



Faculté des Sciences
Département de Chimie industrielle
Spécialité : Chimie *Option : Matériaux Mixtes*

MEMOIRE
Présenté par

Mme SOUMEUR Djamila
Pour l'obtention du diplôme de Magister en chimie

Thème

**SYNTHESES ET CARACTERISATIONS DE
NANOCOMPOSITES POLYANILINE –MAGNETITE**

Soutenu en 2012devant la commission d'examen composée de :

<u>Qualité</u>	<u>Nom et Prénom</u>	<u>Grade</u>	<u>Etb d'origine</u>
Président	Mr N.BETTAHAR	Professeur	USTO
Rapporteur	Mme N.BENHARRATS	Professeur	USTO
Examineur	Mr H. ILIKTI	Professeur.	USTO
Examineur	Mme F.MOKHTARI	M.C. A	USTO

REMERCEMENTS

« Les conditions essentielles pour réussir sont la patience et la certitude du succès ».

John D. Rockefeller

Remerciements

Ce mémoire de Magistère a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie de Matériaux Mixtes de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran (USTO, « Mohamed Boudiaf » sous la direction de Madame le Professeur N.BEHARRATS.

Je tiens à vous exprimer Madame ma profonde gratitude pour avoir dirigé ce travail, pour l'opportunité qui m'a été donnée de travailler sur ce sujet et pour la confiance qui m'a été accordée. Il m'est agréable aussi de vous témoigner toute ma reconnaissance pour les conseils fructueux, les remarques pertinentes, les nombreuses qualités et compétences dont vous avez su me faire profiter. Grâce à vous, j'ai beaucoup appris.

Tous mes remerciements vont également à Monsieur N.BETTAHAR, Professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de soutenance.

Je tiens également à adresser mes vifs remerciements à Monsieur H. ILIKTI, Professeur au Département de Chimie de l'USTO pour avoir accepté d'examiner ce travail.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à Madame F.MOKHTARI Maître de Conférence au Département de Chimie de l'USTO pour avoir accepté d'examiner ce travail.

J'adresse aussi mes sincères remerciement à Madame N.OUIS pour sa disponibilité, son aide constante ses remarques, ses suggestions et ses encouragements qui ont permis d'apporter des améliorations à la qualité de ce rapport.

Je veux adresser également mes sincères remerciements à Messieurs A.AYOUNI et B.KAMRAOUI de l'entreprise TUBEX pour l'accueil qui nous a été réservé et pour les caractérisations DSC.

*Je souhaite également remercier Mademoiselle **H. HIDDOUR** pour les caractérisations par spectroscopie IR.*

*Mes sincères remerciements vont à Messieurs **G. BOUZIANE** et **A.SAHRAOUI** du laboratoire de physique des matériaux de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran pour leur aide dans les mesures électriques.*

*Je remercie, avec une aussi grande reconnaissance, monsieur **TOUATI**. Pour sa disponibilité et sa gentillesse pour l'accomplissement de ce mémoire.*

*Je remercie mon **MARI** et mon adorable fille **HIBA MERIEM** avec qui j'ai le bonheur de partager ma vie .Il n'y a pas de **mots** assez forts pour les remercier à leurs justes valeurs. Un grand Merci!*

*Je désire remercier toute **MA BELLE-FAMILLE** ainsi que **MA FAMILLE** qui ont toujours été à mes côtés et que j'aime plus que tout, Surtout toi, petite sœur.*

*Je suis également reconnaissante à de nombreuses personnes qu'elles soient ici ou pas. Mes remerciements à : **Samia, Assia, Fatiha1, Fatiha2, Meriem, Fatima, Karima**, pour l'aide qu'elles m'ont apportée. Merci d'avoir été et d'être toujours là à mes côtés et pour les bons moments passés ensemble.*

*Pour n'oublier personne : **Merci!!!!!!!!!!!!** à tous ceux qui ont partagé avec moi un moment de travail ou bien de détente ces quatre dernières années.*

TABLE DES MATIERES

"Il n'y a pas de réussite facile ni d'échecs définitifs."
Marcel Proust

INTRODUCTION GENERALE	01
REFERENCES	07

CHAPITRE I

LES POLYMERES CONDUCTEURS ET CONJUGUES

	08
I.1	Introduction
I.2	Systèmes conjugués
	I.2.1. Mécanisme de la conductivité électronique
	I.2.1. 1. Théorie des bandes
	I.2.1.2. Dopage des polymères π conjugués
I.3	Polyaniline
	I.3.1. Historique
	I.3.2 Structures de la polyaniline
	I.3.2.1. La polyaniline conductrice (dopée)
	I.3.3. Différentes voies de synthèse de la polyaniline
	I.3.3.1. Les voies de synthèses chimiques
	I.3.3.2. Les voies de synthèses électrochimiques
I.4	Mécanisme de la polymérisation oxydative de l'aniline
I.5	Applications des polymères conducteurs intrinsèques
	REFERENCES

CHAPITRE II

GENERALITES SUR L'OXYDE DE FER ET LES NANOCOMPOSITES

II.1	Introduction	28
II.2	Définition d'un matériau composite	28
II.3	Charges	28
	II.3.1 Définition	28
	II.3.2 .propriétés et caractéristiques	29
	II.3.3 les différents types de charges	30
	II.3.3.1 Carbone	30

II.3.3.2	Charges métalliques	30
II.3.3.3	Charges organiques	31
II.3.3.4	Oxydes et hydrates métalliques	31
II.4	La magnétite	31
II.4.1	Structure atomique de la magnétite l'oxyde de fer	32
II.4.2	Matériaux ferromagnétiques	33
II.4.3	Synthèse de Fe ₃ O ₄ (magnétite)	35
II.5	Propriétés électriques des oxydes	36
II.6	Les matrices polymères	37
II.6.1	Composites avec métaux	38
II.6.2	Propriétés des matériaux nanocomposites à renfort magnétite	39
II.6.3	Composés multifonctionnels	39
II.7	Application des composites	40
	REFERNCES	41

CHAPITRE III

SYNTHESES ET CARACTERISATIONS DES NANOCOMPOSITES

PANI/MAGNETITE

III .1	Introduction	44
III.2	Synthèse et caractérisations de la polyaniline	45
III.2.1	Synthèse de la polyaniline	45
III .2.2	Caractérisations de la polyaniline	46
III .2.2.1	Spectroscopie IR	46
III .2.2.2	Diffraction des rayons X	48
III.2.2.3.	Analyse calorimétrique différentielle DSC	49
III.2.2.4	Spectroscopie UV-Visible	49
III .2.2.5	Conductivité électrique	50
III.3	Synthèse et caractérisations de la magnétite	51
III.3.1	Synthèse de la magnétite	51
III.3.2	Caractérisations de la magnétite	51
III .3.2.1	Spectroscopie IR	51
III.3.2.2	Diffraction des RX	52

III.3.2.3	Analyse calorimétrique	53
III.3.2.4	Mesure de La conductivité électrique	54
III.4	Synthèse et caractérisations des nanocomposites PANI / Fe₃O₄	55
III.4.1	Synthèse des nanocomposites PANI / Fe ₃ O ₄	55
III.4.2	Caractérisations des nanocomposites	56
III.4.2.1	Spectroscopie IR	56
III.4.2.2	Diffraction des rayons X	60
III.4.2.3	Conductivité électrique	63
	REFERENCES	67
CONCLUSION GENERALE		69
REFERENCES		71
ANNEXES		73

INTRODUCTION GENERALE

"Derrière chaque grand succès, il y a un grand acte de sacrifice." Guruku, film indou

De nos jours, il est impossible d'ignorer l'importance des plastiques dans le développement des nouvelles technologies. En effet, ils sont présents dans tous les domaines, de l'alimentaire à l'aérospatiale en passant par les cosmétiques. Ils sont légers, simples à mettre en œuvre et ont un prix de revient nettement plus bas que la majorité de leurs concurrents.

La découverte en 1977 [1] du premier polymère conducteur intrinsèque (PCI), le polyacétylène, a élargi les domaines d'application des polymères en leur ouvrant les portes de la conduction électrique jusque-là réservée aux métaux et aux matériaux semi-conducteurs. Les nouveaux développements sont par exemple, la réalisation de batteries légères, de capteurs, de blindages électromagnétiques, de composants électroniques ou encore d'écrans couleurs souples.

Les polymères organiques conducteurs constituent une nouvelle classe de « métaux synthétiques » qui peuvent, pour certains, combiner les propriétés chimiques et physiques des polymères avec les propriétés de conduction des métaux et semi-conducteurs [2-3]. Toutefois, jusqu'à maintenant les inconvénients majeurs résidaient dans les difficultés de mise en œuvre et dans leur faible stabilité chimique [4].

En 1985, MacDiarmid et al [5] mettent au point la synthèse de la polyaniline (Pani). Cette dernière est de plus en plus utilisée, en raison de son faible coût de synthèse comparé aux autres polymères conducteurs, de son dopage et de sa mise en œuvre aisée, de sa bonne stabilité à l'air ambiant et surtout de ses bonnes propriétés de conduction électronique permettant d'atteindre des conductivités macroscopiques supérieures à 10^2 S.cm^{-1} . De plus, la polyaniline constitue un cas à part parmi les polymères conducteurs puisqu'elle a la particularité de pouvoir passer d'un état semi-conducteur à un état conducteur non seulement par dopage redox, mais également par dopage acide-base [6].

Au début des années 90, une nouvelle famille de matériaux est née, connue sous le nom « Nanocomposites ». Ils sont caractérisés par la dispersion de l'ordre du nanomètre dans les matrices polymériques [7]. Ceci engendre une nette amélioration

des propriétés mécaniques et électriques du polymère, pour de faibles fractions en poids de la charge dispersée.

L'objectif de cette étude consiste en les synthèses et caractérisations de nanocomposites polyaniline -magnétite (Fe_3O_4) dans le but d'étudier les variations des propriétés électriques des matériaux obtenus en fonction du taux de charge en Fe_3O_4 .

Nous avons réparti le mémoire en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les polymères conducteurs et à une description détaillée de la polyaniline, de ses modes de synthèse et de ses propriétés et applications.

Le deuxième chapitre est une revue bibliographique sur les différents types de charges ; nous insistons particulièrement sur la magnétite et sur les nanocomposites à base de magnétite et matrices polymériques.

Le troisième et dernier chapitre est composé de trois parties :

La première est consacrée à la description des protocoles utilisés dans la synthèse de la polyaniline et aux résultats des différentes techniques d'analyses utilisées. La deuxième partie porte sur l'élaboration de la magnétite Fe_3O_4 , qui servira par la suite comme charge, et ses caractérisations. Dans La troisième partie ; nous nous sommes intéressée à l'élaboration des nanocomposites PANI/ Fe_3O_4 . Nous avons étudié l'effet de la concentration de la charge et celui d'un surfactant, le SDS, sur les propriétés électriques des nanocomposites synthétisés.

Nous terminerons ce travail par une conclusion générale dans laquelle nous présentons le bilan des résultats obtenus et quelques perspectives quand à l'application des matériaux obtenus.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. Bouhadid. Conception, caractérisations et mise en œuvre de matériaux organiques conducteurs pour des applications dans le domaine des capteurs chimiques, Thèse doctorat de Université de PAU et des Pays de l'Adour-France. p21 (2008)
- [2] M. Kurian, A. Dasgupta, M.E. Galvin, C.R. Ziegler, F.L. Beyer, *Macromolecules*, 39 p. 1864-1871 (2006).
- [3] A. Michael and D. Philippe, *Mater. Sci. Eng. R28*, p. 1-63 (2000).
- [4] N. Drolet. Étude de la complexation ionique de la polyaniline avec des tensioactifs et des mésogènes fonctionnalisés, thèse doctorat de l'université laval-canada ,p 9 (2001).
- [5] K. Lee, S. Cho, S.H. park, A.J. Heeger, C.W. Lee, S.H. Lee. *Nature*, 441. P65 (2006).
- [6] A.pron. tetra- et polyaniline dopées par des acides *n*-alcanesulfoniques: structures et propriétés électroniques Thèse doctorat de l'université joseph fourier-grenoble i .p 7 (2007).
- [7] K. Masaya, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 42, p. 819-824 (2004).

Chapitre I

LES POLYMERES CONDUCTEURS ET CONJUGUES

I.1. INTRODUCTION

Dans les domaines de l'électricité et de l'électronique, les polymères ont longtemps été utilisés comme isolant ou diélectrique. A partir des années cinquante, la recherche manifesta un vif intérêt pour l'étude des matériaux associant les propriétés mécaniques des polymères classiques et les propriétés électriques des métaux. Deux méthodes furent étudiées pour synthétiser de tels matériaux :

➤ La première consiste à introduire dans une matrice polymère des poudres ou fibres métalliques. On obtient alors un polymère dit "charger", la conduction étant assurée par les particules introduites. On parlera de polymère conducteur extrinsèque pour souligner le caractère "étranger" des charges de conduction. Les valeurs de conductivité, limitées par la préservation des propriétés mécaniques du polymère hôte, sont de l'ordre de 10 S/cm.

➤ La deuxième méthode consiste à créer des porteurs de charge mobiles sur la chaîne polymère elle-même. Ces matériaux sont appelés polymères conducteurs électroniques intrinsèques (PCEI). Cette méthode de synthèse est véritablement née en 1977 à la suite des travaux de Heeger, MacDiarmid et Shirakawa [1] qui dopèrent le polyacétylène. Ces travaux ont été récompensés par l'attribution du prix Nobel de chimie, en l'an 2000, aux auteurs Alan Heeger, Alan MacDiarmid, et Hideki Shirakawa pour "leurs rôles dans la découverte et le développement des polymères conducteurs électroniques". Dans le reste de ce manuscrit, nous parlerons uniquement des PCEI.

I.2. SYSTEMES CONJUGUES [1]

Dans les polymères isolants, appelés aussi polymères saturés (par exemple le polyéthylène $(CH_2)_n$), chaque atome de carbone de la chaîne macromoléculaire est lié par une liaison simple (de type σ) à quatre atomes voisins (hybridation sp^3). Tous les électrons des couches électroniques externes sont impliqués dans des liaisons

covalentes. Il n'y a donc pas de charge libre susceptible de se déplacer le long de la chaîne; le matériau est alors un isolant électrique.

Dans les PCEI, la structure est différente : chaque atome de carbone est lié uniquement à trois atomes différents, ce qui laisse un électron libre par atome de carbone. Ces électrons, placés dans les orbitales pz, se forment par recouvrement avec les orbitales voisines des liaisons π . Une liaison sur deux est une liaison double. On dit alors des PCEI qu'ils sont des polymères conjugués, c'est à dire qu'ils présentent une alternance de simples et doubles liaisons.

Les liaisons simples, de type σ qui correspondent à la mise en commun de deux électrons dans les orbitales profondes, assurent la cohésion du squelette carboné de la même manière que dans les polymères saturés. Les doubles liaisons (liaisons π) sont responsables de la rigidité des polymères et limitent leur solubilité.

On pourrait imaginer une délocalisation totale des électrons π sur l'ensemble de la macromolécule, à l'instar des cycles aromatiques, aboutissant ainsi à une conduction de type métallique et à des liaisons C-C de longueur équivalente. Compte tenu du caractère quasi unidimensionnel du système et du couplage de l'onde électronique avec les vibrations du squelette carboné (phonons), les macromolécules minimisent leurs énergies par la localisation des électrons sur une certaine distance, résultant en l'alternance de simples et de doubles liaisons. Ceci crée une modulation de la longueur de liaison C-C, une augmentation de la longueur de maille et l'ouverture d'un gap dans la densité d'état.

L'instabilité de Peierls tend à disparaître lorsque la température augmente ou que les couplages tridimensionnels entre chaînes sont suffisamment forts.

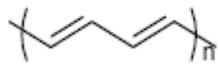
A l'état non dopé, les PCEI sont donc des semi-conducteurs présentant un gap de l'ordre de 1 à 4 eV et de faibles conductivités : de 10^{-10} à 10^{-16} s.cm⁻¹.

Les polymères conducteurs, intrinsèques [3, 4], Ce terme regroupe la famille des polymères conjugués. Cette structure comprenant des liaisons conjuguées particulièrement sensible au dopage est responsable de leurs propriétés conductrices. Cependant, les systèmes réels diffèrent des structures idéales parfaitement ordonnées (représentés par la figure I.1) par la présence de défauts (irrégularité d'enchaînement par exemple) qui interrompent la conjugaison [5]. De plus, les effets de la conjugaison ne se propagent que sur une distance caractéristique appelée longueur (effective) de conjugaison. Cette dimension caractéristique est donc différente de la longueur réelle de la macromolécule et contrôle les propriétés

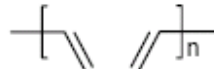
électroniques. Les polymères conjugués non substitués peuvent être séparés en différentes catégories :

- ✓ Systèmes polyéniques, comme le polyacétylène.
- ✓ Systèmes aromatiques, comme le poly(p-phénylène).
- ✓ Systèmes mixtes aromatiques-vinyléniques, comme le poly(p-phénylène
- ✓ Systèmes hétérocycliques aromatiques, comme le polythiophène, polypyrrole, le polyfurane.
- ✓ Systèmes avec hétéroatomes dans la chaîne principale, comme la polyaniline.

Polyénique

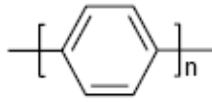


trans - polyacétylène
(*trans* - PA)



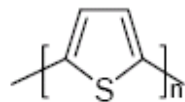
cis - polyacétylène
(*cis* - PA)

Aromatique

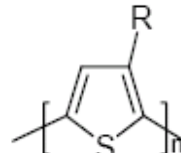


Poly(*para*-phénylène)
(PPP)

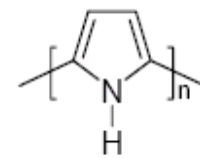
Aromatique hétérocyclique



Poly(thiophène)
(PT)

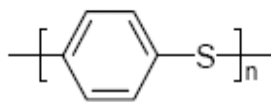


Poly(3-alkylthiophène)
(P3AT)

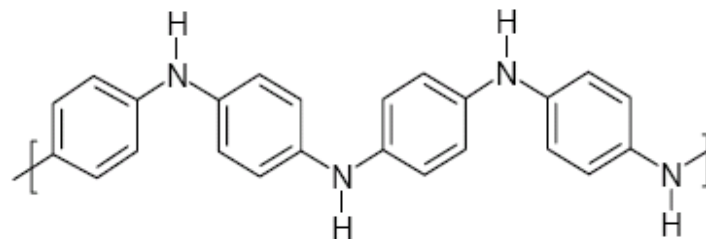


Poly(pyrrole)
(PPy)

Aromatique hétéroatome

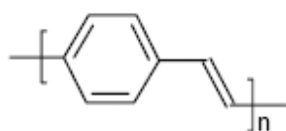


Poly(*para*-sulfure de phénylène)
(PPS)

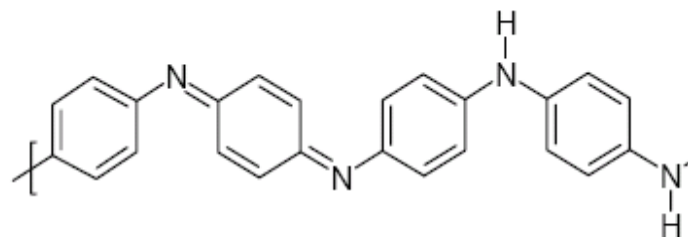


Leucoéméraldine base : forme totalement réduite
(PANI - LEB)

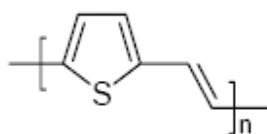
Mixte



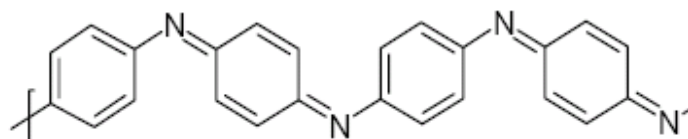
Poly(*para*-phénylènevinylène)
(PPV)



Eméraldine base : forme partiellement oxydée
(PANI - EB)



Poly(*para*-thiénylènevinylène)
(PTV)



Pernigraniline base : forme totalement oxydée
(PANI - PNGB)

Fig. I.1: Structures chimiques des principales familles de polymères conjugués

La présence de liaisons doubles et de liaisons simples alternées, en plus des nombreuses interactions inter-chaînes, induit une grande rigidité au sein de ces matériaux. En effet, les polymères conducteurs sont dans leur grande majorité insolubles et infusibles. Ces caractéristiques ont non seulement, dans un premier

temps, beaucoup limité leur étude par les techniques de caractérisations, mais aussi retardé leurs applications technologiques.

