

~~N° 624. 826~~

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



763

Université 8 Mai 1945 Guelma  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département de Génie des Procédés

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes  
2<sup>ème</sup> Année Master

---

---

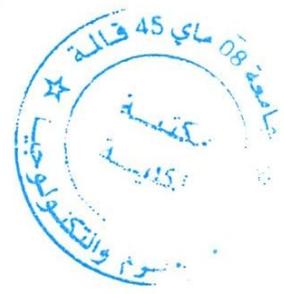
*Synthèse des polymères conducteurs polyaniline-polypyrrole:  
Application à la détection des gaz*

---

---

Filière : Génie des Procédés  
Spécialité: Génie Chimique

Présenté par :  
Adila TALBI



Sous la direction de :  
Dr. Abdallah CHERAITIA

Juin 2013

## REMERCIEMENT



*Toutes les louanges sont à ALLAH, que nous remercions pour nous avoir aidé à réaliser ce travail et nous faciliter son exposé comme il se doit.*

*Je tiens à remercier vivement mon encadreur Monsieur ABDALLAH CHERAITIA pour l'intéressante documentation qu'il a mis à ma disposition, pour ses conseils précieux et pour toute les commodités et aisances qu'il m'a apporté durant l'étude et la réalisation de ce projet, ainsi que la confiance qu'il m'a placé tout au long de la préparation de ce projet.*

*Je remercie tout le secteur du département de génie des procédés et sur tout M<sup>me</sup> Hasiba Rhaïlia pour tout ce qu'elle a fait pour moi durant toutes les années d'étude, sans oublier M<sup>me</sup> Lilia, M<sup>lle</sup> Hajer.*

*Je remercie les techniciens de laboratoire de génie chimique : Mr Tahar Drabla et M<sup>lle</sup> Siham Guenifi*

*Je remercie les membres de jury d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer ce travail.*

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

## *Dédicaces*

*Je dédie ce travail :*

*Aux deux êtres les plus chers, mes parents pour tout ce qu'ils m'ont offert  
d'amour et d'affection*

*A mes sœurs :*

*Isma et Amira ainsi que son époux : Mouloud*

*A mon frère :*

*Fethi pour son extrême serviabilité et compréhension*

*Aux deux anges de ma maison :*

*Mon neveu Ibrahim et ma nièces Lamiss*

*A mes amies :*

*Houda, hind, amira, Asma, Nawel*

*A toute ma famille*

*A toute ma promotion*

## *Table de matières*

Liste des abréviations.....	i
Liste des figures.....	ii
Liste des tableaux.....	iv
Introduction générale.....	2

### *Chapitre I*

#### **Polymères conducteurs : polyaniline - polypyrrole**

I.1 Introduction.....	5
I.2 Les polymères conducteurs.....	7
I.2.1 Généralité.....	7
I.2.2 Historique.....	7
I.2.3 Théorie de conduction dans les polymères conducteurs.....	7
I.2.4 Dopage des polymères conducteurs.....	8
I.2.4.1 Influence du dopage sur la conductivité.....	9
I.2.5 Les grandes familles de polymères conducteurs.....	10
I.3 La polyaniline.....	10
I.3.1 Généralité.....	10
I.3.2 Les différentes formes de la PANI.....	11
I.3.2.1 La polyaniline isolante (non dopée).....	11
I.3.2.2 La polyaniline conductrice (dopée).....	12
I.3.3 Synthèse de la polyaniline.....	13

I.3.4.1	La synthèse par voie chimique .....	13
I.3.4.2	La synthèse par voie électrochimique .....	15
I.3.5	Dopage de la polyaniline.....	16
I.3.6	Solubilité de la polyaniline.....	17
I.3.7	Mise en œuvre d'un film de la polyaniline.....	18
I.3.8	Propriétés de la PANI .....	19
I.3.9	Principales applications de la PANI et des polymères conducteurs en générale .....	19
I.4	Le polypyrrole .....	20
I.4.1	Historique.....	20
I.4.2	Généralité .....	21
I.4.3	Méthodes de Synthèse du polypyrrole.....	23
I.4.3.1	Synthèse chimique du polypyrrole .....	23
I.4.3.2	Synthèse électrochimique du polypyrrole .....	24
I.4.4	Solubilité de polypyrrole.....	25
I.4.5	Applications du polypyrrole.....	25

<p><i>Chapitre II</i></p> <p><b>Capteurs chimiques</b></p>
--

II.1	Introduction .....	27
II.2	Capteurs chimiques .....	27
II.2.2	Constitution d'un capteur chimique.....	28
II.2.3	Principe de fonctionnement .....	29
II.2.4	Élaboration d'un capteur chimique.....	29
II.2.5	Classification des capteurs chimiques .....	29

II.3 Capteurs de gaz .....	30
II.3.1 Classification des capteurs de gaz .....	30
II.3.2 Les critères de performance d'un capteur de gaz : .....	31
II.4 Capteur et polymère conducteurs .....	32
II.4.1 Transduction par voie optique .....	32
II.4.2 Transduction par voie électrique .....	32
II.5 Exemple de capteurs de gaz à base de polymères conducteurs.....	33
II.5.1 Les capteurs à base de Polyaniline .....	33

*Chapitre III*  
**Partie expérimentale**

III.1 Objectif.....	38
III.2 Techniques et appareillages .....	38
III.2.1 synthèse .....	38
III.2.1.1 Montage de distillation.....	38
III.2.1.2 Montage de synthèse .....	38
III.2.1.3 Filtration sous vide.....	39
III.2.1.4 Montage de séchage .....	39
III.2.2 Caractérisation.....	40
III.2.2.1 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	40
III.2.2.2 Point de fusion .....	40
III.2.3 Préparation des pastilles .....	41
III.2.3.1 Mesure de l'épaisseur des pastilles par Micromètre électronique .....	41

III.2.3.2 Détermination de la conductivité .....	42
III.2.4 Mesure de la resistance du matériau.....	43
III.2.5 Montage utilisé pour la detection des gaz .....	44
III.2.5.1 detection de l'ammoniac .....	45
III.2.5 Detection d'autres vapeurs .....	45

*Chapitre IV*

**Résultats et discussions**

*Résultats et discussions*

IV.1 Introduction .....	47
IV.2 les produits utilisés : .....	47
IV.3 Synthèse des polymères conducteurs.....	47
IV.3.1 Synthèse de la polyaniline.....	47
IV.3.2 Synthèse du polypyrrole.....	49
IV.4 Caractérisation des échantillons synthétisés .....	52
IV.4.1 Aspect.....	52
IV.4.2 Solubilité et point de fusion .....	52
IV.4.3 Spectroscopie infrarouge.....	53
IV.4.4 Conductivité .....	54
IV.4.4.1 Teste de conductivité .....	55
IV.4.4.2 Méthode de quatre pointes.....	55
IV.5 Essais de détection des gaz .....	56
IV.5.1 Détection de l'ammoniac .....	56
IV.5.1.1 Amplitude de signal .....	57

IV.5.2 Détection d'autres vapeurs .....	57
IV.6 Résultats de détection des gaz par les échantillons préparés .....	57
IV.6.1 Détection de l'ammoniac .....	57
IV.6.2 Influence du type de Polymère synthétisé sur le temps de réponse .....	62
IV.6.3 Détections d'autres gaz .....	63
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>65</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>67</b>

