل النانومترية للبولي أنلين من حيث الحساسية، زمن الاستجابة، التجديد و الاستقرار بواسطة التغيير في الامتصاصية عند طول الموجة 632 نانومتر. تم إعداد الهياكل النانومترية عن طريق البلمرة: السريعة، البيئية وبالتنقيط باستعمال النسب المولية للمؤكسد/المنومير 0.5 و 1. في نفس الوقت، تم دراسة تأثير طريقة الترسيب وطبيعة المنشط على خصائص الكشف عن الغاز. بينت النتائج أن الشكل الظاهري يعتمد اساسا على طريقة الترسيب. التقنية الداخلية للترسيب اعطت افضل قيم الحساسية وزمن الاستجابة. تم دراسة أيضا تأثير الشيخوخة بعد ثمانية أشهر وآلية التفاعل بين البولي أنلين وجزيئات الأمونيا. في الخطوة الثانية، تم إدماج الجزيئات المعدنية في الهياكل النانومترية للبولي أنلين باستعمال الحلول الغروية من البلاديوم / القصدير باستخدام الطريقة الداخلية عن طريق إضافة الغرويات خلال البلمرة أو الخارجية عن طريق إضافة الغرويات بعد البلمرة. وأظهرت النتائج أن الإضافة الداخلية تؤثر بشكل رئيسي على التشكل الظاهري من خلال زيادة المساحة السطحية للجسيمات، بينما الإضافة الخارجية تؤثر بشكل رئيسي على مستوى التنشيط للهياكل النانومترية.

**الكلمات الدالة :** بولي أنلين، الهياكل النانومترية، المركبات النانومترية، أجهزة الاستشعار الغاز