I.2.1.Mécanisme de la conductivité électronique

I.2.1. 1. Théorie des bandes

La théorie qui permet d'expliquer la structure d'un matériau est la théorie des bandes [6,7]. Les polymères conjugués possèdent une structure de bande caractéristique, avec des niveaux d'énergies des orbitales moléculaires liantes de (type π) caractérisées par une orbitale HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), se trouvant dans la bande de valence et des orbitales moléculaires antiliantes (de type π^*) caractérisées par une orbitale LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), situées dans la bande de conduction [8]. La zone comprise entre la bande de valence et la bande de conduction est appelée bande interdite (E_g). Pour qu'il y ait conduction électronique, les électrons doivent passer de la bande valence à la bande de conduction et ainsi franchir cette bande interdite.

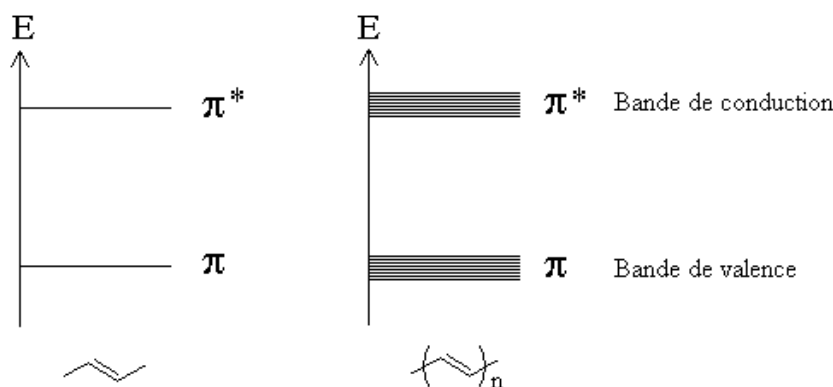


Fig. I.2 : Niveaux d'énergie des orbitales π dans un polymère conducteur.

La bande interdite d'un matériau est un paramètre clef qui gouverne sa conductivité électrique. Il est donc possible de faire une distinction qualitative entre les isolants et les semi-conducteurs ou un métal par la largeur de leur gap (Figure I.3). Dans un isolant, le gap est large ($E_g = 3 \text{ eV}$), il n'y a donc aucune chance d'exciter un électron pour qu'il passe dans la bande de conduction. Dans un métal, le gap est nul ; il y a continuité entre les bandes de valence et celles de conduction, il y a donc toujours des électrons susceptibles de conduire le courant. Pour les semi-conducteurs, la bande interdite est étroite ($0.5 \text{ eV} < E_g < 3 \text{ eV}$), ainsi les électrons peuvent se déplacer lorsqu'on applique un champ électrique.

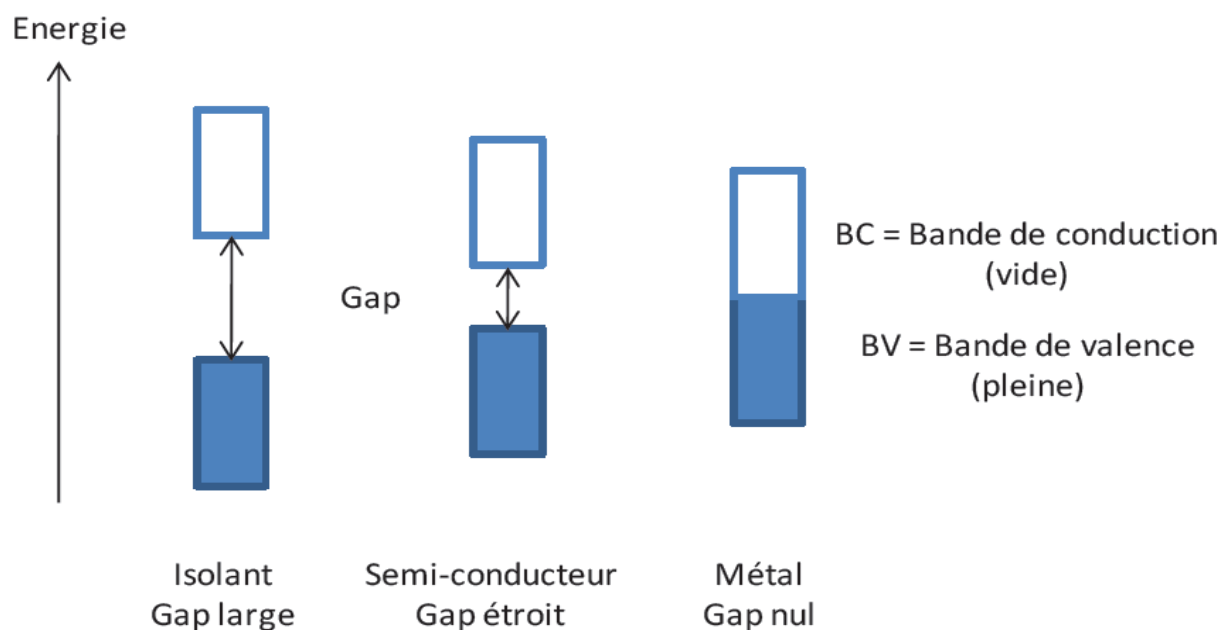


Fig. I.3: Représentation dans le modèle de bandes des différents matériaux : Isolant, Semi-conducteur et Métal.

Dans cette classification, la plupart des polymères conjugués non dopés se situent à la frontière entre les isolants et les semi-conducteurs. Les gaps des polymères conjugués les plus étudiés sont indiqués sur le (Tableau I.1)

Tableau I.1 : Valeurs des bandes interdites de certains polymères conjugués.

Polymère conjugué	Gap (eV)
Trans-PA	1.4-1.5 [9]
PANI-EB	1.4 [10]
PANI-PNG	1.8-2.0 [10]
PT	2.0-2.1 [11]
PPY	3.2 [12]

Pour pouvoir allier les propriétés mécaniques des polymères conjugués à celles conductrices des métaux, on effectue des modifications de leurs structures. Ces modifications permettent de moduler la valeur du gap ainsi que la position des bandes de valence et de conduction, grâce à l'ajout de charge.

Ce processus chimique qui, par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, est appelé dopage. On peut ainsi obtenir de fortes conductivités, comparables dans certains cas à celles des métaux (Figure I.4).

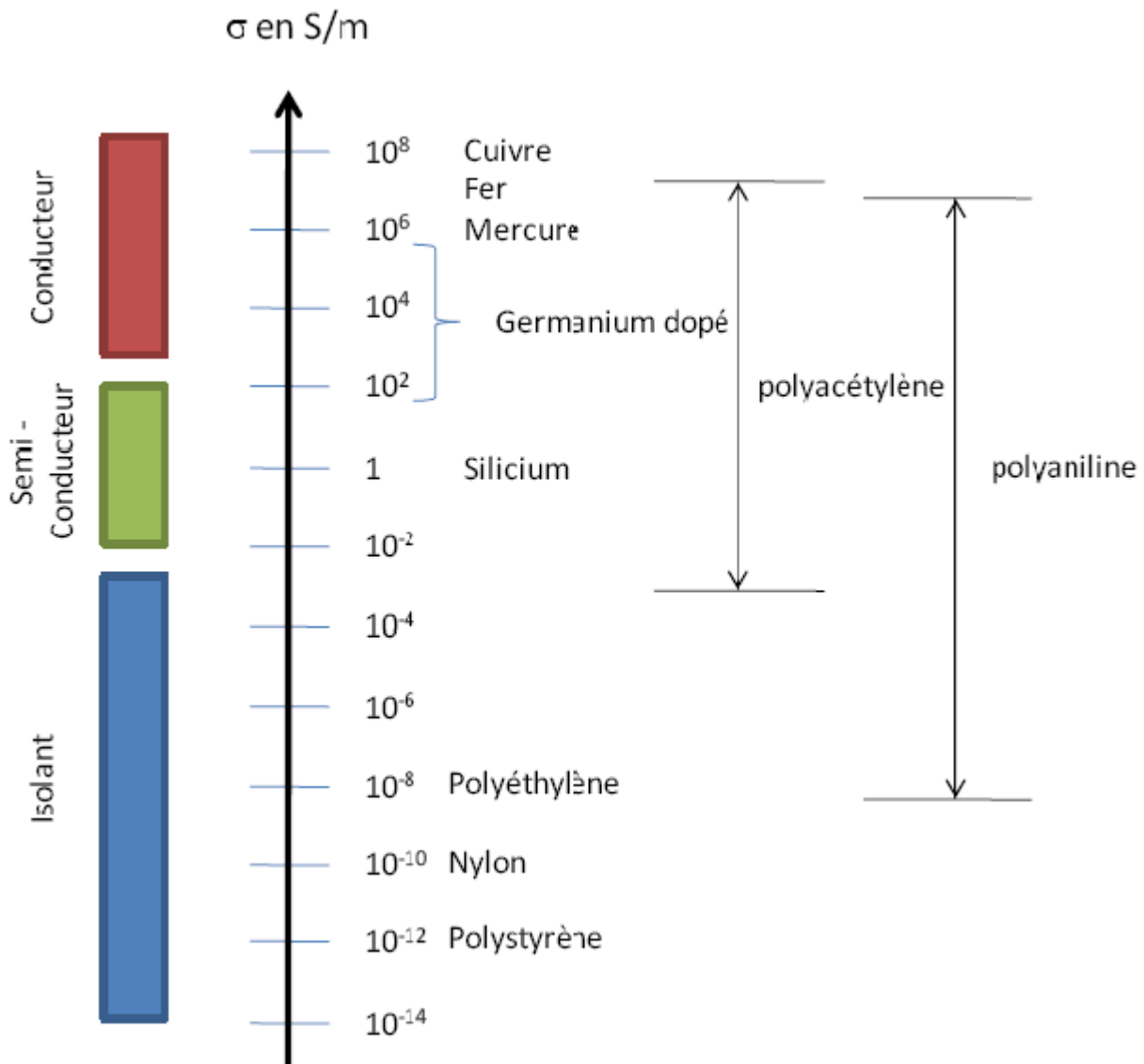


Fig. I.4: Echelle de conductivité de quelques polymères et autres corps en S.cm⁻¹.

I.2.1.2. Dopage des polymères π conjugués

Tels que mentionnées précédemment, les polymères conjugués dans leur forme neutre sont isolants ou semi-conducteurs. Pour qu'ils deviennent de bons conducteurs électroniques, il est nécessaire d'introduire des défauts électroniques directement dans le système π conjugué de la chaîne principale du polymère. Par la suite, lors de l'application d'un champ électrique, le transport de ces défauts de charges le long de la chaîne principale et entre les chaînes du polymère induira la conductivité du matériau.

C'est à l'aide de processus d'oxydo-réduction qu'il est possible d'introduire des charges dans les polymères conjugués. Ces processus sont communément appelés dopage. Il existe deux types de dopage, le dopage p et le dopage n :

Le dopage p consiste à introduire des défauts électroniques positifs dans la chaîne principale du polymère, c'est-à-dire que ce dernier est sous sa forme oxydée. Le dopage n, quand a lui, fait intervenir des défauts négatifs et le polymère est sous sa forme réduite. Par ailleurs, des contre-ions, appelés dopants, sont insérés le long de la chaîne polymère pour assurer l'électroneutralité. Ce dernier est donc l'élément déterminant du caractère conducteur ou isolant du polymère. Ce dernier est donc transformé en un sel constitué de la chaîne polymère chargée positivement ou négativement et de contre-ions (Figure II.5). Leur présence à proximité des chaînes polymères n'est pas sans conséquence sur les propriétés de transport électronique du matériau : il a été montré que leur rôle pouvait être déterminant dans la mise en solution [13], dans l'organisation structurale [14] et dans la stabilisation d'un état de type métallique [15].

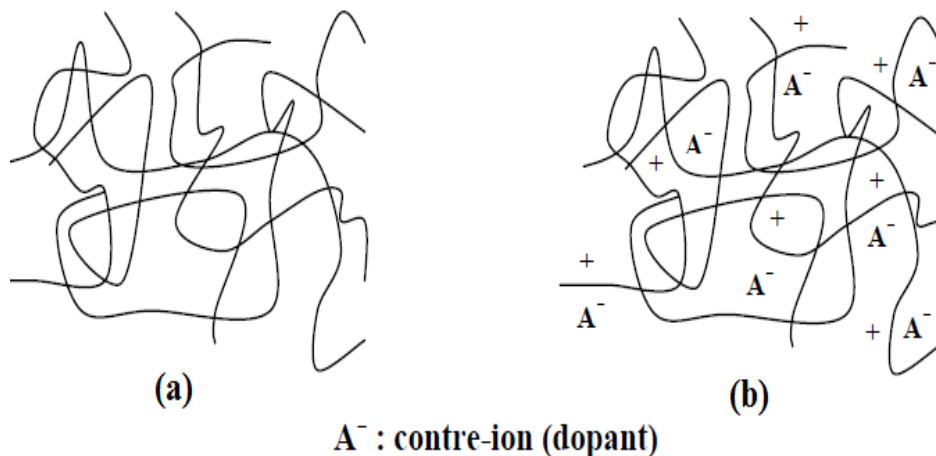


Fig. I.5: Processus de dopage d'un polymère conducteur :
 (a) : polymère conjugué non dopé
 (b) : polymère conjugué dopé; sel conducteur (polymère chargé + dopant).

Par exemple, lorsqu'on oxyde le polyparaphénylène, on induit un défaut électronique positif et on obtient ainsi un polaron de la forme oxydée (Figure I.6) par une deuxième oxydation on obtient le bipolaron de la forme oxydée et on peut constatée l'apparition des bandes bipolaroniques.

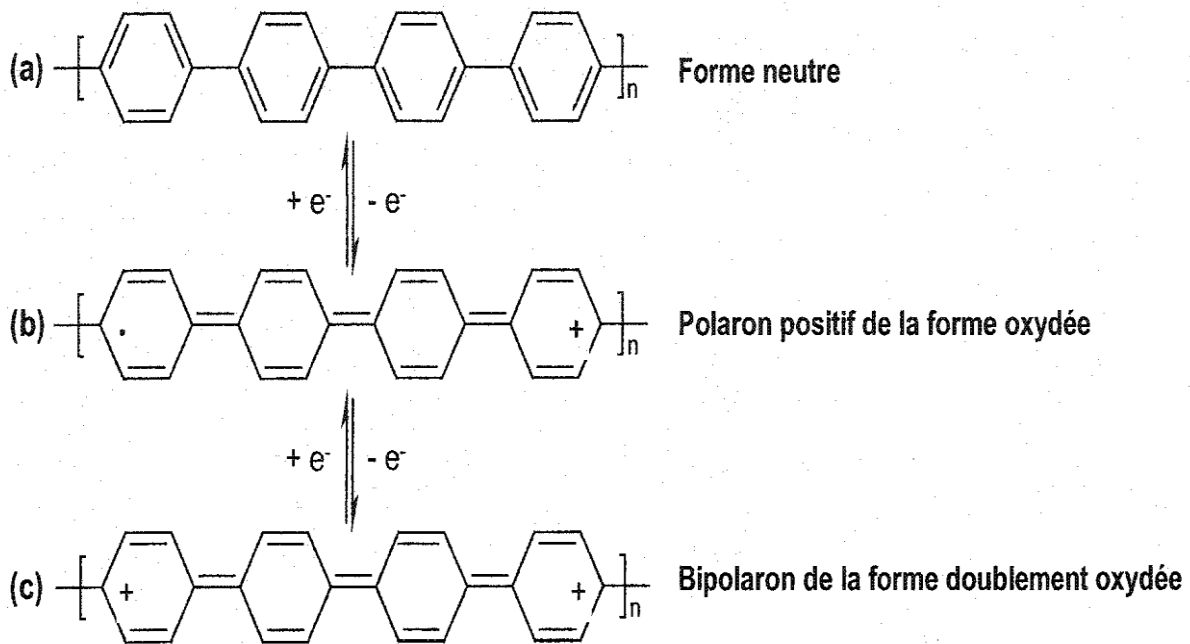


Fig. I.6: Dopage d'une chaîne du polyparaphénylène et formation d'un polaron et d'un bipolaron.

Ce dopage de type p amène la formation de nouvelles bandes énergétiques situées entre la bande de valence et la bande de conduction (Figure I.7). Cela a pour effet de diminuer la largeur de la bande interdite et d'augmenter par le même fait la conductivité électrique du matériau.

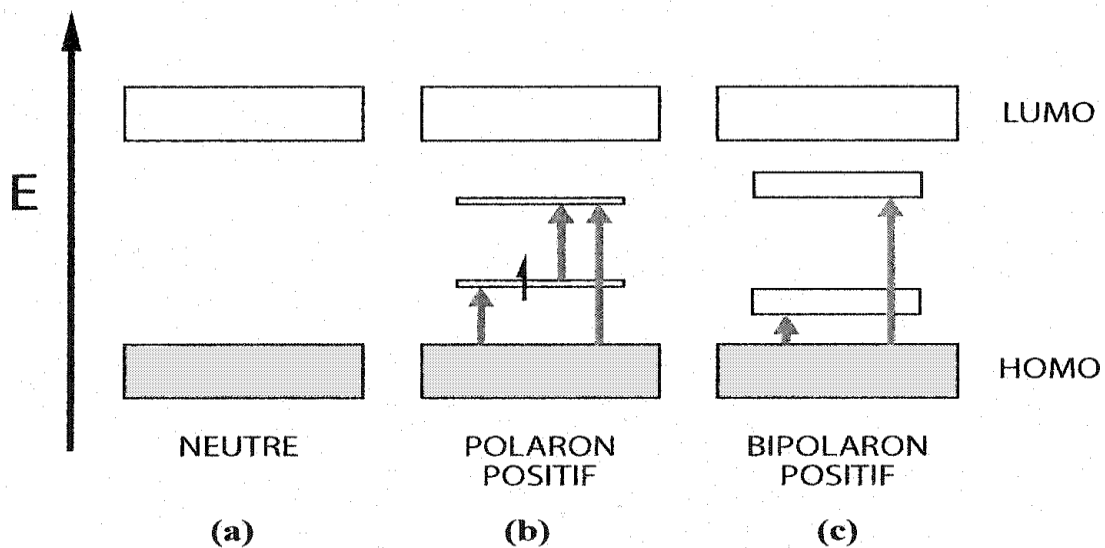


Fig. I.7 : Transition électronique permise pour le polyparaphénylène (a) neutre, (b) d'un bipolaron positif, (c) d'un bipolaron positif

I.3. POLYANILINE

I.3.1. Historique

La polyaniline est sans doute le plus ancien polymère conjugué, En effet son existence remonte à 171 ans depuis l'année 1834 ou elle a été accidentellement obtenue par Runge sous forme d'un dépôt noir indésirable [16]. En 1856, W.H. Perkin découvre la mauvéine par oxydation de l'aniline en présence de toluidine qui devient ainsi le premier colorant industriel breveté fait de la PANI [16]. Quelques années plus tard, en 1862, H.Letheby réussit à synthétiser pour la première fois la polyaniline par oxydation électrochimique de l'aniline [17] sous la forme d'un précipité vert foncé, dans des conditions aqueuses acides baptisé sous le non de noir d'aniline (Figure I.8).