## *Liste des abréviations*

**BC:** bande de conduction.

**BV:** bande de valence.

**C:** paramètre constant.

**e:** épaisseur (cm).

**EF:** énergie du niveau fermi

**EG:** largeur de la bande interdite.

**ES:** Emeraldine sel.

**ESC:** chromatographie d'exclusion siérique.

**FTIR:** spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

**I:** courant (A).

**PANi - EB:** Emeraldine base.

**PANi - LEB:** Leucoéméraldine base.

**PANi - PNGB:** pernigraniline base.

**PANi:** polyaniline.

**PC:** polymère conducteur

**PCI:** polymère conducteurs intrinsèque.

**PPY:** polypyrrole.

**r:** rayon (cm).

**R:** résistance ( $\Omega$ ).

**RH :** humidité relative.

**TNT:** composé chimique de type hydrocarbure aromatique cristallin trinitrotoluène

**V:** voltage (v).

**Y:** degré d'oxydation.

**$\sigma$ :** conductivité (s/cm).

## *Liste des figures*

<b>Figure I.1:</b> Schéma de polymère.....	5
<b>Figure I.2 :</b> Schéma de bande de matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants. [7] ...	8
<b>Figure I.3 :</b> Mécanisme de dopage.[13].....	9
<b>Figure I.4 :</b> structure générale de la polyaniline.[6].....	11
<b>Figure I.5 :</b> Structure de la Leucoéméraldine Base (PANI-LEB). [6].....	11
<b>Figure I.6 :</b> Structure de la Pernigraniline Base (PANI - PNGB). [6].....	12
<b>Figure I.7:</b> Structure de l'Éméraldine Base (PANI - EB). [6].....	12
<b>Figure I.8 :</b> Structure de l'Éméraldine Sel (ES). [6].....	12
<b>Figure I.9 :</b> Synthèse de la polyaniline par oxydation chimique [23].....	14
<b>Figure I.10:</b> Formation du radical cation de l'aniline. [23].....	14
<b>Figure I.11:</b> Mécanismes de dopages de la polyaniline.[6].....	17
<b>Figure I.12:</b> Photo d'un PC portable basé sur le concept Sony OLED flexible [1].....	20
<b>Figure I.12:</b> Structure du polypyrrole.[5].....	21
<b>Figure I.13:</b> Structure chimique de polypyrrole sous les formes neutre aromatique et de ..... quinoid [16].....	22
<b>Figure I.14 :</b> réactions de polymérisation simplifiée du pyrrole par voie chimique. [19].....	23
<b>Figure I.15:</b> Formation et polymérisation du cation de radical de pyrrole. [22].....	24
<b>Figure II.1 :</b> principe de fonctionnement d'un capteur chimique. [28].....	28
<b>Figure II.2 :</b> Principe d'un capteur de gaz. [28].....	30
<b>Figure II.3 :</b> Schéma de la réaction réversible entre la PANI et l'ammoniac. [15].....	35
<b>Figure III.1 :</b> Montage de distillation. ....	38
<b>Figure III.2:</b> Montage de synthèse du polypyrrole. ....	38
<b>Figure III.3 :</b> Montage de filtration .....	39

<b>Figure III.4:</b> dispositifs de séchage. ....	39
<b>Figure III.5 :</b> spectromètre (Perkin Elmer) avec le système de pilotage. ....	40
<b>Figure III.6:</b> Banc Koffler (a),thermomètre“Sentry ST 360” (b) .....	41
<b>Figure III.7 :</b> Dispositif de préparation des pastilles. ....	41
<b>Figure III.8 :</b> Micromètre électronique.....	42
<b>Figure III.9:</b> Montage de conduction.....	42
<b>Figure III.10:</b> Montage de la technique des quatre pointes utilisé pour mesurer la conductivité électrique des échantillons. ....	43
<b>Figure III.11:</b> Dispositif de mesure de resistance.....	44
<b>Figure III.12:</b> Montage utilisé pour la détection des gaz.....	44
<b>Figure III.13:</b> Protocole des essais en ammoniac pour une exposition. ....	45
<b>Figure IV.1 :</b> réaction de synthèse de la polyaniline .....	48
<b>Figure IV.3:</b> réaction de polymérisation du polypyrrole. ....	50
<b>Figure IV.4:</b> échantillons préparés (Pastille). ....	52
<b>Figure IV.5:</b> Spectroscopie IR de la polyaniline (EB/ES).....	53
Cette dernière est interprétée comme étant une vibration d'élongation dans la structure de polaron. ....	54
On remarque aussi que l'intensité des bandes de la PANI sel a diminuée. ....	54
<b>Figure IV.6 :</b> Spectre infrarouge du polypyrrole. ....	54
<b>Figure IV.7:</b> Teste de conductivité des polymères synthésés.....	55
<b>Figure IV.8:</b> Evolution de la résistance de l'échantillon (01) en fonction du volume de NH <sub>3</sub> injecté. ....	57
<b>FigureIV.9:</b> Evolution de la résistance de PANI sel en fonction du volume de NH <sub>3</sub> injecté. ....	58
<b>Figure IV.10:</b> Evolution de la résistance en fonction du volume de NH <sub>3</sub> injecté. ....	59
<b>Figure IV.11:</b> Variation de la résistance en fonction du temps pour chaque volume injecté. ....	60
<b>Figure IV.12:</b> évolution de la résistance relative (R/R <sub>0</sub> ) en fonction du temps. ....	61

<b>Figure IV.13:</b> tests de détection de la polyaniline aux différents vapeurs.....	62
<b>Figure IV.14:</b> teste de sensibilité du polypyrrole aux différents vapeurs .....	63

### *Liste des tableaux*

<b>Tableau I.1 :</b> familles des polymères conjugués. [5] .....	10
<b>Tableau I.2:</b> différentes formes de polyaniline rencontrées dans la littérature.....	13
<b>Tableau I.3 :</b> représentation des différents propriétés de PANI .....	19
<b>Tableau I.4 :</b> Principales applications de la PANI.....	20
<b>Tableau II.1 :</b> différents types de capteurs de gaz. [28] .....	31
<b>Tableau III.1 :</b> valeurs du paramètre C .....	43
<b>Tableau IV.1 :</b> Liste des produits chimiques.....	47
<b>Tableau IV.1 :</b> résultats de solubilité et point de fusion obtenus.....	52
<b>Tableau IV.2:</b> Spectre infrarouge de la polyaniline ES/EB.....	53
<b>Tableau IV.3:</b> spectre infrarouge du polypyrrole .....	54
<b>Tableau IV.4:</b> résultats des mesures par la méthode de quatre pointes .....	55
<b>Tableau IV.11:</b> variation de la résistance des échantillons préparés en fonction de la quantité d'ammoniac ajouté.....	60

## *Introduction générale*

Introduction générale

La plupart des polymères organiques produits sont d'excellents isolants électriques. Depuis les années 80 [1], de simples modifications sur des plastiques isolants permettent d'obtenir des plastiques conducteurs à un taux de conduction important. Parmi les différents types de polymères conducteurs, la polyaniline et le polypyrrole sont fortement étudiés du fait de leurs stabilités thermiques, de leurs propriétés intéressantes, ainsi que la facilité d'élaboration avec un coût relativement bas de leurs monomères et de leurs propriétés de conduction électronique élevées. Ils possèdent un énorme potentiel d'applications et pourraient très bien être adaptés à certains domaines de la microélectronique comme, par exemple, la fabrication de capteurs; c'est le domaine qui est voué à une forte expansion compte tenu des enjeux économiques, environnementaux et de santé publique.

Les capteurs chimiques à base de polymère conducteurs utilisés pour la détection des espèces gazeuses dans l'atmosphère, ont attiré un grand intérêt ces dernières années en raison de leurs applications prometteuses dans divers champs tels que : l'industrie (chimique, pétrochimique, agroalimentaire), l'environnement et la sécurité des lieux publics. Ils offrent la possibilité de trouver des réponses satisfaisantes aux problèmes des gaz toxiques comme l'ammoniac.

D'une manière générale le développement de ces capteurs nécessite l'optimisation de deux composantes: une partie sélective (couche sensible), et un système transducteur. Ils sont souvent simple, possèdent une bonne sensibilité, une bonne sélectivité, une bonne stabilité dans le temps et de plus ils doivent être facile à utiliser.

L'objectif principal de ce travail consiste à mettre en œuvre des dispositifs de détection (polymères conducteurs) sélectifs aux gaz toxiques.

Le travail présenté dans ce mémoire se divise en quatre chapitres :

Le premier chapitre comporte des notions sur les polymères conducteurs en général, une attention particulière est apportée au matériau étudié à savoir la polyaniline et le polypyrrole : applications, propriétés électriques, principe de conduction, dopage etc.

Dans le deuxième chapitre nous nous intéressons aux capteurs chimiques destinés à la détection des espèces gazeuses.

Le troisième chapitre est consacré à la synthèse de la polyaniline et du polypyrrole et au dopage de ces polymères ainsi qu'aux techniques de caractérisations.

Le quatrième chapitre est réservé aux discussions et interprétations des résultats obtenus.

Dans la conclusion nous présentons l'ensemble des résultats obtenues lors de la réalisation de ce travail.

## *Chapitre I*

### **Polymères conducteurs : polyaniline - polypyrrole**

Polymères conducteurs : polyaniline - polypyrrole

### I.1 Introduction

Les polymères sont des matériaux composés de macromolécules. Celles-ci sont constituées par la répétition d'unités simples « monomères » liées entre elles par des liaisons covalentes.