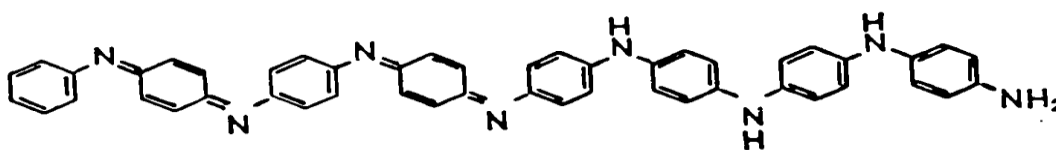


Fig. I.8 : Formule de la polyaniline préparée par Letheby [17].

Pendant les années qui ont suivi, de nombreux chercheurs comme Lightfoot en 1863, Coquillon en 1875 et Nietski en 1878 ont commencé à s'intéresser à ces nouveaux produits. Au début du 20^{ème} siècle, les chimistes ont entrepris l'étude de ce noir d'aniline. Ainsi, en 1907 Willstatter et *al.* [18], ont considéré le noir d'aniline comme un composé formé d'une chaîne à huit noyaux ayant une structure indamine (Figure I.9).

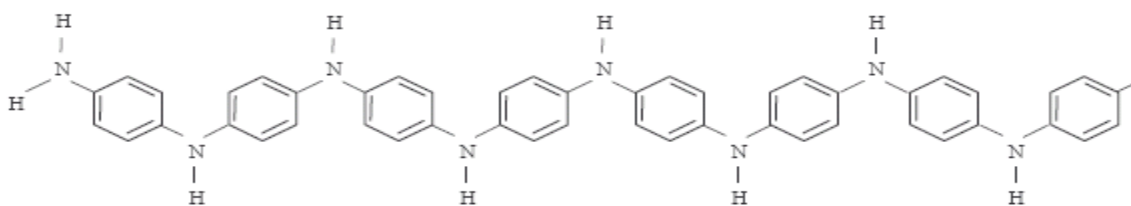


Fig. 1.9: Structure de l'indamine

La constitution de ce polymère est restée longtemps mal définie ; ce n'est qu'en 1910 que Green *et* Woodhead. [19] s'imposent comme les pionniers dans la recherche concernant la polyaniline. Ils proposent une description de sa structure chimique. Le groupe de Surville montra en 1968 les propriétés redox de la polyaniline [20]. En outre, pendant toute cette période, rien n'a été connu au sujet de ses propriétés électriques. Néanmoins, l'intérêt vis avis de ce polymère ne s'est vraiment développé qu'après la découverte par shirakawa *et al.* des propriétés de

conduction du polyacétylène [21].c'est ainsi qu'en 1989, Bridgestone-Seiko commercialisa pour la première fois une pile rechargeable ultra mince fabriquée avec une cathode de PANI [21] et en 1992, Cao et mil trouvèrent que le contre-ion de l'acide utilisé pour doper la polyaniline permet d'obtenir un polymère électro-conducteur [22] .Ceci a constitué le début d'une grande explosion, le nombre de publications concernant la polyaniline est depuis en pleine croissance.

La polyaniline est apparue comme un matériau prometteur grâce à ses propriétés spécifiques. En effet, en comparaison avec les autres polymères conducteurs, la PANI a une très bonne stabilité environnementale [23], une facilité d'élaboration avec un coût relativement bas de son monomère [24] et une conductivité électrique contrôlable par dopage acido-basique [25].

I.3.2 Structures de la polyaniline

Le terme polyaniline est un nom générique pour une famille entière de polymères qui se distinguent par leur degré d'oxydation dont la formule générale est donnée sur la (Figure I.10) [26] .

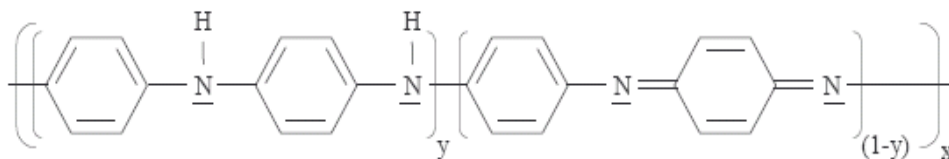


Fig. I.10 :
Structure

générale de la polyaniline [26] .

B et Q représentent les cycles (C₆H₄) respectivement dans leur forme benzoïque et quinoléique. Le paramètre (X) représente le degré d'oxydation du polymère, quant au paramètre (Y), il indique le taux de dopage. Les différents degrés d'oxydation sont directement liés à la présence des atomes d'azote sur la chaîne principale; ils jouent aussi un rôle fondamental dans le processus de dopage, et sont ainsi responsables des différentes propriétés physico-chimiques associées à la polyaniline.

I.3.2.1. La polyaniline conductrice (dopée) :

La forme conductrice de la polyaniline (ES) est porteuse de charges. Ces charges sont apportées par protonation. Le sel de polyéméraldine est la seule forme conductrice

de la polyaniline. Elle est de couleur verte et peut atteindre des conductivités de quelques dizaines à plusieurs centaines de $S.cm^{-1}$ [31]. tout en gardant de très bonnes propriétés mécaniques.

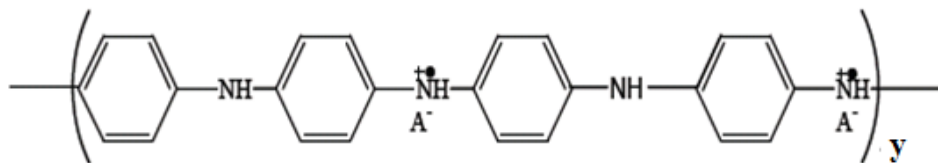


Fig. I.11 : Structure de l'Éméraldine Sel (PANI-E.S)

Toutefois, comme beaucoup d'autres polymères conducteurs, la forme conductrice de la polyaniline (PANI-E.S) est insoluble dans la plupart des solvants usuels, et reste difficile à utiliser dans les procédés standards.

I.3.3. Différentes voies de synthèse de la polyaniline

I.3.3.1. Les voies de synthèses chimiques

La polyaniline est généralement obtenue par oxydation chimique directe de l'aniline.

La synthèse par voie chimique oxydante développée par MacDiarmid et *al.* en 1984 s'est imposée comme la procédure standard pour l'obtention de la PANI [27]. Le protocole réactionnel met en présence un oxydant : le peroxydisulfate d'ammonium $((NH_4)_2S_2O_8)$ [28], le bichromate de potassium $(K_2Cr_2O_4)$ [29] et le trichlorure ferrique $(FeCl_3)$ [30].

Cependant, la synthèse la plus usuelle est réalisée avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (HCl, 1 mol/L) (pH entre 0 et 2) et d'oxydant persulfate d'ammonium avec un rapport molaire oxydant/aniline inférieur ou égal à 1,15 [31]. Afin de limiter les réactions secondaires, la température de synthèse est comprise entre 0 et 2 °C [32]. La durée de réaction varie généralement entre 1 et 2 heures.

I.3.3.2. Les voies de synthèses électrochimiques [33].

Pour ce type de synthèse, il est nécessaire de plonger deux électrodes (anode et cathode) reliées à un générateur de courant continu dans une solution contenant le monomère à polymériser. Dans le cas de la polyaniline, l'électro-synthèse se fait par oxydation anodique de l'aniline. L'avantage de cette méthode est l'obtention directe

de films d'architecture et d'épaisseur contrôlée (composite ou non). Malheureusement, elle nécessite l'utilisation de matériel spécifique et la surface des dépôts est limitée par la taille des électrodes. Cette caractéristique restreint la mise en œuvre notamment dans le cas d'une application industrielle.

I.4. MECANISME DE LA POLYMERISATION OXYDATIVE DE L'ANILINE

Le mécanisme de la polymérisation oxydative de l'aniline a été étudié par plusieurs auteurs [34 ,35] .La première étape de la polymérisation est l'oxydation du monomère afin d'obtenir un cation radical (Figure I-12): Le radical cation aniline possède plusieurs formes de résonance.

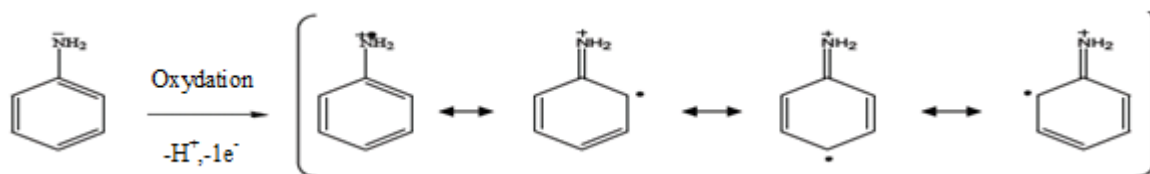


Fig. I.12: Formation du cation radical de l'aniline.

Dans la suite, deux mécanismes sont proposés :

- a) Le couplage du cation radical formé avec une molécule neutre de l'aniline (Figure I.13).

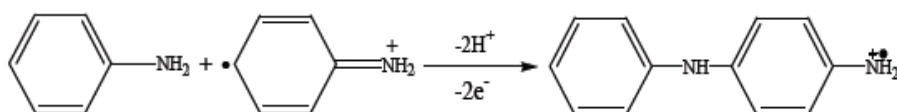


Fig. I.13 : Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline.

- b) Où bien le couplage de deux cations radicaux (Figure I.14). Ce deuxième mécanisme est plus largement accepté dans la littérature.

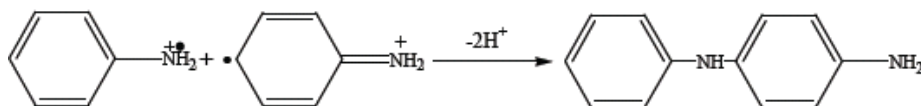


Fig. I.14 : Couplage de deux cations radicaux.

Dans l'étape de propagation de la chaîne polymère, le dimère est oxydé en un cation radical, puis il est de nouveau couplé avec un cation radical, ou peut être couplé avec un autre dimère de type cation radical (Figure I.15).

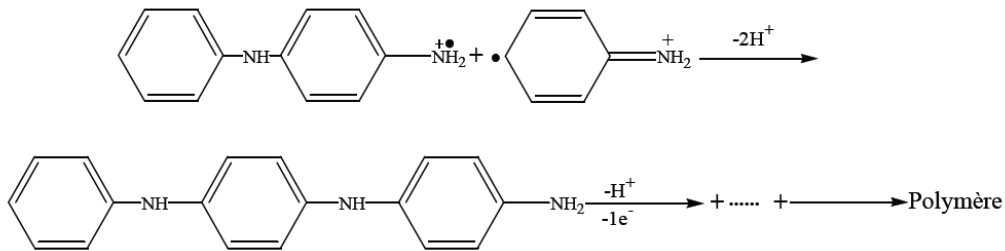


Fig. I.15: Propagation de la chaîne polymère de polyaniline.

La chaîne polymère obtenue est sous la forme réduite (L.E). Lors de l'étape de propagation, cette forme est alors oxydée et se transforme en pernigraniline (P.N.G.B) (Figure I.16).

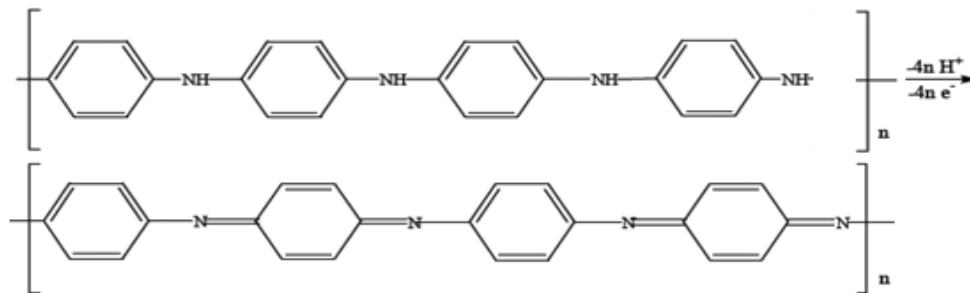


Fig. I. 16 : Oxydation de la forme leucoéméraldine on pernigraniline.

Dans l'étape suivante, le polymère totalement oxydé est réduit à l'état semi-oxydé par l'intermédiaire de réactions d'oxydo-réduction du monomère (Figure I.17).

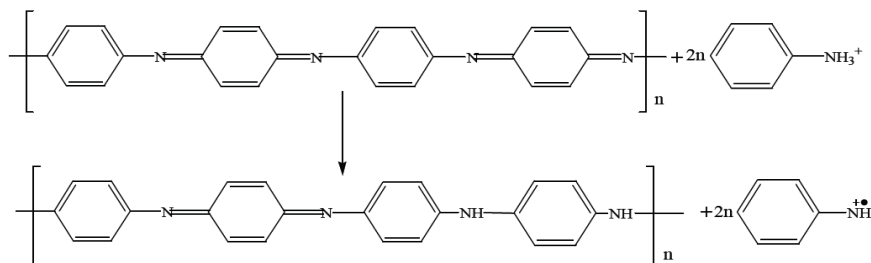


Fig. I.17 : Transformation de l'état totalement oxydé ($x=1$) à l'état semi-oxydé ($x=0,5$).

En réalité, la polymérisation se fait dans un milieu acide, ce qui permet simultanément la protonation des sites imines, une forme base de la PANI. A ce stade, la polyaniline est sous sa forme émeraaldine sel.

I.5 Applications des polymères conducteurs intrinsèques

Du fait de leur conductivité qui peut être élevée et de leur facilité de mise en forme, ces polymères sont particulièrement intéressants pour des applications commerciales. [36]

Par rapport aux acides et aux bases, leurs bonnes propriétés mécaniques et leur forte résistance leur ouvrent divers domaines d'application :

Cette classe de matériaux est considérée comme très prometteuse pour des applications dans divers domaines. Ces principales applications sont présentées sur le (Tableau II.2).

Tableau II.2 : Principales applications de polyaniline.

Polyaniline	
Les diodes électroluminescentes	[37].
les transistors à effet de champs	[38].
Les cellules photovoltaïques	[39].
Les lasers polymères	[40].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] F. Arnaud Mesures de bruit en 1/f sur des composites : polyaniline / polyméthacrylate de méthyle, *Thèse Doctorat, l'université Joseph Fourier*, p.2 (2004).
- [2] R. E. Peierls, Oxford Univ. Press, Londres (1956)
- [3] A.J.Singer, J.V.Quinn, R.E.Clark, J.E.Hollander, *Surgery*, 131, p.270 (2002).
- [4] G.Wegner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **20**, p.361, (1981).
- [5] Walatka, M.M. Labes, *Phys. Rev. Lett.*, **31**, p.1139 -2124 (1973).
- [6] F.Kuchenmeister, M.Bottcher, M.Meusel, E.D.Meier, *Polym. Ads. Technol.*, **9**, p.806 (1998).
- [7] A.J.Attias, Polymères Conjugués et polymères conducteurs électroniques, *Techniques de l'Ingénieur*, **E 1862** (2002).
- [8] R.S.Ptember, R.C.Hoffman, H.S.Hu, J.E.Cocchiaro, C.A.Viands, R.A.Murphy, T.O.Poehler, *Polymer*, **28**, p.574 (1987).
- [9] J.H.Borrough, R.H.Friend, *Kluwer Academic Press, Dordrecht*, p.555 (1991).
- [10] P.Reiss, A.Pron, in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Ed H. S. Nalwa Californy, **6**, p. 587(2004).
- [11] M. Sato, S. Tanaka, K. Kaeriyama, *Met.Synth*, **14**, p.279 (1986).
- [12] G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, *Met.Synth*, **51**, p.383 (1992).
- [13] L. Zuppiroli, M. N. Bussac, S. Paschen, O. Chauvet, L. Forro, *Phys. Rev.* **50**, p. 5196 (1994).
- [14] A.G. Macriamid, A.J. Epstein, *Met.Synth*, **85**, p.69 (1995).
- [15] R.S. Kohlman, J. Joo, Y.Z. Wang, J.P. Pouget, H. Kaneto, T. Ishiguro, A.J. Epstein, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, p.773 (1995).
- [16] A.G.Macdiamid, J.C, Chiang, A.F.Richter, Ed L.Alcacer, Portugal, p.105 (1984).
- [17] H.Letheby, *J. Am. Chem.*, **15**, p.161 (1862).
- [18] Willstatter, Moore, *Ber.*, **40**, p.2665 (1907).
- [19] A.J.Green, A. E.Woodhead. *J. Chem. Soc.Chem*, **97**, p.2338 (1910).
- [20] R. Surville, M. Josefowicz, M.J. Yu, L.T.Perichon, R. Buvet, *Acta. Electrochim.*, **13**, p.1451 (1968).
- [21] T.Nakajima, T. Kawagoe, *Met. Synth*, **28**, p.629 (1989).
- [22] Y.Cao, P.Smith, A.J. Heeger, *Met. Synth*, **91**, p 48 (1992)
- [23] K.G.Neoh, E.T.Kank, S.H.Khor, K.L.Tan, *Polym.Degrad.Stad.* **27**, p.107 (1991).

- [24] S.H.Khor, K.G.Neoh, E.T.Kang, *J.Appl.Polym.Sci*, **40**, p.2015 (1990).
- [25] a)Ray,G.E.Asturias,D.L.Kershner,A.F.Richter,A.G.MacDiarmid,A.J.E.pstein ,Polyaniline : doping structure and derivatives, *Met.Synth* ,**29**, p.141-150(1989).
b)A.Ray, A.F.Richter, G.MacDiarmid, A.J.Epstein, *Synth. Mett*, **29**, p.151-156(1989).
- [26] D. N.Debarnot, F. P.Epaillard, *Analytica Chimica Acta*, **1**.p.475 (2003).
- [27] H.Treichel, G.Ruhl, R.Ansmann, R.Wurl, Ch.Mullen, M.Dieltmeir, *Micromolectron,Eng*, **40**,p.1(1998).
- [28] P.Sait, D.H.Vilca, C.Barbero, M.C.Miras, A.J.Motheo.*J.Polym .Europeans*, **40**, p.1445-1450 (2004) .
- [29] A. Boyle, J.P. Penneau, E. Genies, C. Riekiel, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **30** , p.265 (1992).
- [30] I.Szdenkova,M.Tobolokovam,J.Stejeskal,*Polymer.Deg.Stad* ,**11**,p. 193(2004).
- [31] A.A. Syed, M.K. Dinesan, *Review Talanta*, **388**, p.815 (1991).
- [32] S. Picart, F. Miomandre, V. Launay, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, **95**, p.581(2001).
- [33] C. Scott, J. H. Kaufman, P. J. Brock, R. DiPietro, J. Salem, J. A. Goitia.. *J. Appl. Phys.* **79**, p.2745 (1996).
- [34] M. Breitenbach, K.H. Heckner, *J. Chem. Electroana*, **43**, p.267 (1973).
- [35] Y. Wei, G.W. Jang, C.C. Chan, K.F. Hsueh, R. Hariharan, S.A. Patel, C.K. Whitecar, *J. Chem. Phys*, **94**, p.7(716 (1990)..
- [36] M Quintin, Synthèse et caractérisation de nanoparticules et de nanocomposites, thèse de doctorat, Université Bordeaux I, (2006), p 24
- [37] C. Scott, J. H. Kaufman, P. J. Brock, R. DiPietro, J. Salem, J. A. Goitia. *J. Appl. Phys.* **79**, p.2745 (1996).
- [38] G.Wang, J. Swensen, D. Moses, A. J. Heeger.. *J. Appl. Phys.* **93**, p.6137 (2003).
- [39] A. G. Manoj , K. S. Narayan.. *Opt. Mater.* **21**, p.417 (2002).
- [40] F. Hide, M. A. Diaz-Garcia, B. J. Schwartz, A. J. Heeger,*Acc. Chem. Res.* **30**, p.430 (1997).

Chapitre II

Généralités sur l'oxyde de fer et les nanocomposites

II.1. INTRODUCTION

L'idée d'améliorer les propriétés des matériaux existe depuis toujours. En effet, l'homme cherche continuellement à perfectionner les propriétés des matériaux qui l'entourent ou qu'il fabrique en les associant ou en les combinant entre eux de diverses manières. C'est ce qui est communément appelé les matériaux composites.

La qualification de matériaux composites peut s'appliquer à toute association intime de matériaux immiscibles qui confère aux matériaux résultant des propriétés différentes (généralement améliorées) par rapport aux matériaux initiaux pris individuellement [1].

II.2. DEFINITION D'UN MATERIAU COMPOSITE

On peut définir un composite comme un matériau composé de différents éléments Hétérogènes. Les composites sont, en général, constitués d'une matrice qui assure la rigidité, la propriété électrique..., et d'une autre phase (appelée charge) qui a des propriétés spécifiques (magnétique, mécaniques, thermiques) que l'on souhaite retrouver dans le matériau composite [2].

II.3. CHARGES [3]

II.3.1 Définition

On désigne sous le nom général de charge toute substance inerte, minérale ou végétale qui, ajoutée à un polymère de base (matrice), permet de modifier de manière sensible les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques, les propriétés rhéologiques (écoulement, thixotropie), l'apparence (opacité, couleur, texture), d'améliorer l'aspect de surface, de diminuer le fluage ou bien, simplement de réduire le prix de revient du matériau transformé.

II.3.2 .propriétés et caractéristiques

Pour un polymère donné, le choix d'une charge est déterminé en fonction des modifications recherchées pour l'objet fini. D'une manière générale, les substances utilisables comme charges de matières plastiques devront d'abord satisfaire à un certain nombre d'exigences telle que :

1 - La Compatibilité avec la résine de base : non toxicité, absence de coloration ou d'impuretés gênantes, neutralité et inertie chimique, stabilité à la chaleur et à la lumière, faible absorption d'eau, aucune influence sur la stabilité du polymère ou sa couleur.

2 - La Mouillabilité : bonne répartition des poudres dans la matrice polymérique ou adhérence des fibres à la résine de base.

3 - L'uniformité de qualité et de granulométrie.

4- Le Bas prix de revient (sauf pour des applications bien spécifiques de haute performance).

Les charges réunissant l'ensemble de ces qualités sont rares mais on peut toutefois pallier certains défauts par le traitement spécial de la charge ou l'utilisation d'agents de couplage appropriés.

Généralement, les charges sphériques ou sphéroïdales ont une faible action interfaciale avec la matrice polymérique et se comportent comme des agents d'extension inertes qui remplacent par effet de masse un certain volume de polymère dans le matériau plastique. Ainsi, les poudres et les farines bon marché ont un intérêt économique. Ces charges réduisent le coût de l'opération de moulage, diminuent le retrait et améliorent quelquefois la résistance mécanique du matériau (en particulier en compression).

Au contraire, les charges fibreuses donnent lieu à une interaction importante entre leur surface et la matrice polymérique et jouent donc (à l'exception des fibres végétales) le rôle de renfort de la matière plastique. Elles améliorent la résistance à la rupture, augmentent la rigidité et assurent une meilleure conservation de ces propriétés à température élevée. On les appelle souvent charges renforçantes ou charges de renforcements.

Les charges minérales permettent souvent l'amélioration des propriétés diélectriques, l'augmentation de la résistance à la chaleur et à l'humidité, l'augmentation de la densité de la matière à mouler et la diminution du retrait.

II.3.3 Les différents types de charges

On distingue plusieurs familles de charges :

II.3.3.1 Carbone

a- Noir de carbone

Le noir de carbone est utilisé depuis très longtemps dans l'industrie des plastiques, à la fois comme colorant, pigment, barrière anti-UV et antioxydant. La conductivité électrique des matériaux chargés augmente avec le taux de carbone et avec la finesse des particules.

b- Fibres de carbone et de graphite

Ce sont des renforts dits à haute performance. la fibre de carbone est devenue l'agent de renfort utilisé dans un grand nombre de matériaux composites modernes notamment en aéronautique et dans certains articles de sport.

La fibre de carbone est constituée en majeure partie de graphite, qui possède des propriétés mécaniques aussi élevées que celles du diamant.

II.3.3.2 Charges métalliques

L'addition de poudres ou de paillettes métalliques (aluminium, cuivre, nickel, fer, etc...) Est effectuée pour rendre conducteurs de l'électricité ou de la chaleur les matériaux plastiques employés en aérospatiale, en électronique et en particulier pour la protection électromagnétique de divers dispositifs.

II.3.3.3 Charges organiques

a- Charges organiques naturelles : telles que les charges cellulosiques, farines de bois, farines d'écorces de fruits et de noyaux, fibres végétales, pâtes de cellulose, amidons.

b- Charges organiques synthétiques : on constate souvent une amélioration des caractéristiques des résines contenant des charges synthétiques sous forme de poudres de polymères.

II.3.3.4 Oxydes et hydrates métalliques

Parmi les oxydes et hydrates métalliques nous citons par exemple:

a- L'oxyde de zinc : c'est un pigment blanc qui forme une barrière anti-UV et qui confère aux résines une bonne conductivité électrique ainsi qu'une haute résistance à la chaleur et aux intempéries.

b- L'oxyde de béryllium : il est utilisé sous forme de microsphères dans les résines époxydes ; il augmente la conductivité électrique et thermique.

c - L'oxyde de fer : Les oxydes de fer sont les ferrites les plus connus historiquement. Les types d'oxyde de fer sont nombreux ; parmi on cite la magnétite. nous expliciterons ici les principales caractéristiques physico-chimiques de la magnétite Fe_3O_4 [4] :

II.4 LA MAGNETITE

La magnétite (Fe_3O_4) est un minéral de couleur noire, opaque et à l'aspect métallique.

Son nom est reconnu par l'International Mineralogical Association (I.M.A.). La magnétite a une histoire très ancienne et ses propriétés continuent, encore aujourd'hui, de fasciner.

La découverte de la magnétite est attribuée au grec, Magnés, fils d'Eole, qui aurait remarqué ce matériau sur le mont Ida en Crète en constatant qu'il était attiré par les clous de ses chaussures et la pointe de sa houlette. La magnétite a connu bien des utilisations et reste encore un des matériaux les plus étudiés et utilisés [6].

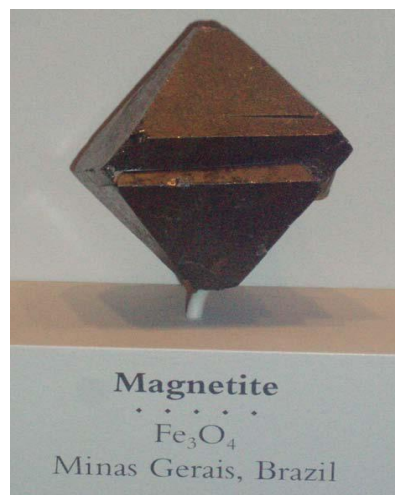


Fig. II.1: Cristal de Magnétite [5]

II.4.1 Structure atomique de la magnétite Fe_3O_4

La structure de la magnétite Fe_3O_4 a été établie dès 1915 à l'aide de la diffraction des rayons X par Bragg et par Nishikawa [Bragg W. H., 1915 ; Nishikawa S., 1915]. La maille élémentaire de la magnétite est un arrangement cubique face centré (cfc) Son groupe d'espace cubique est $Fd 3m$ (n°227), et son paramètre de maille est $8,3970 \text{ \AA}$ [7].

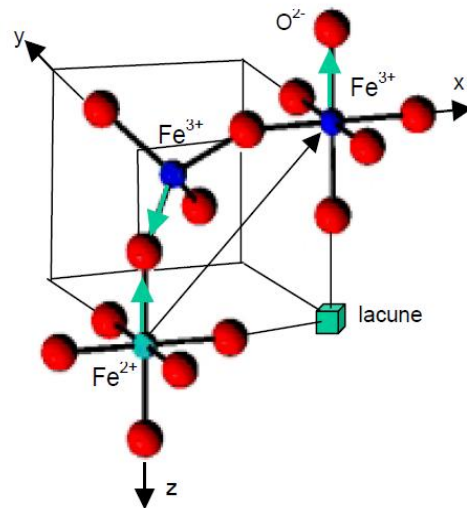


Fig. II.2 structure de la magnétite [8]

- Les ions O^{2-} sont aux mêmes positions,
- 1 ion Fe^{2+} sur 4 a disparu (lacune)
- 1 ion Fe^{2+} sur 4 restes inchangés (position et charge)
- 2 ions Fe^{2+} ont récupéré la charge du Fe^{2+} disparu et sont devenus Fe^{3+}
- La flèche représente un déplacement électronique responsable de la conductivité de la magnétite.

La magnétite appartient à la famille des ferrites.

II.4.2 Matériaux ferromagnétiques [9]

Il existe des matériaux pour lesquels l'aimantation est très importante et peut persister en l'absence du champ magnétique extérieur. Ce sont en général des substances qui comportent des électrons non appariés dans des couches profondes écrantées par des couches externes saturées.

Exemple : le fer : la couche 4s complète fait écran à la couche 3d.

- Dans ces matériaux, les moments magnétiques atomiques sont orientés dans le même sens sur de petits domaines de cristallisation (interaction de proche en proche entre les atomes)

Sous l'action d'un champ magnétique assez fort, ces domaines tendent à s'orienter dans le même sens

- le champ magnétique résultant est renforcé (aimantation).
- le matériau canalise les lignes de champ magnétique
- si on augmente le champ extérieur B_0 , on atteint une limite de l'aimantation : le matériau est saturé.

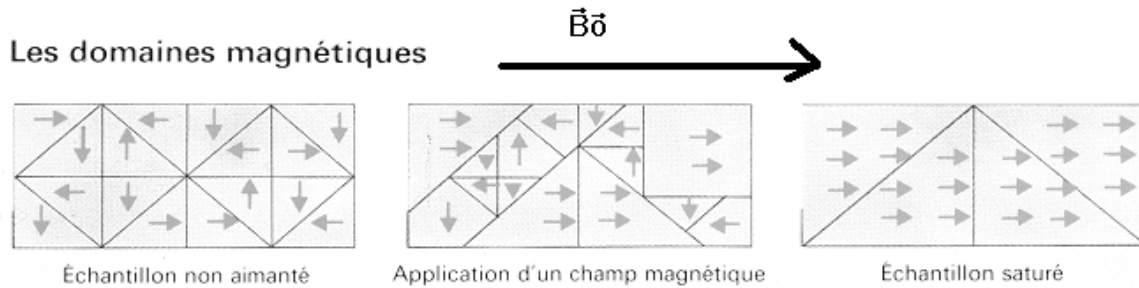


Schéma 15 : Alignement des moments magnétiques pour un composé ferromagnétique [10].

On peut distinguer différents cas :

Cas 1 : matériaux ferromagnétiques doux.

- ✓ Cette aimantation (jusqu'à saturation) se fait très facilement (avec un champ B_0 extérieur faible), on peut avoir une aimantation très forte (B résultant fort)
- ✓ Cette aimantation pourra subsister quand on cessera d'appliquer le champ extérieur : on a alors une aimantation rémanente forte.

Mais un faible champ extérieur contraire à l'aimantation ou une faible élévation de température ou même des chocs seront suffisants pour que les domaines se réorientent aléatoirement avec perte de l'aimantation : la désaimantation est alors facile. On parle dans ce cas de matériaux ferromagnétiques doux.

Exemple : le fer, certains aciers de fer et nickel, des ferrites (ex : $NiFe_2O_4$) : sont utilisés dans les bobines des moteurs, alternateurs, transformateurs, etc. ...où ils sont soumis à des champs magnétiques variables)

Cas 2 : matériaux ferromagnétiques durs

Si l'aimantation jusqu'à saturation a nécessité un champ extérieur B_0 très fort alors l'aimantation sera rémanente et permanente car les domaines resteront bloqués et nécessiteront beaucoup d'énergie pour rebasculer (nécessité d'un champ extérieur

opposé très fort ou une haute température pour désaimanter le matériau). On appelle de tels matériaux les ferromagnétiques durs.

Exemple : la magnétite, l'alliage Al Nico, les aciers spéciaux, sont utilisés pour fabriquer des aimants permanents.

II.4.3 Synthèse de Fe_3O_4 (magnétite)

La synthèse des Nanoparticules de magnétite par co-précipitation chimique a été choisie comme méthode pour synthétiser des nanoparticules pour cette étude. Cette méthode produit des nanoparticules en grandes quantités (ordre du gramme) dans un temps relativement court et les produits chimiques utilisés sont peu coûteux et facilement disponibles. Ces deux avantages sont importants dans la fabrication de nanocomposites dans les applications potentielles. La co-précipitation a été réalisée la première fois en 1925 par WeloetBaudisch, qui ont étudié la transformation de phase d'oxyde de fer en fonction de la température [11], le travail par de Massart [12] est le plus cité par les groupes de recherche contemporains. Le but principal de la recherche au début d'un travail impliquant la coprécipitation était d'étudier le comportement magnétique dans un seul domaine [13-14], mais les études actuelles sur les nanoparticules magnétiques synthétisées sont axées sur les applications potentielles.

La polyvalence et la simplicité de coprécipitation a fait de cette technique l'une des plus utilisées pour produire des nanoparticules. La même procédure est utilisée pour synthétiser d'autres types de ferrites, comme MnFe_2O_4 et CoFe_2O_4 , en changeant simplement le sel de métal précurseurs [15-16]. Les nanoparticules produites par coprécipitation sont généralement poly dispersés, mais d'une forme généralement sphérique. Cependant, en fonction des conditions de réaction, un groupe de recherche a rapporté des géométries à facettes, (par exemple des particules cubiques) [17].

La synthèse par coprécipitation présente l'avantage de travailler en milieu aqueux, ce qui est un point primordial lorsque l'on envisage des applications biomédicales. La stabilisation des oxydes de fer sous forme de suspension colloïdale aqueuse est rendue possible par peptisation acide ou basique, sans l'intervention de tensioactif organique.

II.5 Propriétés électriques des oxydes [18].

Le courant électrique peut résulter du mouvement de deux types de charges :

- les ions (anions et cations) : la migration des ions entraîne le déplacement de la charge associée ;
- les charges électroniques : électrons libres et trous d'électron.

Le déplacement des ions peut se faire de deux manières :

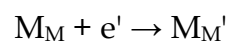
- soit les ions se glissent entre les ions « fixes » du réseau, on parle de mouvement « interstitiel » ;
- soit il existe une lacune dans un réseau (un ion manquant), un ion du réseau peut alors « sauter » dans la position vide ; on parle de mouvement « lacunaire ».

La charge transportée n'est pas la charge de l'ion elle-même, mais la différence entre le charge de l'ion et la charge que l'on aurait si le réseau était parfait à cet endroit, ce que l'on appelle la « charge effective ».

Par exemple : dans l'alumine Al_2O_3 , l'ion aluminium dans le réseau a une charge $3+$; la charge « naturelle » d'un site d'aluminium est donc $3+$. Si maintenant le site est occupé par un ion de fer Fe^{2+} en substitution, alors le site est en déficit de charge positive ; sa charge effective est donc -1 . Dans la notation de Kröger et Vink, on note ceci « Fe_{Al}' ». Ainsi, un déplacement de l'ion positif Fe^{2+} correspond en fait au déplacement d'une charge négative dans le réseau.

Une position interstitielle est vide dans un cristal parfait, sa charge « naturelle » est donc nulle. Dans ce cas, la charge effective du site est la charge réelle de l'espèce qui l'occupe.

Un électron libre ou un trou d'électron sont considérés en position interstitielle. Leur déplacement suit une loi d'Ohm classique. Ils peuvent toutefois être capturés par un ion et modifier la charge locale, par exemple :



Ils se déplacent alors avec l'ion.

Le déplacement des ions peut être le seul fait de l'agitation thermique ; on parle alors de « diffusion », le courant électrique généré étant une conséquence de cette migration. Mais le déplacement peut aussi être créé par

- un gradient de potentiel chimique ;
- un gradient de potentiel électrostatique (tension).

II.6 Les matrices polymères

Les nombreux polymères disponibles sur le marché sont principalement utilisés sans renforts, seuls quelques-uns sont utilisés comme matrices pour des matériaux composites. Les aspects principaux dictant le choix de la matrice sont par exemple sa compatibilité avec les renforts, ses propriétés mécaniques et électriques.

En effet, les polymères possèdent des propriétés chimiques, physiques et thermiques variées qui vont influencer sur les propriétés des nanocomposites [19].

II.6.1 Composites avec métaux [20].

La qualité d'un conducteur composite plastique/ métal dépend beaucoup des qualités des particules conductrices utilisées, en particulier de la nature du métal, de la forme et de la taille des particules.

L'oxydation de la surface des particules métalliques diminue notablement la qualité des contacts ; une forme lamellaire allongée est essentielle au bon contact de ces particules entre elles dans la matrice polymère. La conductivité de ces composites est bien sûr en fonction de la concentration des particules conductrices dans le polymère :

- à faible concentration, au dessous d'un certain seuil (de l'ordre de 20% de métal, en volume, le matériau ne conduit pas (c'est le seuil de percolation).
- à plus forte concentration, le matériau perd ses propriétés mécaniques ; il devient cassant.

La concentration limite de 20% en volume de métal correspond à une concentration de 70% en masse [19]. Les laques conductrices à l'argent fonctionnent à des concentrations de cet ordre. Elles sont utilisées pour la confection d'électrodes de test ou de contact dans l'industrie électronique.

II.6.2 Propriétés des matériaux nanocomposites à renfort magnétite

Des particules de la magnétite ont été employées comme la phase de renforcement incluse à l'intérieur de la matrice de polymère ; la magnétite est unique parce qu'elle a la magnétisation de saturation la plus élevée (92-100 emu/g) [20] et un volume exceptionnellement bas, résistivité (1.068×10^{-2} de Ω centimètre) [21]. La magnétite a le potentiel désiré pour fournir des propriétés magnétiques, électriques, et mécaniques au composé final.