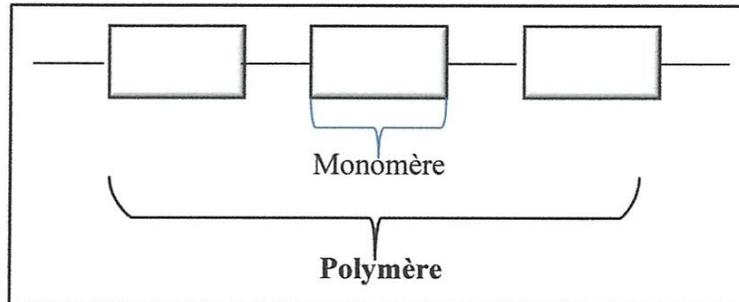


Figure I.1: Schéma de polymère

Grâce à leur diversité et à leurs nombreuses propriétés intéressantes, les polymères présentent de larges applications dans l'industrie de l'emballage, de l'automobile, de l'électroménager, de l'électricité, du textile ainsi que dans les secteurs du bâtiment, etc. [1]

Les polymères ont longtemps été considérés seulement comme des matériaux isolants et utilisés comme tels. Mais une nouvelle classe de polymères, les polymères conducteurs électroniques, révélée par les travaux de Mac Diarmid, Shirakawa et Heeger (récompensés en 2000 par le prix Nobel) a permis d'élargir leurs champs d'application.

Ces polymères sont des polymères conjugués, comme le polyacétylène, le polythiophène, le polypyrrole ou encore la polyaniline, rendus conducteurs par dopage.

Leurs propriétés optiques et électriques en font de bons candidats pour la réalisation de capteurs chimiques; notamment, leur utilisation comme couche sensible est basée sur la modification de leur niveau de dopage au cours de réactions chimiques avec certaines molécules gazeuses. [2]

La conductivité électrique d'un polymère conducteur dépend de la densité de porteurs de charge et de leur mobilité ; la réponse sensorielle peut donc reposer sur une modification de l'un de ces deux paramètres ou des deux à la fois.

La polyaniline, l'un des polymères conducteurs le plus étudié, 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 100 S/cm. [3].

De plus la polyaniline a la particularité de pouvoir passer d'un état semi-conducteur à un état conducteur par dopage redox et acido-basique (protonation depuis son état semi-oxydé). [4]

Le polypyrrole, un autre polymère conducteurs qui a trouvé son application dans différents champs industriels grâce à sa stabilité typique, sa synthèse simple et non coûteuse, sa bonne stabilité à l'air ambiant et surtout à ses bonnes propriétés de conduction électronique, permettant d'atteindre des conductivités à 100 S.cm<sup>-1</sup>. [5]

## I.2 Les polymères conducteurs

### I.2.1 Généralité

A partir des années 50, des applications spécifiques exigent la conception de nouveaux matériaux associant les propriétés mécaniques des polymères classiques et les propriétés électriques des conducteurs. Ces nouveaux matériaux, constitués de polymères possédant une conductivité électrique importante, sont nommés « polymères conducteurs ». [1]

### I.2.2 Historique

L'histoire de ces polymères commence au début des années 1970 en découvrant que le polynitrure de soufre présente à température ambiante une conductivité proche de celle d'un métal. Cette propriété remarquable suscita l'intérêt de la communauté scientifique, qui a étudié d'autres composés pouvant présenter des propriétés analogues. C'est ainsi qu'en 1977 les chercheurs Alan J. Heeger, Alan G. Mac Diarmid et Hideki Shirakawa (lauréats du prix Nobel de Chimie de l'année 2000) découvrent qu'il était possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène moyennant l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou acceptrices d'électrons.

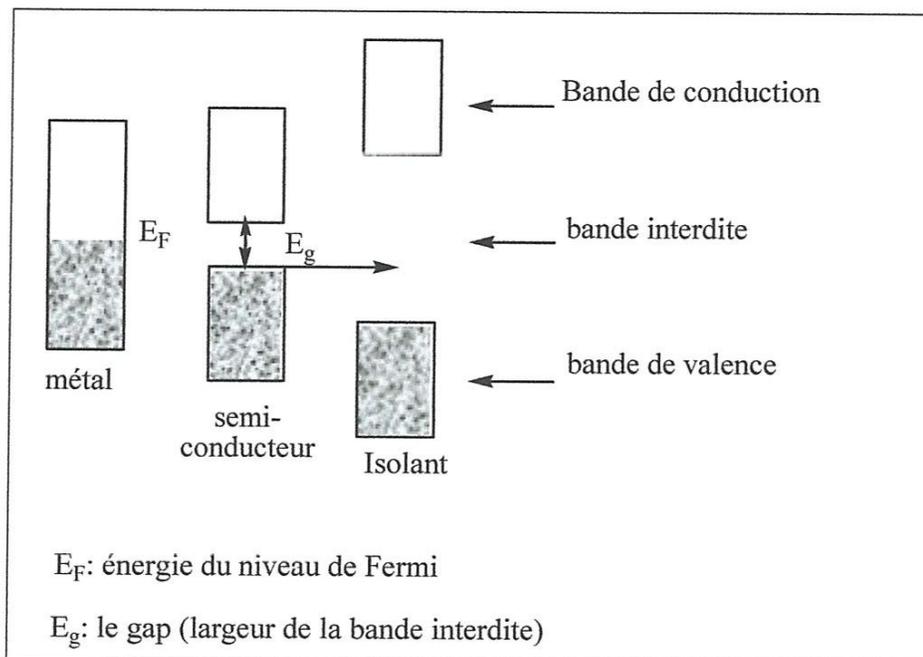
Depuis le polyacétylène de Shirakawa, de nombreux polymères conducteurs ont été synthétisés dont le polypyrrole, le polythiophène ou la polyaniline présentent même certains avantages sur le polyacétylène: ils sont relativement stables et peuvent atteindre des conductivités électriques élevées. Leurs caractéristiques d'insolubilité et d'infusibilité dans les solvants usuels ont limité leurs études par les techniques de caractérisations et ont retardé leurs applications technologiques [6].

### I.2.3 Théorie de conduction dans les polymères conducteurs

A l'état solide, les matériaux possèdent une bande de valence (BV) où se trouvent tous les électrons et une bande de conduction (BC). Dans les atomes la bande de valence est séparée de la bande de conduction par une bande interdite, le gap, dont l'amplitude varie selon le type de molécule (conducteurs, semi-conducteurs ou métal). [8]

Pour que la conduction électrique ait lieu, il faut qu'un électron se déplace vers une place vacante (trou) et l'occupe. Quand les bandes sont complètement remplies ou vides, il ne peut pas y avoir de conduction, le matériau est dit alors isolant, le gap entre la bande de

valence et la bande de conduction est supérieur à 5 eV. Les polythiophènes possèdent des gaps entre 1,7 et 2,3 eV et font donc partie des matériaux semi-conducteurs. Pour obtenir une conduction dans un tel matériau, il faut que les électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction ; il faut donc fournir une énergie d'excitation supérieure au gap (figure I.1). [7]



**Figure I.2 :** Schéma de bande de matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants. [7]

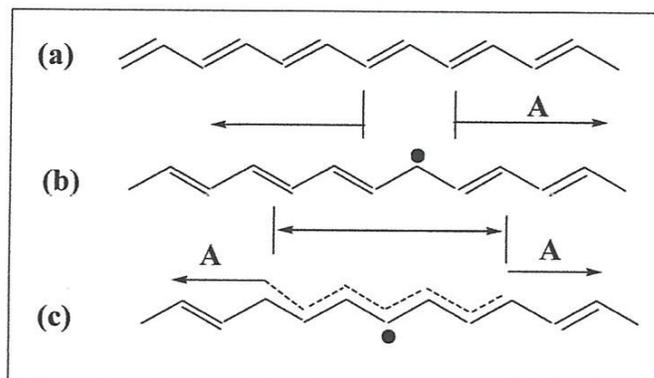
#### I.2.4 Dopage des polymères conducteurs

En général, dans les PCI, le dopage est une réaction d'oxydation (type p) ou de réduction (type n) par voie chimique. Ils peuvent aussi être dopés par voie électrochimique.

L'objectif du dopage est de faire apparaître des charges électriques sur les chaînes de PCI. [7]

Les polymères dans leurs formes neutres 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  $\pi$ -conjugué du polymère appelés solitons. Ces solitons ne sont pas stables et s'appariant pour donner des radicaux cations appelés polarons.

Par la suite lors de l'application d'un champ électrique le déplacement de ces polarons 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 [6] qu'il est possible d'introduire par voie chimique ou électrochimique, des espèces accepteuses ou donneuses d'électrons au voisinage des chaînes macromoléculaires conjuguées. [7]



**Figure I.3 :** Mécanisme de dopage avec création de solitons pour le trans-poly(acétylène) (système dégénéré).[13]

#### I.2.4.1 Influence du dopage sur la conductivité

La conductivité électrique des polymères dépend donc principalement du dopage. Elle est influencée par plusieurs facteurs, à savoir :

- la méthode de synthèse (qui résulte en différentes structures),
- la transformation des polymères,
- le degré de cristallinité,
- la température de synthèse.

L'amélioration de la conductivité électrique d'un polymère dépend principalement de la réactivité chimique de l'agent dopant avec le polymère. Le même agent dopant ne peut pas être efficace pour différents polymères. L'iode, améliore la conductivité du polyacétylène de 10 à 12 fois sa valeur, mais il ne réussit pas à doper le sulfure de polyphénylène ou le polyparaphénylène à cause de sa faible capacité d'oxydation. [6]

### I.2.5 Les grandes familles de polymères conducteurs

Le terme « polymère conducteur » désigne l'ensemble des polymères conjugués, que leurs conductivités soit remarquables ou pas.

Les polymères conducteurs se présentent sous la forme de chaînes polymères qui présentent une conjugaison totale sur chacune d'entre elle. Cette conjugaison leur confère les propriétés communes et induit une structure électronique qui les rapproche des semi-conducteurs. [5]

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

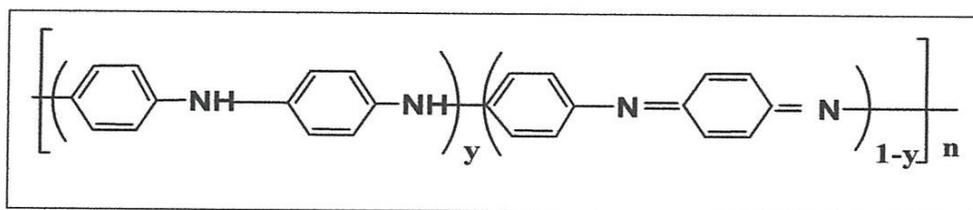
**Tableau I.1** : familles de polymères conjugués. [5]

Famille de polymère	Exemple
• <b>Polyènique</b>	Poly(acétylène) (PA)
• <b>Aromatique</b>	Poly(para-phénylène) (PPP)
• <b>Aromatique hétérocyclique</b>	Poly(thiophène) (PT) Poly(3-alkylthiophène) (P3AT) <b>Polypyrrole (PPY)</b>
• <b>Amine aromatique</b>	Poly(para-sulfure de phénylène) (PPS) <b>Polyaniline (PANI)</b>
• <b>Mixte</b>	Poly(paraphénylènevinylène) (PPV) Poly(para-thiénylènevinylène) (PIV)

## I.3 La polyaniline

### I.3.2 Généralité

La polyaniline connue aussi sous le nom de « noir d'aniline », souvent abrégée en PANI [9] est un des polymères conducteurs intrinsèques les plus intéressants vue sa stabilité environnementale, sa facilité de préparation et ses intéressantes propriétés électriques, optiques et électrochimiques. La structure générale de la polyaniline peut se présenter sous la forme :



**Figure I.4 :** structure générale de la polyaniline. Le terme  $y$  désigne le degré d'oxydation du matériau. [6]

La polyaniline peut exister dans plusieurs états d'oxydation qui 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.[6]

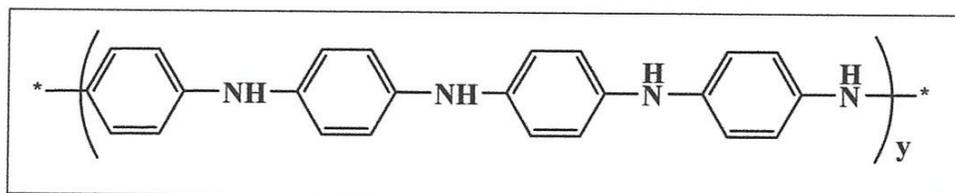
### I.3.3 Les différentes formes de la PANI

#### I.3.3.1 La polyaniline isolante (non dopée)

A l'état neutre, la polyaniline se distingue des autres polymères conducteurs puisqu'elle peut exister sous trois formes distinctes en fonction de son degré d'oxydation [6]

##### I.3.3.1.1 La polyaniline leucoéméraldine base

Forme totalement réduite, constituée uniquement d'unités benzénoïde (figure I.5). Ce solide de couleur transparente réagit facilement avec l'oxygène de l'air donnant l'éméraldine base.



**Figure I.5 :** Structure de la Leucoéméraldine Base (PANI-LEB).  $y=1$ , forme réduite. [6]

##### I.3.3.1.2 La polyaniline pernigraniline base

Elle est totalement oxydée, possédant uniquement des unités quinoïde (figure I.6) C'est un solide de couleur rouge, partiellement cristallin, est facilement hydrolysé en milieu acide.

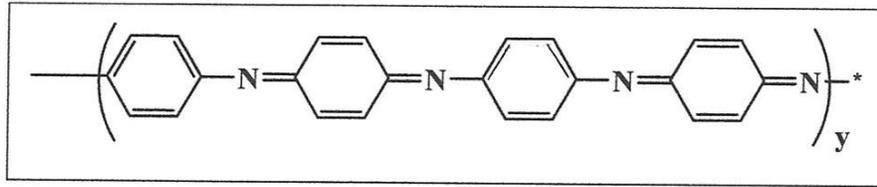


Figure I.6 : Structure de la Pernigraniline Base (PANI - PNGB).  $y=0$  forme oxydée. [6]

### I.3.3.1.3 La polyanilineéméraldine base

Possède autant de groupements benzène diamine que de groupements quinone diamine (figure I.7). De couleur bleu foncé, elle est stable autant chimiquement que thermiquement.

L'éméraldine base est la forme qui suscite le plus grand intérêt. Son dopage permet d'obtenir un polymère électro-conducteur. [6]

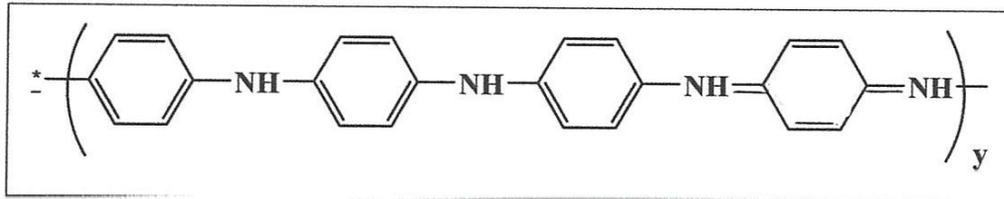


Figure I.7: Structure de l'Eméraldine Base (PANI - EB).  $Y=0.5$  forme partiellement oxydée. [6]

### I.3.3.2 La polyaniline conductrice (dopée)

La forme conductrice de la polyaniline, est porteuse de charges. Ces charges sont apportées par protonation. Le sel de polyéméraldine est la seule forme conductrice de la polyaniline (figure I.8). Elle est de couleur verte et peut atteindre des conductivités de quelques dizaines à plusieurs centaines de S/cm tout en gardant de très bonnes propriétés mécaniques.

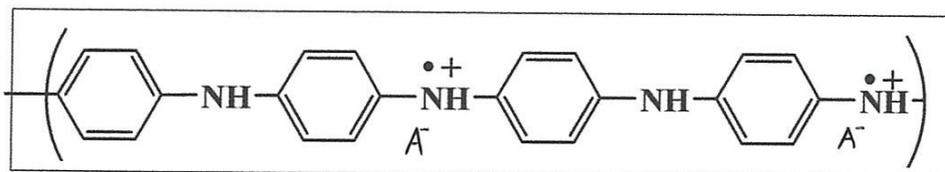


Figure I.8 : Structure de l'Eméraldine Sel (ES). [6]

Toutefois, comme beaucoup d'autres polymères conducteurs, la forme conductrice de la PANI-ES est insoluble dans la plupart des solvants usuels, et reste difficile à utiliser dans les procédés standards. [6]

**Tableau I.2:** différentes formes de polyaniline rencontrées dans la littérature.

Degré d'oxydation (y)	Nom de la forme de PANI	couleur	Conductivité (S/cm)
1	Polyleucoéméraldine base	Transparente	$< 10^{-5}$
	Polyprotoéméraldine base		$< 10^{-5}$
0,5	Polyéméraldine base	bleue	$< 10^{-5}$
	Polygraniline base		$< 10^{-5}$
0	Polypernigraniline base	rouge	$< 10^{-5}$
	Polyéméraldine sel	verte	$\sim 15$