Les propriétés électriques et magnétiques des nanoparticules dépendent de leur taille [22-23].

Tableau 1-3. Liste de composants multifonctionnels proposés et leurs propriétés de contribution.

	Mécanique	Magnétique Perméabilité	Conductivité Électrique et thermique	Attributs
Matrice Polymère	•			Léger
Charge Fe₃O₄	•	•	•	M _s élevé et basse résistivité M _s = f (taille de nanoparticule)
PANI enduit			•	M _s élevé et basse résistivité M _s = f (taille de nanoparticule)

II.6.3 Composés multifonctionnels

Dans ce système, les propriétés magnétiques sont transmises par les particules magnétites et les propriétés mécaniques fournies par la matrice de polymère et renforcée par les particules [24].

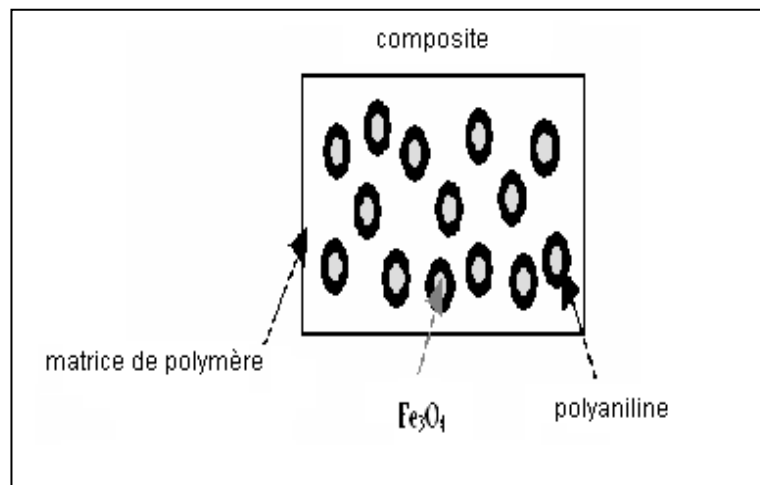


Schéma 1-3. Composés multifonctionnels.

II.7 Application des composites [25]

Les polymères conducteurs ont un succès particulier en raison de leurs excellentes propriétés électroniques et de leurs conductivités.

La multifonction des polymères conducteur est un sujet important dans le domaine de la science des matériaux. En particulier, la polyaniline (PANI) qui a été un sujet d'étude intense pendant le passé en raison de ses propriétés intéressantes telles que les propriétés électronique et chimique, la stabilité environnementale élevée. Elle montre un grand potentiel pour des applications comme les diodes lumineuses, les sondes chimiques, et les dispositifs électroniques.

La Magnétite ou Fe₃O₄ est un matériau avec une structure cubique. Fe₃O₄ stable avec une cristallinité élevée et des propriétés magnétiques connues. En outre, Fe₃O₄ a de nombreuses applications potentielles : catalyseurs, analyses biologiques, sondes chimiques.

Les matériaux ferromagnétiques sont aussi couramment utilisés dans les Magnétoscopes (les bandes d'enregistrement), les écouteurs, les voitures, le téléphone, ils sont sur les cartes de crédit.

La synthèse des nanoparticules ou des nanocomposites magnétiques est actuellement un des secteurs les plus intéressants de la recherche scientifique.

Les Nanocomposites de PANI/Fe₃O₄, en particulier, sont employés en tant que nouveaux matériaux dans des applications comme les boucliers magnétiques, les dispositifs d'affichage électrochimiques, et les matériaux absorbants de micro-onde.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] L.S.Monticelli, Renforcement des polymères par des nanocharges, mémoire de master , école des mines de paris , 26, p.2 (2007).
- [2] D. Mezdour, Contribution à l'étude des propriétés électriques dans les matériaux hétérogènes, thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine, p.4-8(2011).
- [3] C.A. Naudin, C. Clozza, Charges, Techniques de l'ingénieur, A3220 (1987).
- [4] S.Liong, A multifunctional approach to development, fabrication, and characterization of Fe₃O₄ composites, thèse de doctorat, institut de la Géorgie de technologie , p36 (2005).
- [5] <http://en.wikipedia.org/wiki/Magnetite>, October 22, (2005).
- [6] R.P.McCaii, Journal of Applied Physics 26 1381-1383 (1955)
- [7] M. E .Baur, Chemical Physics Letters 7, pp.341-344 (1970)
- [8] D. H .Chen, Chemistry of Materials 19, pp.6345-6349 (2007)
- [9] E.T. Kang, Journal of Applied Physics Supplement to 30, pp. 120S-129S (1959)
- [10] P.adam, tétra- et poly(aniline) dopées par des acides n-alcanesulfoniques:Structures et propriétés électroniques, thèse de doctorat, universite joseph fourier-grenoble,pp. 47-50 (2007).
- [11] L. A. Welo and O. Baudisch, "The Two-Stage Transformaiton of Magnetite into Hematite," *Philosophical Magazine*, vol. 50, pp. 399-408, (1925).
- [12] R. Massart, "Preparation of Aqueous Magnetic Liquids in Alkaline and Acidic Media," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 17, pp.1247-1248, (1981).
- [13] E.Erden, M.Karakisla, M.Sacak, *Eur.Polyme.J*, **40**, p.785-791 (2004).
- [14] L. E. Slaten, *Journal of Applied Physics*, vol. 31, pp. 74S-75S, (1960).

- [15] J.M.D.Coey, *Physics Review Letters*, vol. 27, pp. 1140-1142, (1971).
- [16] J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, G. C. Hadjipanayis, E. Devlin, and A. Kostikas, *Physical Review B*, vol. 54, pp. 9288-9296, (1996).
- [17] S. Neveu, A. Bee, M. Robineau, and D. Talbot, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 255, pp. 293-298, (2002).
- [18] Z. L. Liu, Y. J. Liu, K. L. Yao, Y. H. Ding, J. Tao, and X. Wang, *Journal of Materials Synthesis and Processing*, vol. 10, pp. 83-87, (2002).
- [19] J.C. Dubois, Propriétés diélectriques des plastiques, *Techniques d'ingénieur*, AM3140 (2001).
- [20] M. Ozaki, "Formation of Magnetic Particles," in *Fine Particles*, T. Sugimoto, Ed. New York: Marcel Dekker, Inc. pp. 662-682, (2000).
- [21] J. Smit and H. P. J. Wijn, *Ferrites*. Eindhoven: John Wiley and Sons, (1959).
- [22] G. F. Goya, T. S. Berquo, F. C. Fonseca, and M. P. Morales, *Journal of Applied Physics*, vol. 94, pp. 3520-3528, (2003).
- [23] K. Liu, L. Zhao, P. Klavins, F. E. Osterloh, and H. Hiramatsu, *Journal of Applied Physics*, vol. 93, pp. 7951-7953, (2003).
- [24] C.M. Chan, J. Wu, J.X. Li, and Y.K. Cheung, *Polymer*, vol. 43, pp. 2981-2992, (2002).

Chapitre III

Synthèses et caractérisations des nanocomposites PANI/Magnétite

III.1 INTRODUCTION

La polyaniline est le polymère conducteur le plus étudié en raison de sa bonne stabilité thermique, son processus de dopage facile et ses hautes conductivités électriques et mécaniques [1].

Durant ces dernières années, des efforts considérables ont été réalisés sur la synthèse de nanostructure de la PANI.

Les oxydes de fer sont les ferrites les plus connus historiquement. Nous nous sommes intéressés aux nanoparticules de la magnétite Fe_3O_4 en raison de leurs propriétés magnétiques uniques et de la facilité de leur processus de synthèse.

Ce chapitre est subdivisé en trois parties :

- La première partie est consacrée à l'étude de la polyaniline, à la présentation des protocoles de synthèse avec des résultats des caractérisations.
- Dans La deuxième partie, nous proposons une méthode efficace pour préparer la magnétite Fe_3O_4 qui servira par la suite comme charge dans les matrices polymériques, les caractérisations de la magnétite reposent sur différentes méthodes d'analyses (FTIR, DRX, DSC et mesure de conductivité électrique).
- Dans La troisième partie, nous avons élaboré des nanocomposites PANI/ Fe_3O_4 . Nous avons étudié l'effet de la concentration de la charge et d'un agent surfactant sur les propriétés électriques des matériaux élaborés.

III.2.SYNTHESE ET CARACTERISATION DE LA POLYANILINE

III.2.1 Synthèse de la polyaniline

Protocole opératoire :

La polyaniline a été synthétisée selon le protocole standard décrit par MacDiarmid et al [2], c'est à dire par oxydation de l'aniline ($C_6H_5NH_2$) en utilisant le peroxydisulfate d'ammonium ($(NH_4)_2S_2O_8$) comme oxydant, dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl , $1mol.L^{-1}$). Le schéma réactionnel présenté ci-dessous (schéma III.1).

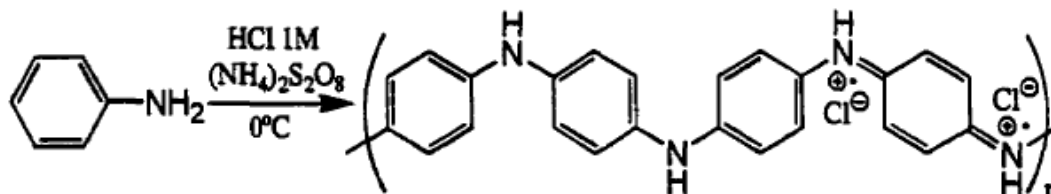


Schéma III.1. Schéma réactionnel de synthèse de la PANI [2].

La réaction de polymérisation s'effectue sous agitation magnétique à une température comprise entre ($0^\circ C$ et $5^\circ C$) avec un rapport molaire oxydant/monomère égale à 0.23. Au bout de 90 mn de réaction, le produit est récupéré à travers un filtre et abondamment rincé plusieurs fois à l'eau distillée et du méthanol afin d'éliminer les oligomères et tout produit contaminant. Il est ensuite séché à l'air libre pendant plusieurs heures. nous obtenons ainsi une poudre de couleur verte foncée, la polyaniline (PANI).

La synthèse de la PANI en présence d'un tensioactif a été faite avec le même procédé décrit ci-dessus ; le (dodecyle sulfate de sodium, SDS) a été utilisé comme dopant. nous obtenons un produit appelé (PANI-SDS) (1,5%). Cette synthèse a été faite dans le but d'utiliser un agent binaire de dopant (HCl-SDS) afin d'améliorer les propriétés électriques.

III .2.2 Caractérisations de la polyaniline

Dans ce travail, la polyaniline (PANI-HCl) est caractérisée par :la spectroscopie IR, la diffraction des rayons X, la spectroscopie UV-Visible, l'analyse calorimétrique différentielle DSC et la méthode des quatre pointes [3] (Voir annexe I).

III.2.2.1 Spectroscopie IR

Les Figures III.1. et III.2. Présentent les spectres IR de la (PANI-HCl) et celui de la (PANI-SDS). Nous retrouvons dans ces spectres les bandes caractéristiques de la (PANI-HCl) et celles de la (PANI-SDS) conformément à la littérature [4] :

- Deux bandes intenses à 1500cm^{-1} et 1465cm^{-1} associées respectivement aux vibrations de valence des liaisons (C=N) des cycles quinoïde et (C-N) des cycles benzoïde [5,6]. Ces deux bandes donnent des informations qualitatives sur le degré d'oxydation de la polyaniline [7].
- Les bandes à 1301cm^{-1} et 1231cm^{-1} correspondent aux élongations (C-N) du polymère [8,9].
- La bande située à 1610cm^{-1} est due à la conversion des cycles quinoïdes en cycle benzoïdes [10].
- la bande qui apparaît vers 1150cm^{-1} correspond au mode de vibration (B-NH⁺=Q) formé lors de la protonation de la PANI [11], Cette bande confirme la protonation de l'éméraldine [8].
- La bande la plus faible qui apparaît à 885cm^{-1} correspond à la déformation hors plan du C-H aromatique.
- La bande de SO₃⁻ associée au SDS apparaît à 570cm^{-1}

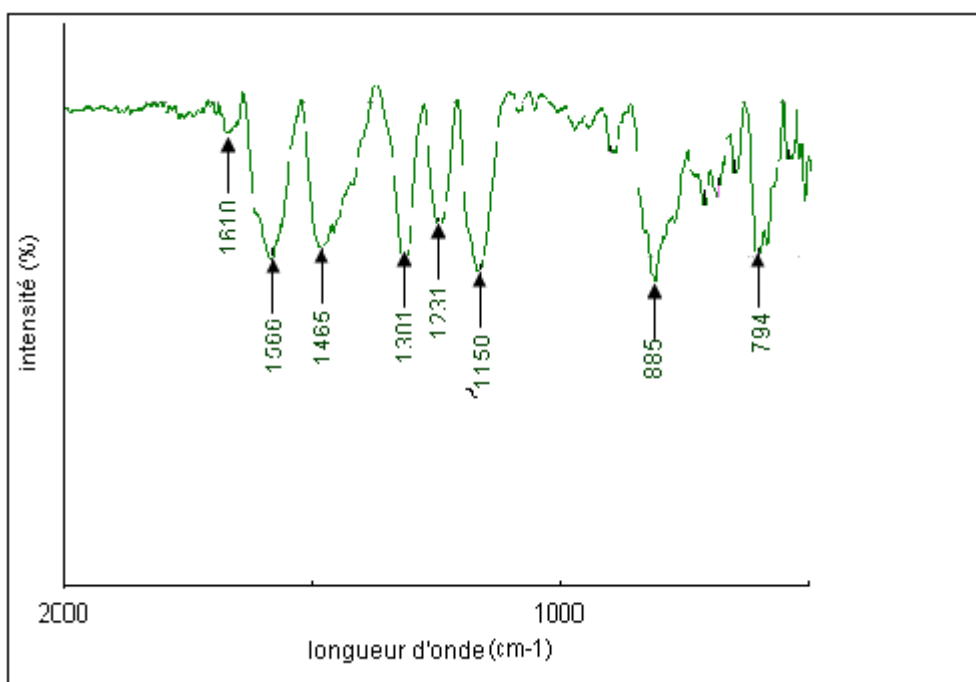


Fig.III.1.Spectres IR de la (PANI-HCl).

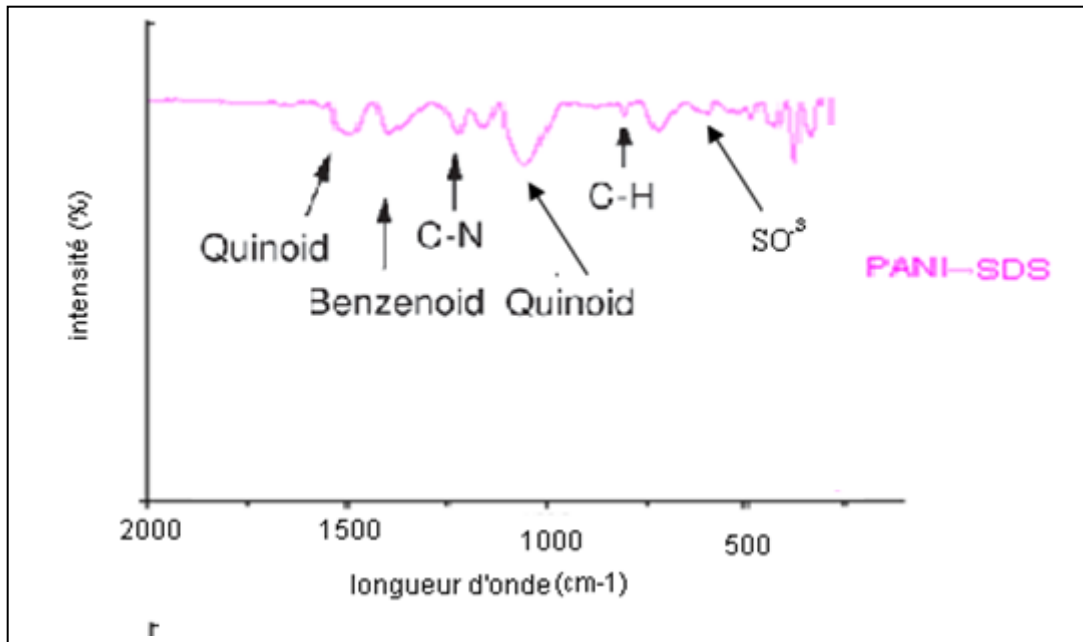


Fig.III.2. Spectres IR de la (PANI-SDS).

III .2.2.2 *Diffraction des rayons X*

La diffraction des rayons X permet l'étude de la structure cristalline d'un composé. La diffraction des rayons X est utilisée pour étudier l'arrangement et l'orientation des chaînes au sein du matériau. Ainsi, il existe une forte corrélation entre le degré de cristallinité des polymères conducteurs et leurs conductivités électriques. Plus le degré de cristallinité est élevé, plus leurs conductivités sont élevées [13]. Ce comportement s'explique par le fait que le transport intra chaînes et inter chaînes des électrons est facilité dans les systèmes ordonnés.

Le diffractogramme de la PANI (Figure III.3) est constitué de raies étroites et intenses qui proviennent des zones ordonnées du matériau, et de raies diffuses et élargies due à l'existence de zones désordonnées. La présence des réflexions à $2\theta \sim 6^\circ$ - 15° - 20° - 25° suggère un ordre partiel du matériau caractéristique d'un état conducteur [14,15].

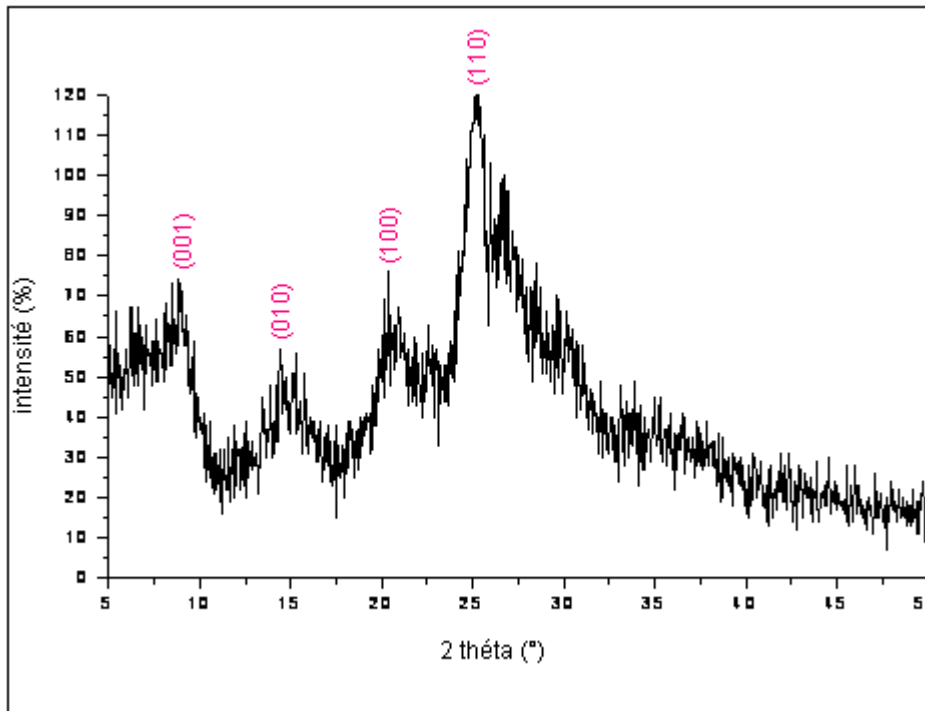


Fig. III.3. Diffractogramme RX de la PANI.