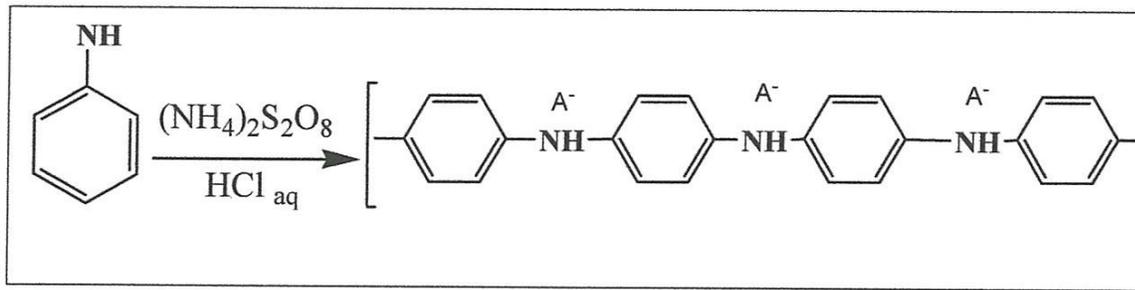
### I.3.4 Synthèse de la polyaniline

La polyaniline est synthétisée par oxydation du monomère, l'aniline. Dans la majorité des cas, l'oxydation se fait par voie chimique ou électrochimique. Il existe aussi d'autres méthodes de synthèse en solution de la polyaniline comme :

- La polymérisation par émulsion inverse,
- La polymérisation autocatalytique,
- La polymérisation enzymatique,
- La polymérisation photochimique. [2]

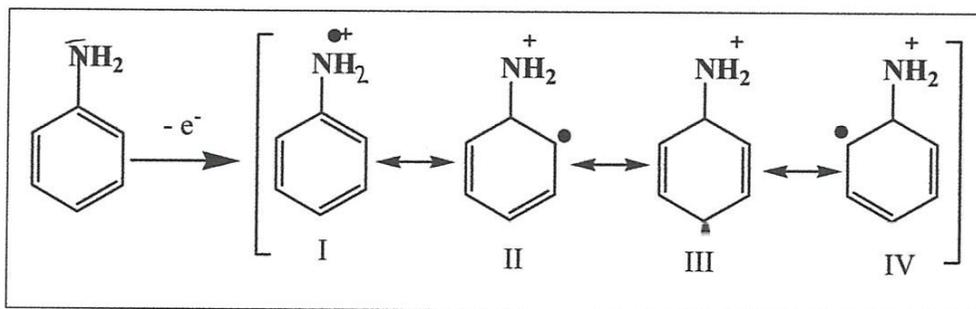
#### I.3.4.1 La synthèse par voie chimique

La polymérisation chimique est la principale méthode commerciale de production des polyanilines. Elle nécessite la mise en présence du monomère, l'aniline, et d'un oxydant dans un milieu acide organique ou aqueux. La synthèse la plus commune est menée entre 0 et 2°C à des pH variant entre 0 et 2 en utilisant une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (HCl) à 1M, un rapport molaire oxydant/monomère (persulfate d'ammonium  $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ /aniline) inférieur ou égal à 1,15 et un temps de polymérisation d'une à deux heures (figure I.9).



**Figure I.9 :** Synthèse de la polyaniline par oxydation chimique de l'aniline en milieu acide aqueux. [23]

La polymérisation débute par l'oxydation du monomère pour former un radical cation stabilisé par résonance (figure I.10). [23]



**Figure I.10:** Formation du radical cation de l'aniline. [23]

L'étape subséquente est la dimérisation de deux radicaux cations (I et ni). Le dimère obtenu réagit par la suite avec un autre radical cation de départ (HI) et ainsi de suite pour former le polymère. [23]

#### ⚡ Influence des conditions expérimentales :

Selon les conditions de synthèses, la polyaniline peut avoir des propriétés différentes.

##### a. La température de polymérisation:

- A température ambiante, la polyaniline a une masse molaire faible et comporte de nombreux défauts structuraux dus par exemple à des couplages en ortho entraînant une polyaniline branchée.
- Entre 0 et 5°C, qui représente le domaine de températures le plus utilisé, la polyaniline obtenue (éméraldine base) a une masse molaire comprise entre 30 000 et 60 000 g.mol<sup>-1</sup> (mesurée par chromatographie d'exclusion stérique, SEC).

- A basse température ( $< -30^{\circ}\text{C}$  atteinte par addition de sels tels que  $\text{LiCl}$  et  $\text{CaF}_2$ ), la masse molaire de la polyaniline est élevée ( $> 400\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) avec une polymolécularité importante supérieure à 2,5.

#### *b. La nature de l'acide*

Les acides les plus utilisés sont l'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ), l'acide formique ( $\text{HCOOH}$ ) et l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Un milieu acide permet de favoriser la solubilisation du monomère, l'aniline, dans l'eau et de limiter les réactions secondaires. La nature de l'acide a une influence sur le temps de polymérisation, la morphologie, les propriétés physicochimiques et la masse molaire.

#### *c. La nature de l'oxydant*

Une grande variété d'oxydants comme le persulfate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), l'iodate de potassium ( $\text{KIO}_3$ ), le permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ), le chromate de potassium ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ), le bromate de potassium ( $\text{KBrO}_3$ ), le chlorate de potassium ( $\text{KClO}_3$ ), le trichlorure de fer ( $\text{FeCl}_3$ ) ont été utilisés avec succès dans la polymérisation de l'aniline. Par exemple, l'utilisation de  $\text{FeCl}_3$  permet de travailler dans des conditions expérimentales un peu différentes avec une température de polymérisation plus élevée ( $35^{\circ}\text{C}$ ), ou encore avec un solvant polaire, tel que le méthanol pouvant remplacer l'eau.

#### *d. La nature du solvant*

La vitesse de polymérisation peut être ralentie par l'addition d'acétone, de tétrahydrofurane (THF) ou d'éthanol, mais les masses molaires obtenues sont plus faibles.

### **I.3.4.2 La synthèse par voie électrochimique**

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

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

Elles permettent un contrôle précis de la réaction et donc des propriétés du polymère obtenu.

Les synthèses électrochimiques sont effectuées dans des solvants aqueux ou organiques en milieu acide.

#### ✚ Influence des conditions expérimentales

##### *a. La nature de l'électrode de travail*

Une large gamme de matériaux peut être utilisée en tant qu'électrode de travail comme les plaques en platine, en or, en carbone vitreux, etc.

##### *b. La nature de l'acide*

Comme écrit précédemment, l'aniline est soluble dans l'eau seulement dans des conditions acide. La nature de l'acide influence la structure, la morphologie du polymère obtenu ainsi que sa vitesse de polymérisation. On obtient ainsi une polyaniline ayant une structure spongieuse avec des oxyacides et une morphologie de « spaghettis » avec l'acide chlorhydrique.

##### *c. La nature du solvant*

Les réactions d'électropolymérisation de l'aniline se font généralement en milieu aqueux en présence d'acide fort. Cependant il existe des exemples de synthèse dans des solvants organiques, comme par exemple l'acétonitrile. Dans tous les cas, les polymères obtenus ont une faible conductivité. [2]

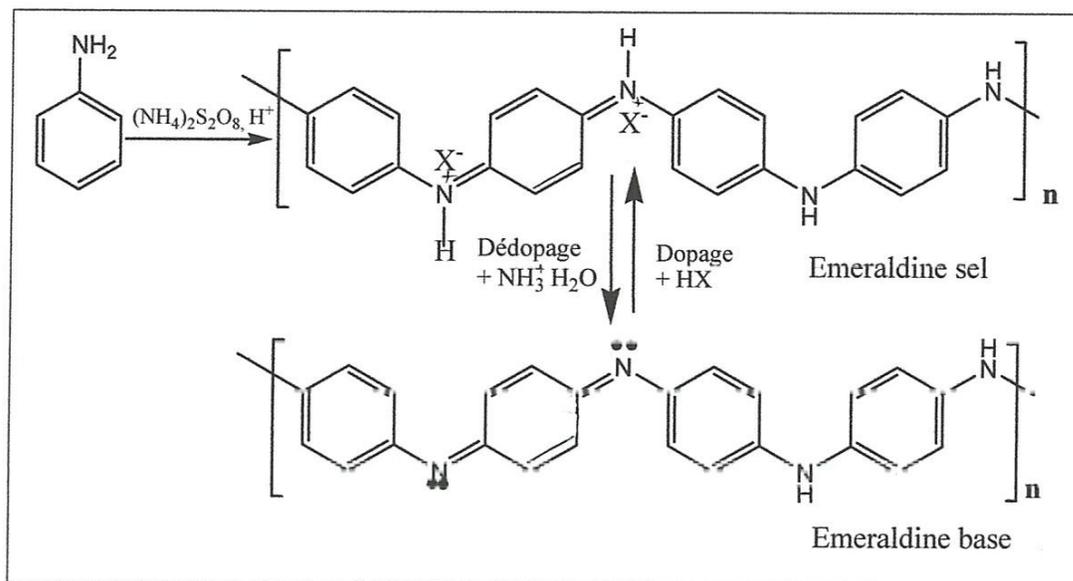
### 1.3.5 Dopage de la polyaniline

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

Lors du dopage par protonation, il y a transfert de protons ( $H^+$ ) entre le dopant (un acide AH) et la base (PANI-EB) et formation de charges partielles. Étant donné que la forme benzénique est plus stable que la forme quinone, la macromolécule protonée effectue un réarrangement redox interne pour ne laisser place qu'à des cycles énergétiquement équivalents de types benzéniques. Ce réarrangement entraîne la formation des polarons positifs, délocalisés sur plusieurs unités monomères de la chaîne polymère.

La présence de polarons positifs, suite au réarrangement des électrons, permet la complexation ionique entre le polymère chargé positivement et le contre-ion ( $A^-$ ) de l'acide

chargé négativement, assurant ainsi l'électroneutralité du système. Une fois dopée, la polyaniline est appelée émeraude sel (PANI-ES) (figure I.11).



**Figure I.11:** Mécanismes de dopages de la polyaniline. [6]

La protonation de la PANI-EB s'effectue sans modification du nombre d'électrons  $\pi$  du système, seul le nombre d'électrons des orbitales  $p$  impliquées dans la conjugaison diminue. Il s'agit donc d'une réaction d'oxydoréduction interne permettant le passage de l'état semi-conducteur à l'état conducteur ou métallique [11]. Cette réaction de protonation est rendue possible suite aux propriétés acido-basiques de la polyaniline.

Le taux de dopage de la polyaniline se définit comme étant le rapport du nombre de protons ( $\text{H}^+$ ) ajoutés au nombre total d'atomes d'azote. Il est compris entre 0 et 50 % molaire par unité mère d'aniline (notons qu'un taux de 50 % équivaut à la protonation de tous les sites imines de la PANI-EB : dopage maximal et total). [12]

### 1.3.6 Solubilité de la polyaniline

La plupart des polymères conducteurs sont insolubles dans leurs états dopés. La PANI est aussi insoluble dans la majorité des solvants organiques communs, ceci est dû d'une part, à la rigidité de ses chaînes et aux interactions inter-chaînes. De plus la PANI a une tension de

surface de l'ordre de 200 mN/m jusqu'à 2000 mN/m, aucun solvant n'a une telle tension de surface.

Plusieurs études ont lié le problème de la solubilité aux propriétés thermodynamique, comme l'entropie défavorable à la dissolution et aussi à la non disponibilité de solvant pouvant dissoudre à la fois la partie hydrophile du dopant et la partie hydrophobe du polymère. Pourtant, l'EB non métallique montre une solubilité partielle dans des solvants comme la N-méthyl-2-pyrrolidine (NMP), le diméthylsulfoxyde(DMSO) et le diméthyl-formamide (DMF). [16]

### I.3.7 Mise en œuvre d'un film de la polyaniline

Généralement, on prépare des films de polyaniline conducteurs à partir d'une solution de polyaniline dans un solvant organique par coulée de la solution et évaporation du solvant.

Pour obtenir un film conducteur, il est nécessaire que la polyaniline soit conductrice. Or, la polyaniline est généralement obtenue dans sa forme basique qui n'est pas conductrice. Il est donc nécessaire de convertir cette forme basique en une forme protonée conductrice, soit avant la préparation du film, soit après sa fabrication. Cette conversion peut être obtenue par un agent dopant approprié, généralement par un acide pour faire subir à la polyaniline une réaction de protonation. La protonation de la polyaniline, après obtention du film, est une contrainte difficilement acceptable sur le plan industriel.

De plus, l'homogénéité du film n'est pas assurée parce que la protonation est effectuée à l'état solide. La solution serait donc de doper la PANI-EB avant la réalisation d'un film ce qui est aussi problématique. En effet, au cours de la première décennie (1970-1980) qui a été consacrée à l'étude des polymères conducteurs intrinsèques en général et à la polyaniline en particulier, les chercheurs se sont heurtés à l'infusibilité de la polyaniline éméraldine base et de la polyaniline éméraldine sel. [10]

## I.3.8 Propriétés de la PANI

Tableau I.4 : représentation de différentes propriétés de PANI

Propriétés Structurales	<ul style="list-style-type: none"> <li>la chaîne du PANI est constituée alternativement d'anneaux de <math>C_6H_4</math> et d'atomes d'azote.</li> </ul>
Propriétés électrochimiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>modifications de couleur en fonction du potentiel d'oxydation et du pH, c'est-à-dire suivant le degré d'oxydation et le taux de protonation.</li> </ul>
Propriétés mécaniques	<ul style="list-style-type: none"> <li>la mise en œuvre de ce polymère demeure difficile en raison de problèmes d'infusibilité et d'insolubilité.</li> </ul>
Propriétés électroniques	<p>Elles sont régies par sa structure de bande c-à-d :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>sous sa forme dopée : apparition d'une bande de faible dispersion énergétique; correspondant à la formation de polarons localisés le long de la chaîne polymère.</li> <li>Sous sa forme non dopée : si la bande <math>\pi</math> résultante est initialement remplie de plus que la moitié la symétrie de charges n'est plus présente.</li> </ul>

## I.3.9 Principales applications de la PANI et des polymères conducteurs en générale

Les polymères conducteurs sont de plus en plus utilisés dans des applications technologiques qui étaient réservés aux semi-conducteurs inorganiques [14].

D'un point de vue économique, parmi ces polymères conducteurs la polyaniline est avantagée car son monomère (l'aniline) est parmi les moins chers du marché, sa synthèse est simple et ses propriétés peuvent être modifiées facilement.

électrochimique en milieu sulfurique. Ils obtiennent le « Pyrrol black » sous forme d'un dépôt noir insoluble et poudreux, sur une électrode de platine. La conductivité de ce polymère est de 8 S/cm. Cependant les polymères conducteurs intrinsèques, n'ont connu de véritable développement que dans les années 70.

Dès 1979, les propriétés électriques de ces polymères suscitent de nombreuses recherches. Diaz et Coll., préparent les premiers films autosupportés, facilement détachables de l'électrode, stables à l'air, ayant une conductivité de 100 S/cm. [17]

#### 1.4.2 Généralité

Le polypyrrole est un polymère conducteur, à l'état dopé, dont les propriétés électriques sont les plus stables en présence d'air. Il présente toutefois une vulnérabilité à l'atmosphère lorsqu'il est à l'état neutre. Il y a un intervalle de la conductivité électrique  $\sigma$  dans le polypyrrole ( $10^{-3} \text{ S cm}^{-1} < \sigma < 100 \text{ S cm}^{-1}$ ) selon la fonctionnalité et le modèle de substitution du monomère et de la nature du contre- ion ou dopant.

Cependant, les principaux problèmes avec l'utilisation pratique de polymère comme le polypyrrole incluent ses propriétés mécaniques faibles comme la fragilité. Mélangé à des polymères isolants, leurs propriétés mécaniques peuvent être améliorées en préservant leur conductivité [18].

Le polypyrrole est formé d'unités de pyrrole (figure I.12) cette structure fournit un degré maximal de conjugaison et la capacité de donner des conductivités électriques élevées. La forme finale du polypyrrole est celle d'une longue épine dorsale conjuguée. [5]

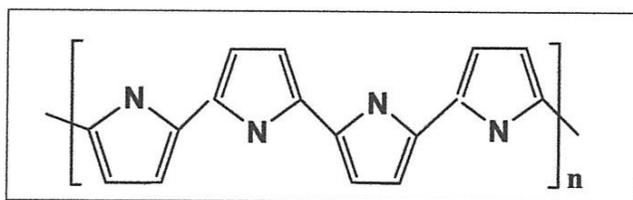


Figure I.12: Structure du polypyrrole.[5]

Le polypyrrole a des structures de résonance qui ressemblent aux formes aromatiques ou de quinoid (figure I.12). Dans cet état neutre le polymère ne conduit pas et ne devient pas conducteur si seulement il est oxydé.