III.2.2.3. Analyse calorimétrique différentielle DSC

Le thermogramme DSC de la PANI (Figure III.4) présente un pic endothermique à 88°C suivi d'un deuxième de même nature vers 144°C attribué à l'évaporation de l'eau adsorbée [16]. Ce polymère est reconnu comme étant très hygroscopique. Le troisième pic qui apparaît vers 258°C correspond à la déprotonation de la PANI, les protons quittent la chaîne polymérique et se combinent avec les contre ions Cl⁻ pour donner le HCl. La réticulation des chaînes de la PANI a lieu vers 325°C [17]. La décomposition de la PANI commence vers 400°C.

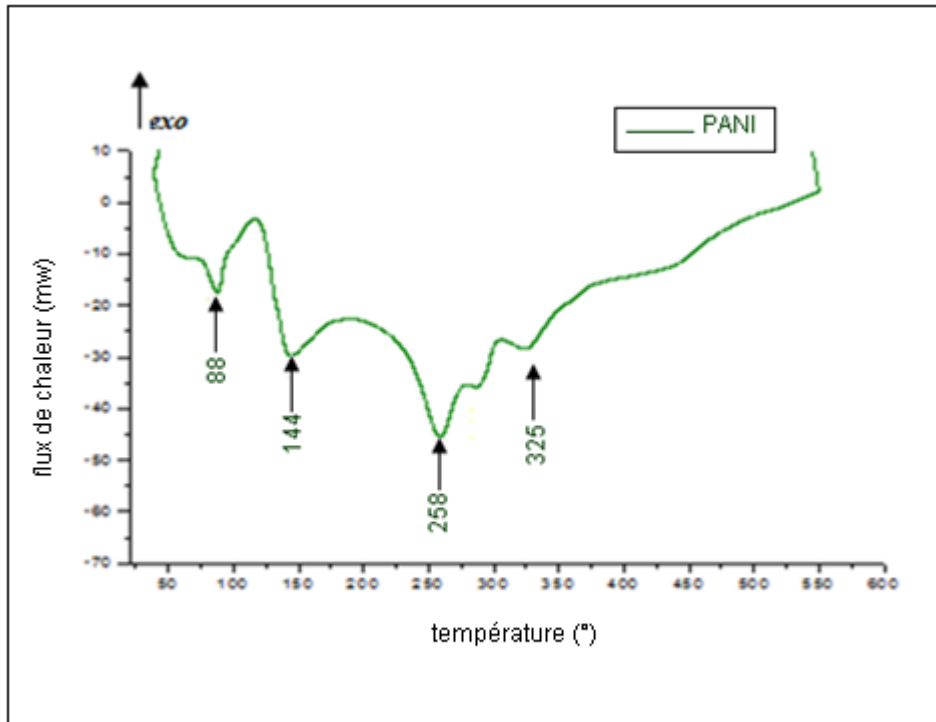


Fig.III.4: Thermogramme DSC de la PANI HCl synthétisée.

III.2.2.4 Spectroscopie UV-Visible

Le spectre UV-Visible de la PANI dissoute dans le diméthyle sulfoxyde (DMSO) est représenté sur la Figure III.5.

Nous remarquons la présence de trois bandes d'absorption à 360 nm, 440 nm et à 780 nm conformément à la littérature. Les trois bandes observées correspondent aux transitions électroniques π - π^* (bande à 360 nm), π - polaron (bande à 440 nm) et polaron $-\pi^*$ (bande large à 780 nm).

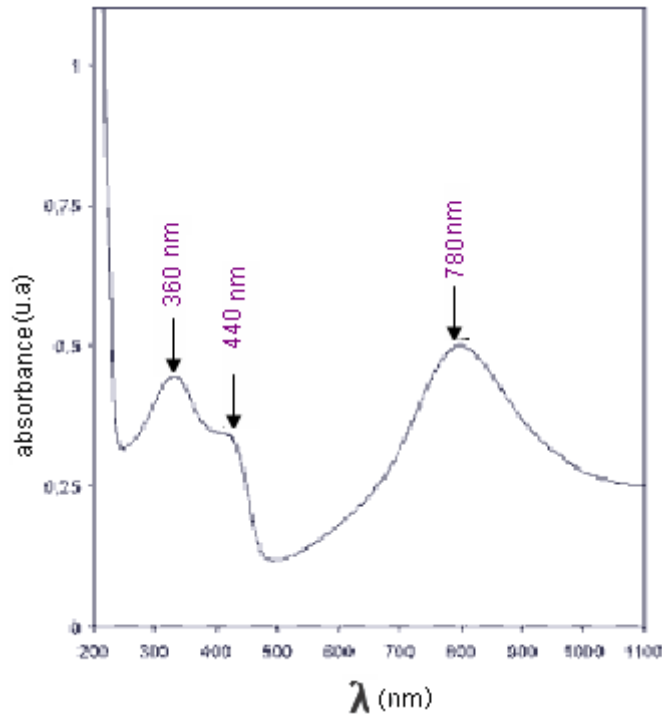


Fig .III.5: Spectre UV-Visible de la PANI HCl synthétisée.

III .2.2.5 Conductivité électrique

La conductivité électrique est mesurée par la méthode des quatre pointes décrite par Valdes [17], en raison de sa simplicité et de son efficacité. En effet, cette technique permet d'évaluer la conductivité intrinsèque d'un matériau.

La conductivité de la (PANI-HCl) est de l'ordre de **7,33 S/cm**.

La conductivité de la (PANI-SDS) est de l'ordre de **7,80 S/cm**.

Il n'y a aucun effet significatif de la présence de l'agent tensioactif sur la conductivité de la PANI.

III.3. SYNTHÈSE ET CARACTERISATIONS DE LA MAGNETITE

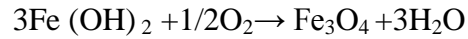
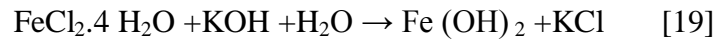
III.3.1 Synthèse de la magnétite

Protocole opératoire :

Les nanoparticules Fe_3O_4 ont été obtenues par coprécipitation en milieu alcalin. Le $FeCl_2 \cdot 4 H_2O$ (3M) est plongé dans 100 ml d'eau distillée est additionnée goutte-à-goutte à 100 ml d'une solution KOH (12M). Le mélange soumis à une agitation magnétique, est porté à 50 °C pendant 35mn. L'eau à l'état d'ébullition est ajoutée progressivement jusqu'à ce qu'un précipité noir soit formé. Au bout de 1 heure et 30 mn de réaction, le produit est récupéré à travers un filtre et abondamment rincé par

de l'eau bouillante. Il est ensuite séché à l'aire libre pendant plusieurs heures. nous obtenons ainsi une poudre de couleur noire appelée magnétite [18].

Les réactions globales pour la formation des particules de magnétite dans ce travail peuvent être décrites comme suit:



III.3.2 Caractérisations de la magnétite

L'identification et la caractérisation de la magnétite sont effectuées à l'aide des méthodes d'analyses suivantes :

III.3.2.1 Spectroscopie IR

La figure III.6 présente le spectre infrarouge de la magnétite. Les pics situés à 400 cm^{-1} et 590 cm^{-1} sont attribués à la vibration d'élongation de ferrite Fe-O [20].

Le pic dans la région 1500 cm^{-1} peut également être corrélé avec les différents Modes des molécules d'eau existant dans la magnétite.

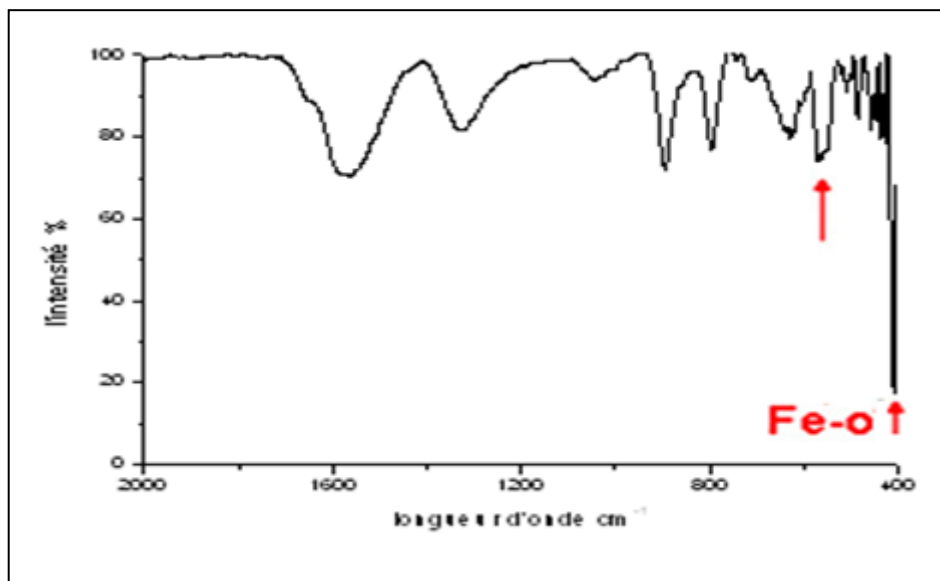


Fig.III. 6 : Spectre IR de la magnétite.

III.3.2.2 Diffraction des RX

Cette technique est utilisée pour identifier et suivre l'état de cristallisation de la magnétite Fe_3O_4 .

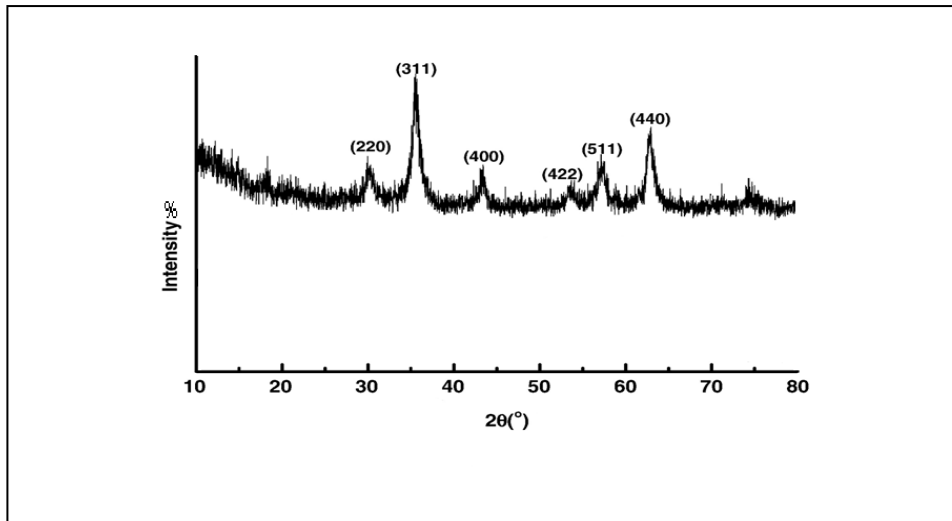


Fig.III.7: Diffractogramme de la magnétite.

Le diffractogramme de rayons X de la magnétite (Figure III.7) montre les principales raies caractéristiques de la magnétite conformément à la littérature[21]. Les réflexions à $2\theta =$ au 30° , 35° , 43° , 53° , 57° et 62° , correspondent aux plans réticulaires (220), (311), (400), (422), (511) et (440) de la magnétite avec une structure cubique. La largeur des raies peut résulter de la taille réduite des particules obtenues ou éventuellement être la conséquence d'oxydes de fer mal cristallisés [21].

III.3.2.3 Analyse calorimétrique

La courbe présentée sur la Figure III.8 a été obtenue par l'Analyse Enthalpique Différentielle d'échantillon de la magnétite. Les caractéristiques de l'expérience sont les suivantes : masse de l'échantillon = 10 mg ; vitesse de chauffage = $10^\circ\text{C}/\text{mn}$ Le balayage est effectué de 25°C à 500°C . Les résultats montrent une réaction largement endothermique du système caractérisée par un pic relativement étroit centré autour de 325°C est attribué à la décomposition de la magnétite. Au cours de la montée en température, la courbe reste stable [22].

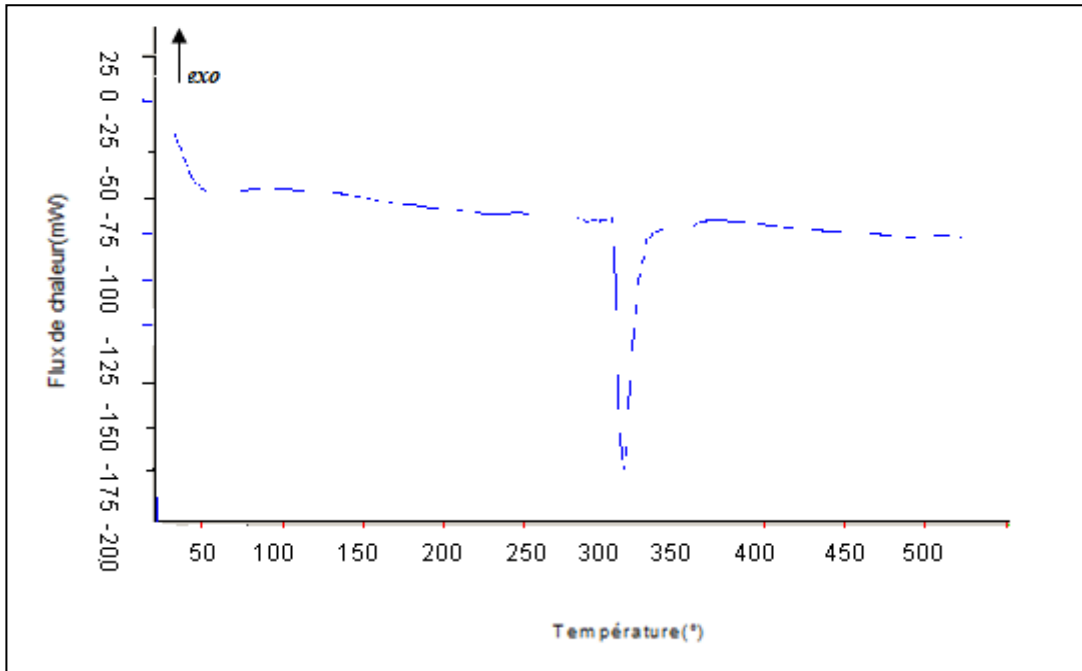


Fig. III.8: Thermogramme DSC de la magnétite.

III.3.2.4 Mesure de La conductivité électrique

La conductivité électrique a été mesurée à température ambiante en utilisant la technique de quatre pointes. Les sondes ont été placées sur la pastille. Le dispositif de mesure est représenté par la Figure III.9.

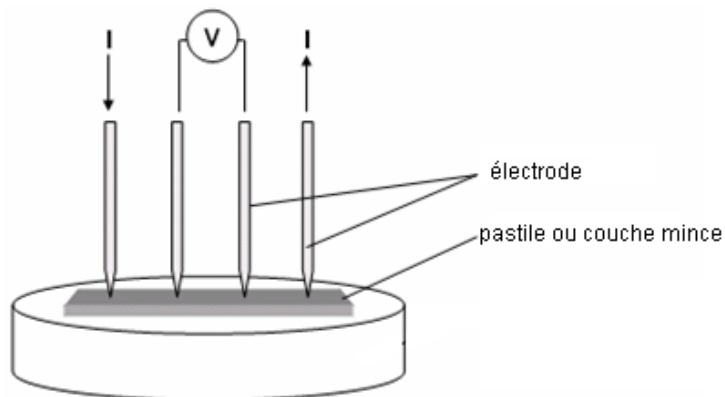


Fig. III.9 : Dispositif de mesures électriques 4 pointes.

La conductivité électrique a été obtenue par la formule :

$$\sigma = I \ln 2 / V \pi t$$

Où : σ = conductivité, I = courant en ampère, V = tension en volts et t = épaisseur du granule en centimètre.

La conductivité de la magnétite est de l'ordre de $7,07 \cdot 10^{-7}$ S/cm.

Le courant électrique peut résulter du mouvement de deux types de charges :

- les ions (anions et cations) : la migration des ions entraîne le déplacement de la charge associée ;
- les charges électroniques : électrons libres et trous d'électron.

Le déplacement des ions peut se faire de deux manières :

- soit, les ions se glissent entre les ions « fixes » du réseau, on parle de mouvement « interstitiel » ;
- soit, il existe une lacune dans le réseau (un ion manquant), un ion du réseau peut « sauter » dans la position vide ; on parle de mouvement « lacunaire ». (voir chapitre II).

III.4.SYNTHESE ET CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES

PANI/Fe₃O₄

III.4.1 Synthèse des nanocomposites PANI/Fe₃O₄

Protocole opératoire :

La polymérisation a été effectuée dans un ballon tricol de 250 ml équipé d'une entrée d'azote. La quantité de magnétite a été mélangée avec du tensioactif (SDS) dispersé dans 40 ml d'eau distillée sous une agitation (250 t/mn) à 0 -5 °C. L'aniline 0.5 ml est additionnée dans la suspension ci-dessus. 1.22g de persulfate d'ammonium sont mélangés à 40 ml d'eau distillée, puis ajoutés goutte-à-goutte au mélange réactionnel. Le mécanisme de formation de nanocomposite Fe₃O₄/PANI est représenté par le schéma III.2.

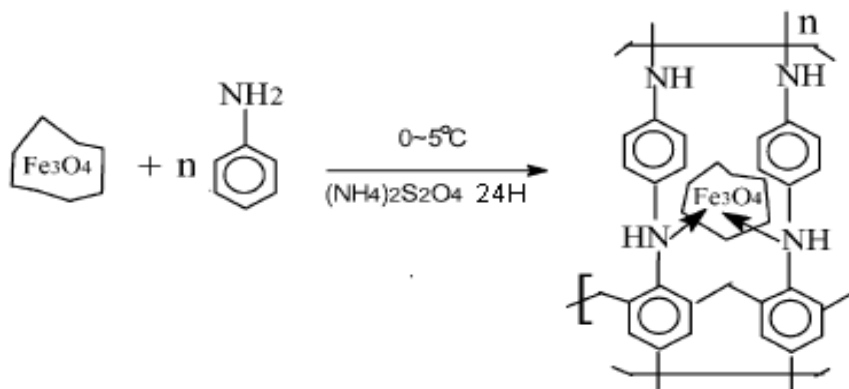


Schéma III.2. Schéma réactionnel de synthèse des nanocomposites.

Le mélange est maintenu 24 h à cette température sous agitation. Il est ensuite filtré. Pendant la réaction, la couleur de la solution vire du noir au marron.

Le produit de filtration est lavé à l'eau distillée d'abord puis au méthanol trois fois de suite. Il est enfin séché à 50°C pendant 24 heures.

La magnétite est ajoutée dans les nanocomposites à 0,5, 1,5, et 8,0 % en masse du monomère. Les rapports de surfactant, SDS, varient également de 0%, 0,5%, 1,5% à 4% en poids du monomère.

III.4.2 Caractérisations des nanocomposites

III.4.2.1 Spectroscopie IR

Les figures III.10, III.11 et III.12 montrent la superposition des spectres infrarouges de la polyaniline comparée à ceux des nanocomposites chargés à 0,5%, 1,5% de Fe_3O_4 avec des taux de surfactant de 0% ,0,5% ,1,5%.