La charge liée à l'état oxydé est délocalisée typiquement au-dessus de plusieurs unités de pyrrole et peut former un cation radical (polaron) ou un dication (bipolaron) (figure I.13).[15]

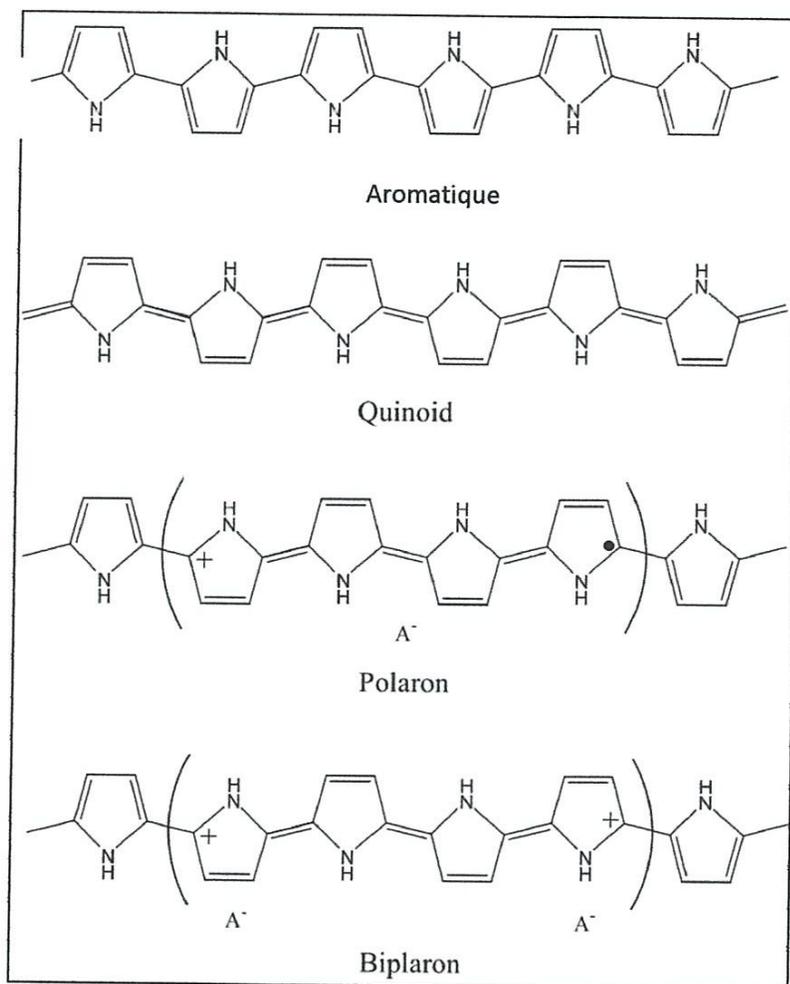


Figure I.13: Structure chimique de polypyrrole sous les formes neutre aromatique et de quinoid [16].

### I.4.3 Méthodes de Synthèse du polypyrrole

La synthèse du polypyrrole à partir du pyrrole se fait par polymérisation de ce dernier, par voie chimique ou électrochimique. La méthode chimique donne l'avantage et la possibilité d'une production de masse à des coûts très faibles, contrairement aux méthodes électrochimiques qui produisent des matériaux dotés d'une meilleure conductivité.

#### I.4.3.1 Synthèse chimique du polypyrrole

Les synthèses chimiques les plus souvent utilisées conduisent à l'obtention d'une poudre noire. Ces synthèses consistent à polymériser le pyrrole en solution. Le solvant idéal est celui dans lequel l'oxydant et le monomère sont solubles et qui permet d'obtenir un polymère de bonne qualité, tel que l'eau, les alcools et l'éther.

Il est préférable de choisir un métal de transition comme amorceur (un oxydant). Les composés à métaux de transition les plus utilisés sont à base de fer (III), tel que  $\text{FeCl}_3$  ou  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , de cuivre (II), tels que  $\text{CuBr}_2$  ou  $\text{CuCl}_2$ . En pratique,  $\text{Fe}^{+3}$  est principalement utilisé sous la forme  $\text{FeCl}_3$  qui n'induit pas de réaction secondaire et dont la forme réduite  $\text{Fe}^{+2}$  est facilement éliminable du polymère.

Plusieurs méthodes et techniques d'analyse ont été utilisées pour déterminer les mécanismes «complexes» de polymérisation du pyrrole, toutefois on peut en donner un schéma simplifié correspondant à deux réactions de polymérisation du pyrrole en présence de  $\text{FeCl}_3$  et  $\text{CuCl}_2$  [19].

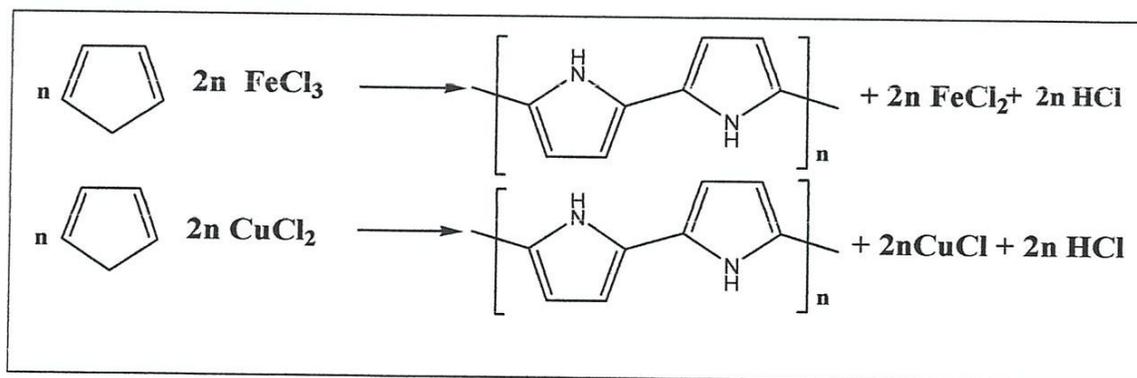


Figure I.14 : réactions de polymérisation simplifiée du pyrrole par voie chimique. [19]

La conductivité électrique des polymères conducteurs intrinsèques est liée à la présence d'un grand nombre d'électrons  $\pi$  conjugués permettant une délocalisation des fonctions d'onde correspondantes et donc la mobilité de porteurs de charges [21].

Ceux-ci, de type polaron et/ou bipolaron sont présents en nombre beaucoup plus important que dans le cas des semi-conducteurs; ils portent des charges positives compensées par des anions, appelés dopants (ou contre ions), insérés dans le polymère. La valeur du taux de dopage varie en fonction de la nature de l'agent oxydant, des concentrations en réactifs et de la nature du solvant.

#### I.4.3.2 Synthèse électrochimique du polypyrrole

Le mécanisme d'électrosynthèses du pyrrole, décrit dès 1979 par Diaz et al, fait intervenir un radical lors de la croissance du polymère.

A la surface de l'électrode, le monomère est oxydé en un radical cation (figure I.15) dont le couplage radicalaire, suivi de l'élimination de 2 protons ( $-2 H^+$ ), conduit au dimère du pyrrole. Ce dernier s'oxyde légèrement plus facilement que le monomère selon le même mécanisme.

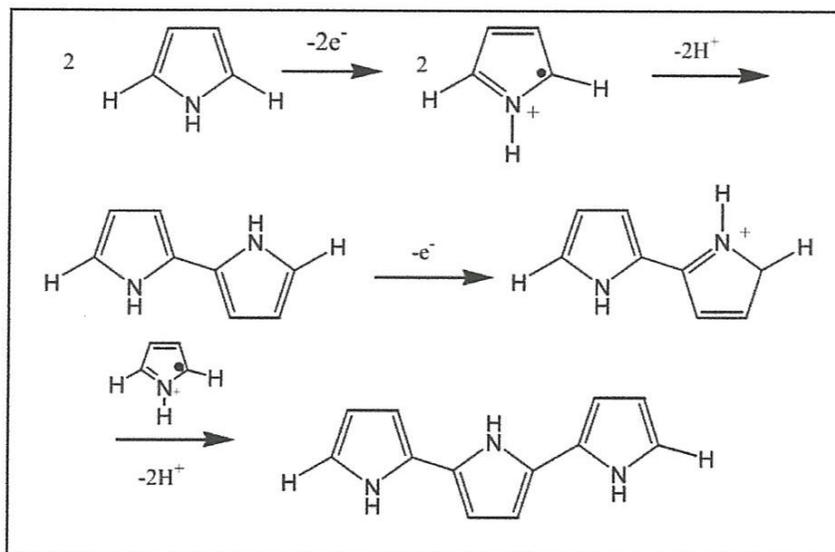


Figure I.15: Formation et polymérisation du cation de radical de pyrrole. [22]

#### I.4.4 Solubilité de polypyrrole

Quel que soit la méthode de synthèse chimique ou électrochimique, la solubilité de polypyrrole est limitée en raison de sa structure rigide et réticulée. Le polypyrrole est insoluble dans la plupart des solvants organiques ou aqueux usuel.

Toute fois des travaux effectués ont montrés que le polymère se solubilise faiblement dans la pyridine, diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, pour donner des solutions fortement colorées en noir. [17]

#### I.4.5 Applications du polypyrrole

Le polypyrrole a trouvé son application dans différents champs industriels grâce à sa stabilité typique, sa synthèse simple et non coûteuse, sa capacité de se combiner à des substrats variés et sa conductivité relativement élevée.