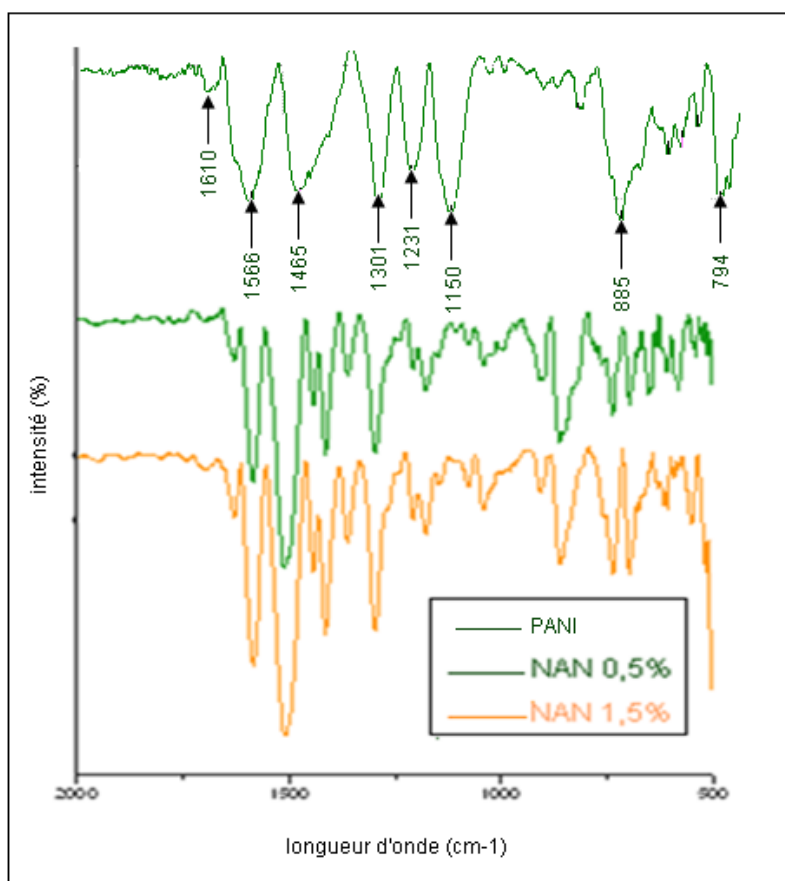


Fig. III. 10: Spectre IR des PANI et nanocomposites 0,5% et 1,5% avec 0% de SDS

nous retrouvons sur les spectres les pics caractéristiques de la PANI situés à 1590, 1498 et 1305 cm^{-1} correspondant aux cycles benzoïdes (NH-B-NH) et quinoides (NH-Q-NH). Le Pic de vibration C-N est observé à 1166 cm^{-1} alors que le pic caractéristique de la ferrite est observé aux alentours de 583 cm^{-1} confirmant ainsi la présence de particules de ferrite dans le composite obtenu [23-24].

-sur les spectres (figures III.11, III.12 et III.13) la bande de SO_3^- associée aux SDS apparaît a 570 cm^{-1}

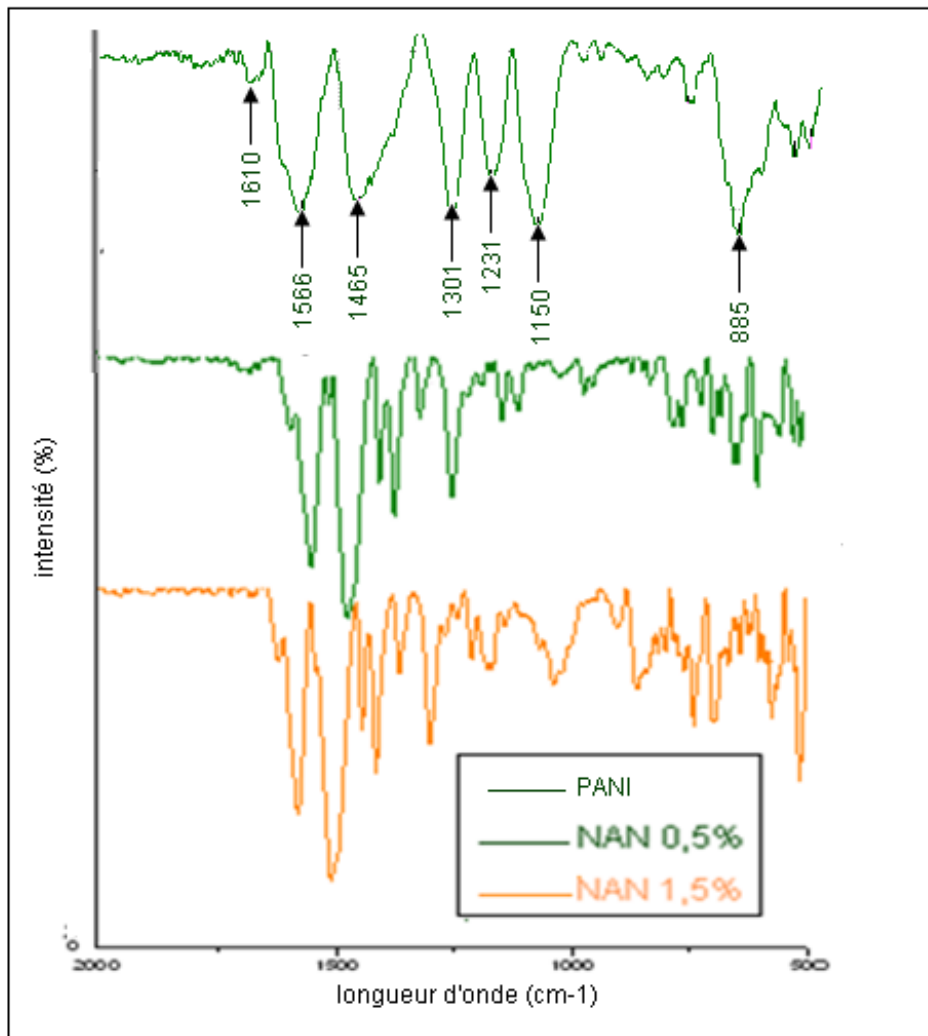


Fig. III.11: Spectre IR des PANI et de nanocomposites 0,5 % et 1,5% avec 0,5 % SDS

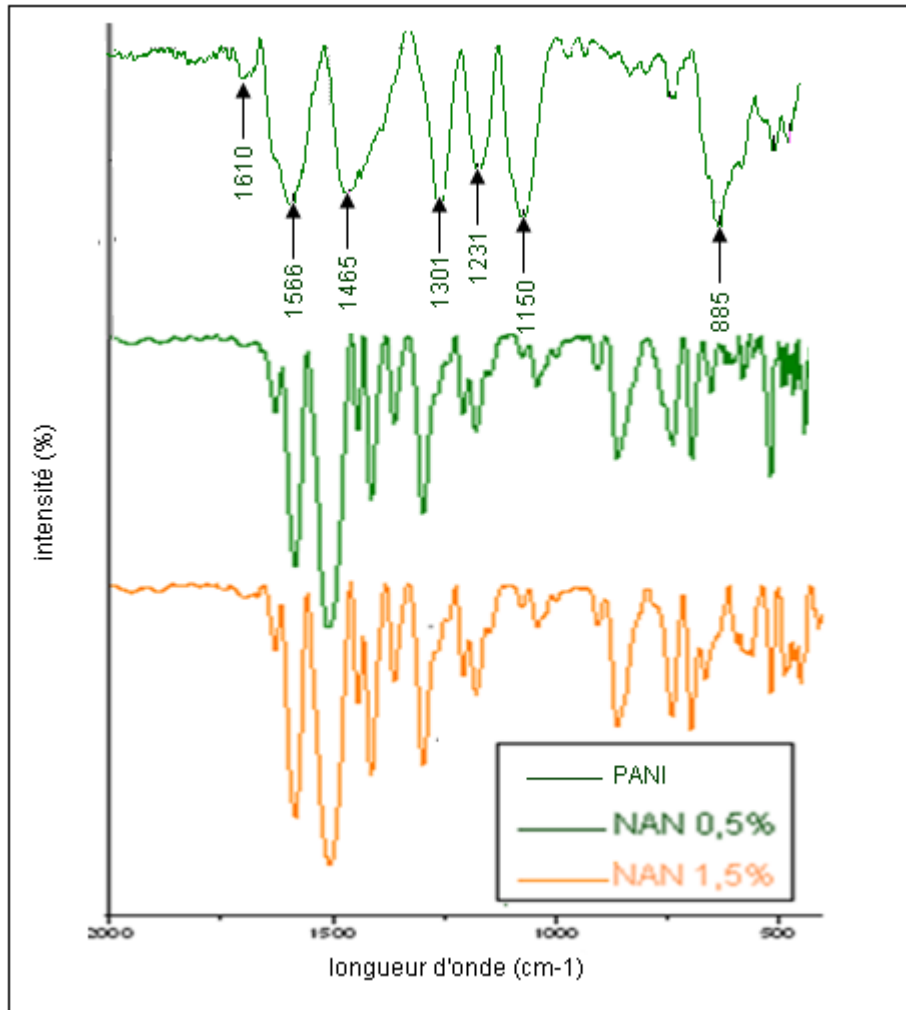


Fig. III. 12: Spectre IR des PANI et nanocomposites 0,5% et 1,5% avec 1,5% SDS

La Figure III.13 représente les bandes caractéristiques des composites PANI/Fe₃O₄. Nous remarquons que les bandes de vibration des liaisons C-N des cycles benzenoides et quinonoïdes ainsi que les pics de la ferrite, sont décalés vers les hautes fréquences.

L'augmentation de l'intensité des pics de ferrite est observée avec l'augmentation de la concentration de la magnétite. L'élargissement des pics peut être attribué à l'interaction de l'orbite 3d de la ferrite avec l'atome d'azote de la PANI pour former une liaison de coordination [25].

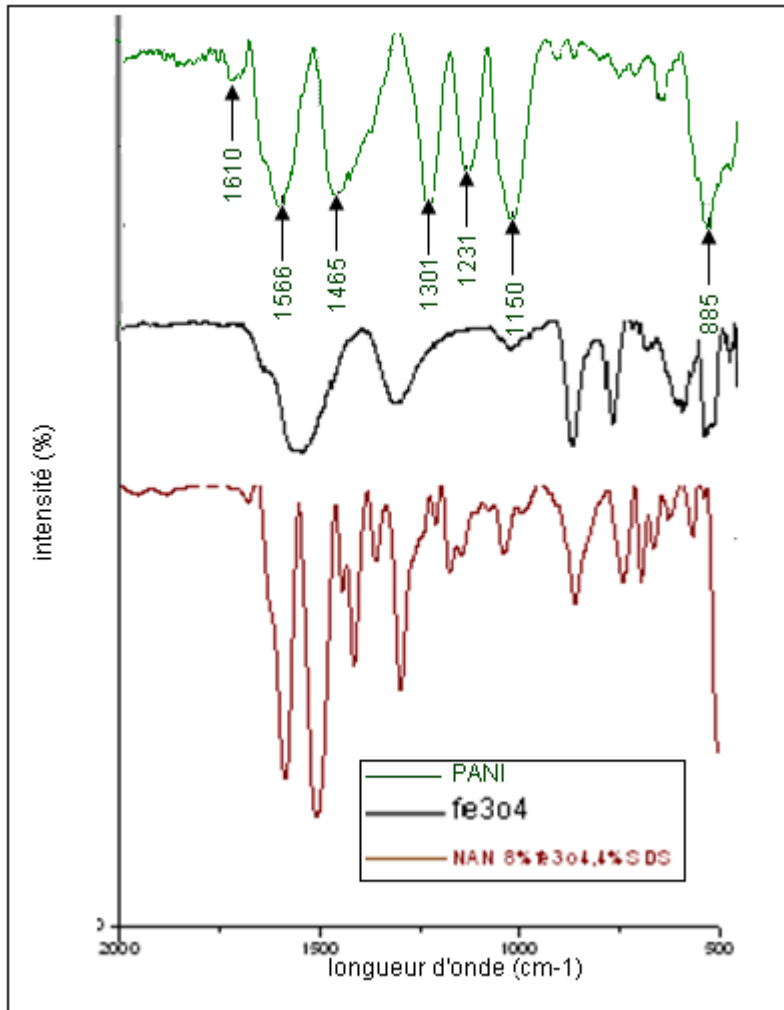


Fig. III. 13 : Spectre IR de Fe₃O₄ et du nanocomposite 8% Fe₃O₄ et 4% SDS

III.4.2.2 Diffractométrie des rayons X

Afin de vérifier l'incorporation de la charge Fe₃O₄ et de sa structure dans la matrice polyaniline, nous avons procédé aux caractérisations des échantillons par diffraction des rayons X.

Les figures III.14, III.15, III.16, et III.17 montrent la superposition des spectres DRX du polymère PANI sans charge comparée à ceux des nanocomposites chargés à 0,5%, 1,5% et 8% de Fe₃O₄ avec différents taux de surfactant dans le milieu réactionnel (0%, 0,5%, 1,5% et 4%).

Les diffractogrammes RX des différents nanocomposites PANI/ Fe₃O₄ montrent en plus des pics caractéristiques de la PANI, des pics à 2θ = au 30°, 35°, 43°, et 56° de la magnétite, ce qui confirme la présence de la ferrite dans les nanocomposites obtenus [26]. Les pics sont plus apparents sur le spectre des nanocomposites 0,5 et 1,5 avec 0,5 % de SDS. Nous remarquons que l'intensité des pics diminue quand le taux de SDS augmente dans le milieu réactionnel.

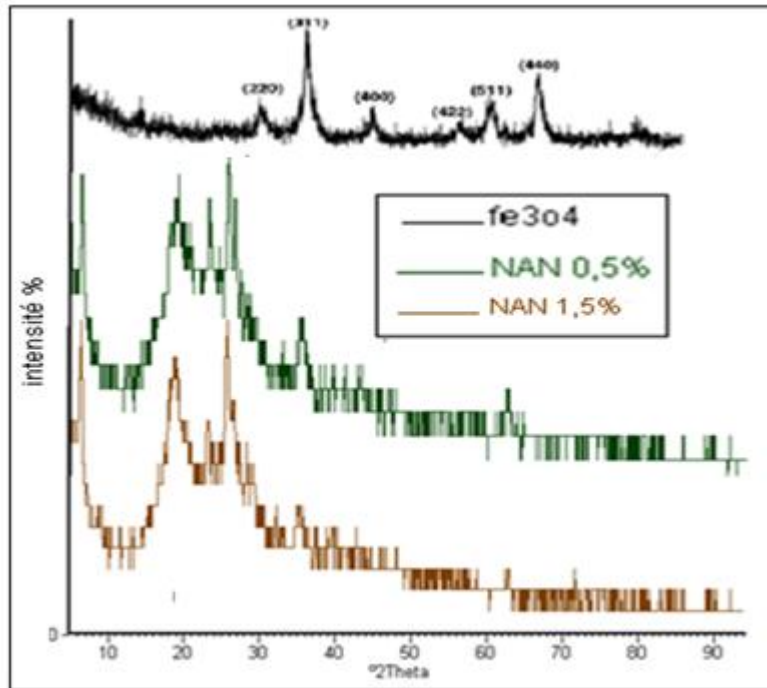


Fig. III. 14 : Diffractogramme RX de nanocomposites 0,5% et 1,5% avec 0% SDS

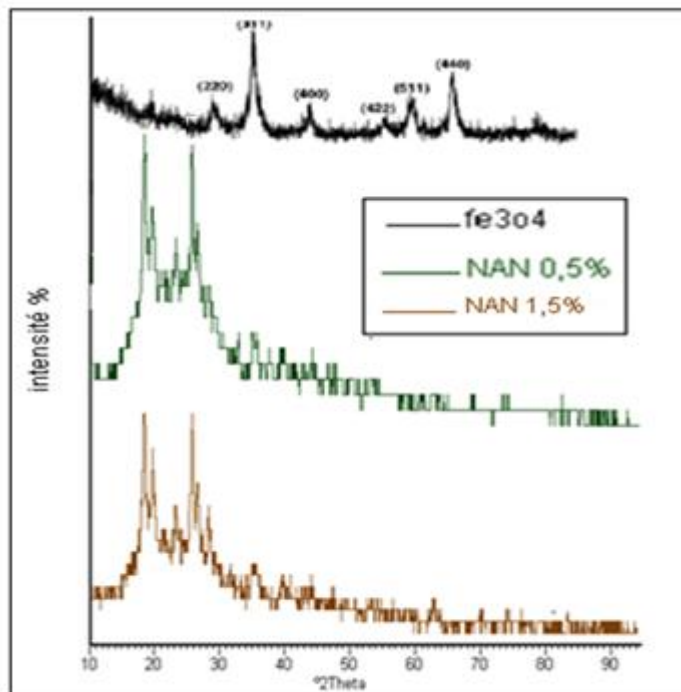


Fig. III. 15 : Diffractogramme RX de nanocomposites 0,5% et 1,5% avec 0,5% SDS

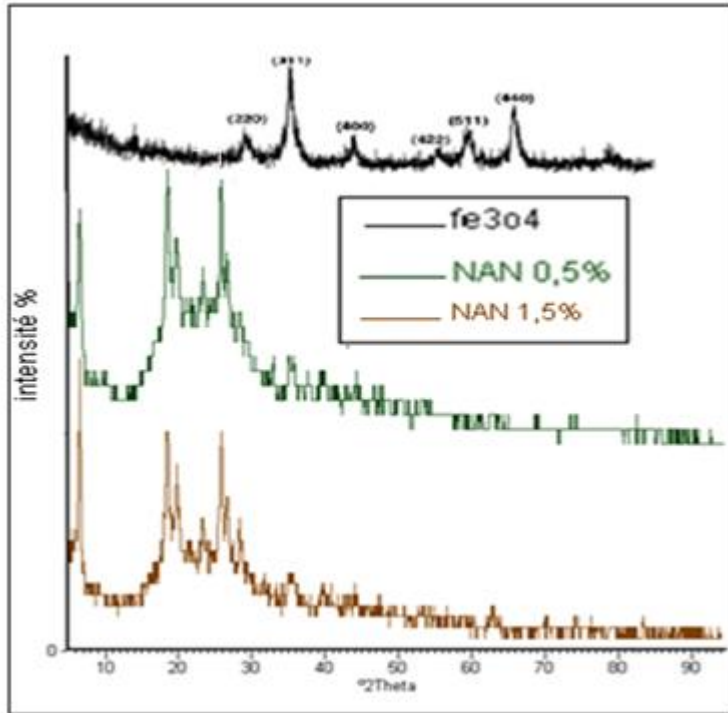


Fig. III.16: Diffractogramme RX de nanocomposites 0,5% et 1,5% avec 1,5% SDS

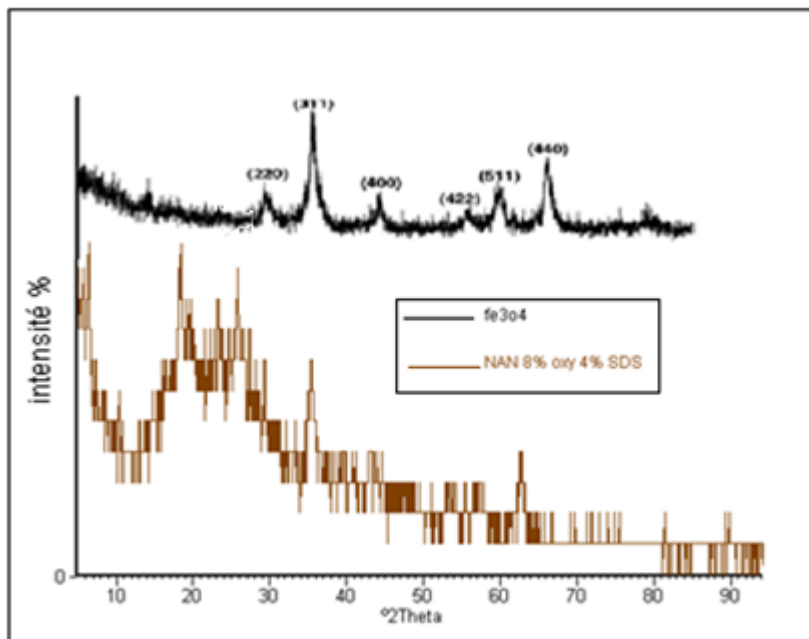


Fig. III. 17: Diffractogramme RX de nanocomposites 8% Fe₃O₄ avec 4%SDS

III.4.2.3 Conductivité électrique

L'effet de la magnétite et du SDS sur la conductivité électrique a été suivi par les mesures de la conductivité électrique. Les résultats obtenus pour les nanocomposites synthétisés sont reportés sur le Tableau IV. 1.

$$R\% = \frac{m_f}{m_i} \times 100$$

M_f : la masse finale

M_i : la masse initiale (la masse d'aniline + la masse Fe₃O₄) calculée

Les résultats des mesures montrent que la concentration des nanoparticules de ferrite affecte de manière significative sur la conductivité des nanocomposites résultants. La valeur de conductivité des nanocomposites 0,5 Fe₃O₄/PANI et 1,5 Fe₃O₄/PANI pour 0% SDS sont de 3. 10⁻² et 2,5 10⁻²S/cm respectivement.

Tableau IV. 1. Valeurs des conductivités électriques des nanocomposites.

Echantillons	SDS (wt%)	Fe ₃ O ₄ (wt %)	Conductivité (S/cm) 10 ⁻²	Rendement%
1	0	0,5	3	25,26
2		1,5	2,5	26,14
3	0,5	0,5	2,2	25,50
4		1,5	1,7	27,03
5	1,5	0,5	1,5	26,27
6		1,5	1,14	27,98
7	4	8	2	41,36

L'augmentation de la conductivité du nanocomposite 0,5 Fe₃O₄/PANI peut être attribuée au niveau optimum de recouvrement induit par l'interaction entre les nanoparticules de ferrite et la chaîne polymérique de la PANI [27]. La baisse de la conductivité des nanocomposites 1,5 Fe₃O₄/PANI peut être attribuée au comportement isolant des nanoparticules d'oxyde de fer qui sont en quantité plus importante qui gêne le transfert inter chaîne des électrons entraînant de ce fait une diminution de la conductivité [28].

La conductivité des nanocomposites PANI/Fe₃O₄ diminue avec l'augmentation du taux de magnétite.

Ce paramètre, quand nous introduisons l'agent surfactant dans le milieu réactionnel, varie dans le même sens. Les valeurs ne sont pas supérieures à celles des nanocomposites préparés avec les mêmes taux de charges sans SDS.

Pour l'échantillon préparé avec 8 % en poids de magnétite et 4% en poids de SDS, la conductivité des nanocomposites est de l'ordre 2 × 10⁻²S/cm et donc ni l'augmentation du taux de SDS, ni celle du taux de charges en ferrites n'améliorent la conductivité du matériau.

Les figures III.18 et III.19 mettent en évidence l'évolution du rendement et la conductivité électrique du composite en fonction de la quantité de Fe₃O₄. Lorsque nous augmentons la

concentration en magnétite, nous observons une diminution des valeurs de la conductivité qui est due à l'obstruction partielle du chemin conducteur par les nanoparticules.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature pour les nanocomposites PANI/ Fe_3O_4 [29].

Nous observons également qu'avec l'augmentation de la concentration en magnétite, le rendement des nanocomposites PANI- Fe_3O_4 augmente, cela est du à la formation en excès de cristaux de ferrite.

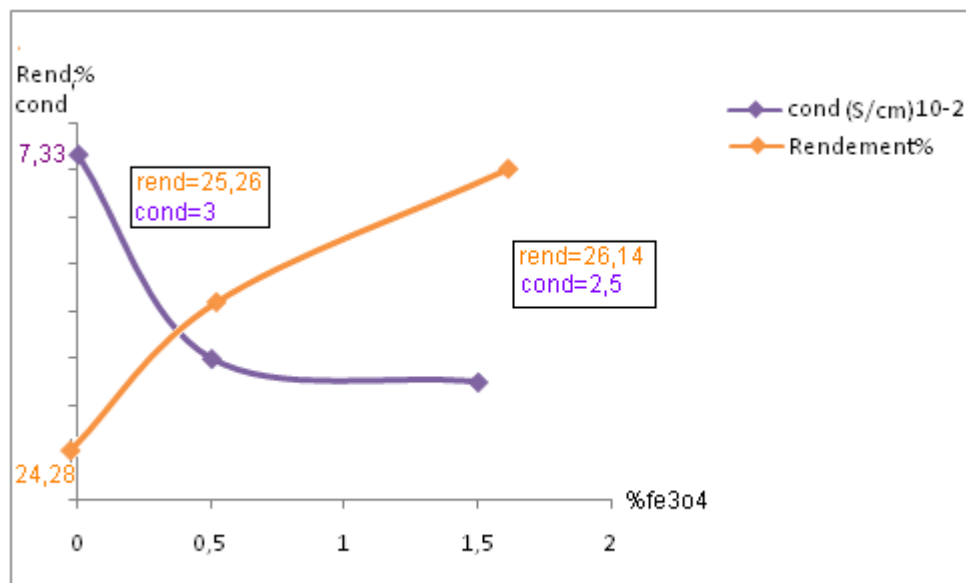


Fig.III.18 : Evolution du rendement et de la conductivité électrique des nanocomposites en fonction de la quantité de Fe_3O_4 avec 0% SDS.

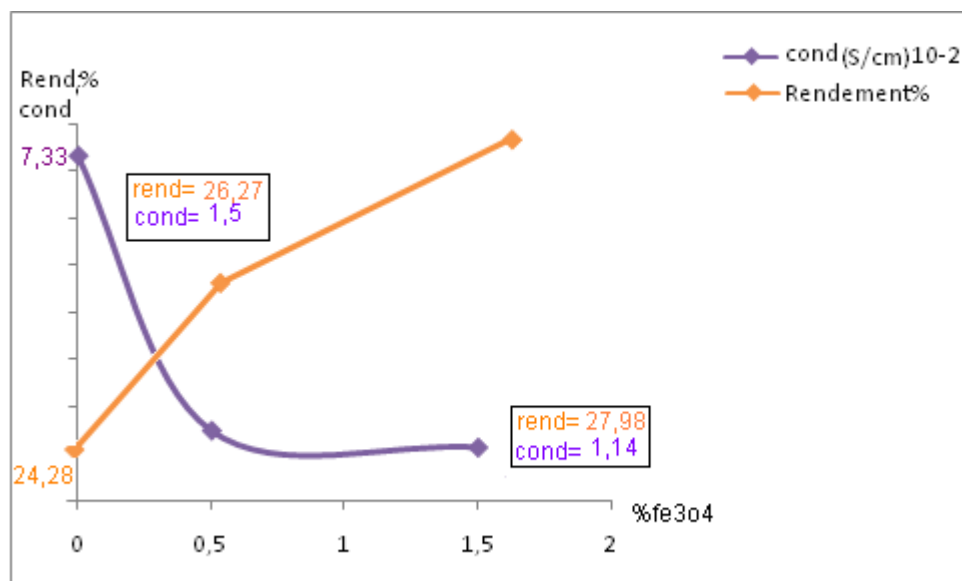


Fig.III.19 : Evolution du rendement et la conductivité électrique du composite En fonction de la quantité de Fe_3O_4 avec 1,5 % SDS.

Conclusion

Au terme de ce chapitre, nous avons montré que :

- Les PANI- HCl et PANI-SDS synthétisée possèdent une conductivité de niveau semi- Conducteur de l'ordre de $7,30 \text{ s.cm}^{-1}$ et $7,80 \text{ s.cm}^{-1}$ respectivement.
- La magnétite synthétisée possède une conductivité de niveau isolant $7,07 \cdot 10^{-7} \text{ s.cm}^{-1}$.
- La caractérisation des échantillons des nanocomposites PANI/ Fe_3O_4 par spectroscopie IR et la diffractométrie RX confirment la présence des nanoparticules dans la matrice et la conductivité électrique des nanocomposites est de l'ordre semi-conducteur

Références bibliographiques

- [1] A. Javed, R. Ufana, A. Sharif, *314*, p. 93–99 (2007).
- [2] M.I. Boyer, S. Quillard, E. Rebourt, G. Louarn, J.P. Buisson, A. Monkman, *J. Phys. Chem*, **102 B**, p. 7382–7392 (1998).
- [3] S. Quillard, G. Louarn, S. Lefrant, A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev*, **50 B**, p. 12496–12508 (1994).
- [4] S. Sariciftci, H. Kuzmany, H. Neugebauer, A. Neckel, *J. Chem. Phys*, **92**, p. 4530–4539 (1990).
- [5] H. Yan, N. Tohima, *Synth. Met*, **69**, p. 151 (1995).
- [6] N.T. Tung, Y.-J. Yu, K. Kim, S.H. Joo, Y. Park, J.I. Jin, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem*, **43**, p. 742 (2005).
- [7] E.T. Kang, K.G. Neoh, T.C. Tan, S.H. Khor, *Macromolecules*, **23**, p. 29–18 (1990).
- [8] J. Tang, X. Jing, B. Wang, F. Wang, *Synth. Met*, **24**, p. 231 (1988).
- [9] T.K. Rout, *Surface and Coating Technologie*, **167**, p. 16–24 (2003).
- [10] D.C. Triverdi, S.K. Dhawan, *Synth. Met*, **58**, p. 309 (1993).
- [11] J. Stejskal, I. Sapurima, J. Prokes, J. Zemek, *Synth. Met*, **105**, p. 195–202 (1999).
- [12] M. C. Arenas, E. Andablo, V. M., *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **10**, p. 549–554, (2010)
- [13] J. Stejskal, A. Riede, D. Hlavata, J. Prokes, M. Helmstedt, P. Holler, *Synth. Met*, **96**, p. 55–61 (1998).
- [14] Z.M. Zhang, Z.X. Wei, M.X. Wan, *Macromolecules*, **35**, p. 5937–5942 (2002).
- [15] Z. Zhang, *Adv Funct Mater*, **16**, p. 1100–1104 (2006).
- [16] S. Stafström, J. L. Bredas, A. J. Epstein, *Phys. Rev. Lett*, **59**, p. 1464 (1987).
- [17] a) M. X. Wan. *Synth. Met*, **31**, p. 51 (1989).
b) P. M. M. McManus, S. C. Yang, R. J. Cushman. *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, p. 1556 (1985).
- [18] E.T. Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan, *Prog. Polym. Sci*, **23**, p. 277 (1998).

- [19] J. Santoyo-Salazar, M.A. Castellanos-Roman , L. C 27p. 1317–1320 (2007)
- [20] E.T.Kang , K.G. Neoh, K.L. Tan, *Prog. polym. Sci*, 23, p.277 (1998).
- [21] Y. Long, Z. Chena, J.L. Duvailb, Z. Zhang, M. Wan, *Physica*, B 370,p. 121(2005)
- [22] P. Li, B. Yu, X. Wei, *J. Appl. Polym. Sci.* 93,p.362- 894 (2004).
- [23] S. Wei, Y. Zhu, Y. Zhang, J. Xu, *React. Funct. Polym.*,66 ,p. 1272 (2006).
- [24] A. Bocanegra, N.D.S. Mohallem, R.D. Sinisterra, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 711 ,p.30 (2002).
- [25] D.K. Kim, M.S. Toprak, M. Mikhaylova, Y.S. Lo, S.J. Savage, H.B.Lee, T. Tsakalacos, M. Muhammed, *Solid State Phenom.* 165 99–100 (2004).
- [26] O.Yu. Posudievskii, V.D. Pokhodenko, *Theor. Exp. Chem.* 32,p. 213(1996).
- [27] P. Poddar, J.L. Wilson, H. Srikanth, S.A. Morrison, E.E. Carpenter, *Nanotechnology*, 15, p.570 (2004).
- [28] Y.W. Yun, S.W. Kim, G.Y. Kim, Y.B. Kim, Y.C. Yun, K.S. Lee, *J.Electroceram*,17,p. 467(2006).
- [29] W. Shena, M. Shib, M.Wangb, H.Chena,122p. 588–594(2010)

CONCLUSION GENERALE

« La confiance en soi est le premier secret du succès ».

Ralph Waldo Emerson

Dans la première partie de ce travail, nous avons synthétisé la PANI par oxydation chimique en milieu acide. La conductivité des échantillons obtenus est de l'ordre de 7,33 s/cm.

Nous avons ensuite synthétisé la PANI en présence d'un agent tensioactif, le sodium dodécyle sulfate à 1,5% en masse du monomère, afin d'étudier son effet sur les propriétés électriques de la polyaniline.

Les mesures de la conductivité électrique montrent une légère augmentation de la conductivité qui atteint 7,80 s/cm.

Dans la deuxième partie nous avons synthétisé la magnétite (Fe_3O_4) par co-precipitation chimique en milieu alcalin. Cette méthode est commode pour obtenir des nanoparticules magnétiques en quantités significatives.

Dans la troisième partie la magnétite est utilisée comme charge dans la synthèse de nanocomposites à matrice polyaniline. Nous avons étudié d'une part, l'effet du taux de charge (Fe_3O_4) et d'autre part l'effet de l'agent tensioactif, le SDS, sur les propriétés électriques des nanocomposites synthétisés.

L'étude par spectroscopie IR et par diffraction des RX confirme la présence des nanoparticules dans les nanocomposites. Les résultats de l'étude des propriétés électriques en fonction de la concentration des nanoparticules de magnétite montrent que la conductivité des nanocomposites décroît de manière significative. Elle diminue avec l'augmentation du taux de charge.

Perspectives

Nous envisageons comme suite à ce travail de synthétiser la magnétite (Fe_3O_4) sous forme de nanofibres ou nanotubes qui renforcent les propriétés mécaniques en plus des propriétés magnétiques, en plus d'une étude par MEB et par MET pour étudier l'effet de la distribution sur les propriétés du matériau.

Une deuxième perspective consiste en l'étude des propriétés mécanique et magnétiques de la magnétite des composites dans le but de les appliquer dans l'écrantage magnétique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M.I. Boyer, S. Quillard, E. Rebourt, G. Louarn, J.P. Buisson, A. Monkman, *J. Phys .Chem* , **102 B**, p .7382–7392 (1998).
- [2] S. Sariciftci, H. Kuzmany, H. Neugebauer ,A. Neckel, *J. Chem. Phys*, **92**, p. 4530–4539 (1990).
- [3] M. C.Arenas, E.Andablo,and V. M. Castaño. 10, p. 549– 554 (2010).
- [4] E.T.Kang , K.G. Neoh, K.L. Tan, *Prog. polym. Sci*, **23**, p.277 (1998).
- [5] A.Mehdinia, F. Roohi, A. Jabbari,1218 ,p.4269– 4274 (2011).
- [6] W. Shena, M. Shib, M.Wangb, H.Chena,122p. 588–594(2010)
- [7] P. Poddar, J.L. Wilson, H. Srikanth, S.A. Morrison, E.E. S570,P.15 (2004).
- [8] Y.W. Yun, S.W. Kim, G.Y. Kim, Y.B. Kim, Y.C. Yun, K.S. Lee, J, p.17- 467 (2006).
- [9] M. baziz, synthèses et caractérisations de nanocomposites polyaniline – sepiolite, Mémoire de Magister Université des Sciences et de la Technologie d’Oran «Mohammed Boudiaf» oran ,p92 (2010).

ANNEXE

« Le secret de la réussite est d'apprendre à se servir de la douleur et du plaisir, au lieu de laisser la douleur et le plaisir se servir de vous. En agissant ainsi, vous contrôlez votre vie. Sinon c'est votre vie qui vous contrôle ». Anthony Robbins

Méthodes de caractérisation

1. Diffraction des Rayons X

La diffraction de rayons X est utilisée pour caractériser les phases cristallisées avant et après interaction. Cette méthode est basée sur le phénomène de diffusion cohérente des rayons X par les couches électroniques des atomes. Chaque espèce cristalline donne un diagramme de rayon X spécifique.

La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », obéissent à la loi de Bragg :

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

où λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident ; d_{hkl} est la distance inter-réticulaire des plans cristallins d'indice de Miller h , k et l , c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ; θ est le demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté) ; n est l'ordre de réflexion (nombre entier).

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller (hkl), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices.

2. Spectrométrie infrarouge

La méthode spectrométrique d'absorption infrarouge est fondée sur les propriétés vibrationnelles des liaisons interatomiques. La fréquence de vibration entre deux atomes A et B peut être assimilée à celle d'un oscillateur harmonique, donnée par la relation suivante :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{k_{AB}}{\mu_{AB}}}$$

où $\bar{\nu}$ est la fréquence de vibration (cm^{-1}) ; C est la vitesse de la lumière (cm/s) ;
 k_{AB} est la constante de force de la liaison AB et μ_{AB} est la masse réduite du

couple d'atomes.

3. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage permet de mesurer la variation de flux de chaleur entre une capsule contenant l'échantillon à analyser et une capsule vide servant de référence.

Cette mesure permet d'enregistrer tous les changements d'état ou transitions (exothermiques ou endothermiques) de l'échantillon lorsqu'il est soumis à un cycle de températures.

4. la mesure électrique

La conductivité des matériaux fortement conducteurs est généralement mesurée en utilisant différentes méthodes dérivées de la méthode dite des "quatre pointes". Le principe de mesure est le suivant : on impose un courant constant I au moyen de deux pointes et on mesure la différence de potentiel V au moyen des deux autres.

L'utilisation de quatre contacts différents pour injecter le courant et mesurer la différence de potentiel permet ainsi de s'affranchir, lors de la mesure, de toute résistance de contact. On accède ainsi à la valeur de la résistance R (Ω) de l'échantillon d'après la loi d'Ohm :

avec V en Volts et I en Ampères.

$$R = \frac{V}{I}$$

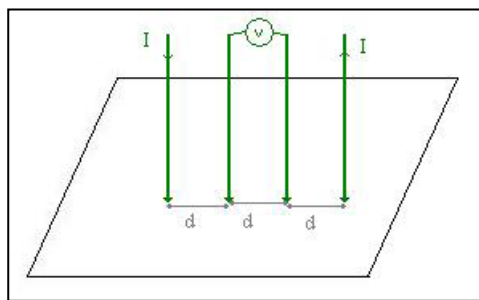


Figure. 2 Méthode des 4 points.

$$\sigma = \frac{I \ln 2}{V \pi t}$$

Où σ = conductivité,

I = courant en ampère, V = tension en volts

t = épaisseur du granule en centimètre