Le polypyrrole a été utilisé dans la fabrication et le développement des biosenseurs, des piles rechargeables, des batteries, corrosion protection, des films d'emballage antistatiques des écrans électromagnétiques, absorbant des ondes radar, des textiles et des tissus conducteurs, le plaquage électrique, et les catalyseurs.

De plus le polypyrrole trouve d'importants potentiels pour des applications dans les domaines de la médecine et spécialement dans la fabrication de biomatériaux électriquement conducteurs. [5]

## *Chapitre II*

### **Capteurs chimiques**

capteurs chimiques

## II.1 Introduction

La détection des espèces gazeuses dans l'atmosphère constitue un élément de base pour l'industrie (chimique, pétrochimique, agroalimentaire), l'environnement et la sécurité des lieux publics. Les espèces gazeuses peuvent être toxiques (CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>), corrosives (Cl<sub>2</sub>, F, HF) ou encore explosives (hydrocarbures, composés nitrés). Il est donc nécessaire de réaliser des mesures de concentration des espèces chimiques dans l'atmosphère en utilisant des capteurs.

On peut distinguer deux catégories de capteurs : les capteurs physiques (capteur de distance, température, vitesse, pression, champ électrique ou magnétique...), et les capteurs chimiques qui sont destinés à la mesure de la concentration d'espèce chimique ou biochimiques, sous forme de gaz ou de liquide [24].

## II.2 Capteurs chimiques

Les capteurs chimiques, sont généralement des systèmes simples, constitués d'une couche sensible permettant la reconnaissance de l'espèce avec laquelle elle interagit et d'un système transducteur transformant l'interaction chimique en un signal électrique. Souvent, les deux fonctions sont intimement liées.

Les capteurs chimiques sont utilisés dans de nombreuses applications en biologie, biochimie, médecine, sécurité, agriculture et environnement.

Les principaux avantages des capteurs chimiques sont leur :

- Faible encombrement,
- Faible consommation énergétique,
- Faible coût,
- Reproductibilité,
- Sensibilité, stabilité et sélectivité,
- Des temps de réponse relativement courts.

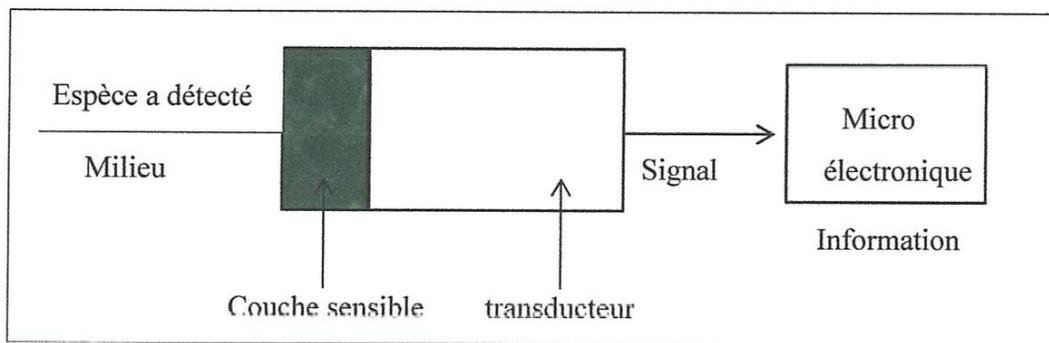
Tous ces avantages en font des instruments idéaux pour les mesures sur site et le contrôle de procédé en ligne. Par contre, l'analyse des mélanges complexes nécessite l'emploi d'un grand nombre de capteurs sensibles à l'une ou l'autre espèce [30].

Le principal inconvénient des capteurs réside dans leur fragilité excessive qui limite leurs conditions de fonctionnement et de conservation et qui réduit leur durée de vie. Les coûts de développement et de production des capteurs, est généralement très élevés. [28]

### II.2.2 Constitution d'un capteur chimique

Les parties constitutives d'un capteur sont les suivantes :

- Récepteur (couche sensible).
- Transducteur.
- Module électronique.



**Figure II.1** : principe de fonctionnement d'un capteur chimique. [28]

- **Récepteur (couche sensible)**

Caractériser par un matériau qui peut être de nature organique, inorganique ou hybride organique-inorganique. Cette couche est la partie essentielle du capteur, elle présente des propriétés physico-chimiques particulières (conductivité, absorbance, fluorescence....) qui sont modifiées en présence des espèces à détecter de façon plus ou moins réversible et sélective. [28]

- **Transducteur**

Est l'élément physique qui sert à exploiter la modification chimique issue d'une interaction entre l'espèce à détecter et le récepteur (couche sensible) pour la transformer en un signal électrique sensible et facilement exploitable. Le type de transducteur sera choisi en fonction des modifications physico-chimiques se produisant au niveau du récepteur. [29]

- **Module électronique de conditionnement**

Ce module électronique porte le nom de transmetteur, il peut être ou non incorporé au capteur. Il a, selon le cas, les fonctions suivantes :

- Alimentation électrique du capteur.
- Amplification du signal de sortie.
- Filtrage, correction, traitement du signal. [28]

### **II.2.3 Principe de fonctionnement**

Le principe d'un capteur chimique repose sur le système de reconnaissance moléculaire et en général basé sur une interaction chimique ou une réaction spécifique entre l'espèce à détecter et la couche sensible. Cette dernière est ensuite traduite par l'intermédiaire d'un transducteur en un signal physique mesurable proportionnel à la concentration des espèces à détecter.

### **II.2.4 Élaboration d'un capteur chimique**

L'élaboration d'un capteur chimique se fait en plusieurs étapes .

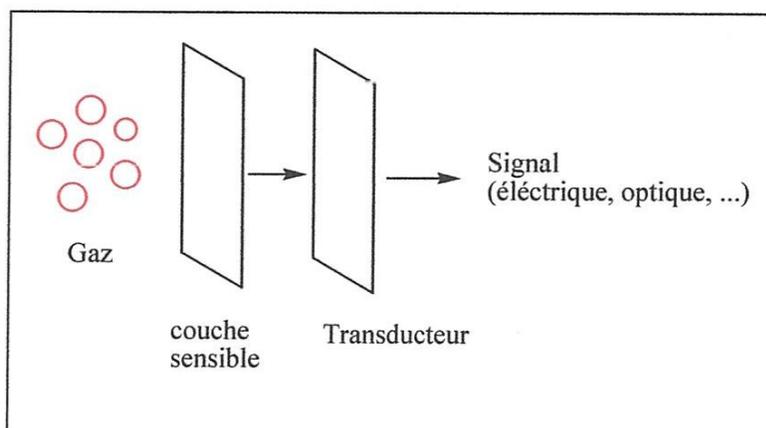
- Choix du matériau sensible en fonction de ses propriétés chimiques et physiques ainsi que du gaz à détecter,
- Dépôt du matériau sur un substrat sous forme de film ou pastille et caractérisation de ce dépôt,
- Mise en œuvre de tests de détection pour évaluer les performances en termes de sensibilité, de sélectivité, de réversibilité et de robustesse (ou de stabilité dans le temps),
- Miniaturisation et industrialisation. [30]

### **II.2.5 Classification des capteurs chimiques**

Il existe plusieurs familles des capteurs chimiques qui se distinguent par le type de la couche sensible (capteurs de gaz, capteurs ionique sélectif, capteurs à membrane polymérique ions-sélectives) [28] et par le principe de transduction (potentiométrique, ampérométrique ou impédancemétrique).

### II.3 Capteurs de gaz

D'une manière générale les capteurs de gaz sont des dispositifs composés d'un élément sensible, susceptible de pouvoir réagir avec certains gaz présents dans l'atmosphère environnante. Cette réaction peut s'accompagner d'une modification des propriétés physico chimiques de la couche sensible, qui, par un procédé de transduction, génère un signal électrique, optique, mécanique ou thermique (Figure II.2) qui permet de déterminer la concentration de certains gaz en présence.



**Figure II.2 :** Principe d'un capteur de gaz. [28]

#### II.3.1 Classification des capteurs de gaz

Les capteurs de gaz peuvent être classés selon : le mode de fonctionnement, les matériaux utilisés, les mécanismes de détection et les technologies de production.

Le tableau II.1 donne une idée générale de l'ensemble des capteurs qui peuvent être utilisés dans le domaine de la détection gazeuse, classés en fonction du mécanisme de transduction. [28]

Tableau II.1 : différents types de capteurs de gaz. [28]

Type de transduction	Propriétés détectées
Thermique	Température, chaleur, etc
Optique	Intensité de lumière, longueur d'onde, polarisation, etc.
Mécanique	Longueur, force, pression, écoulement, etc.
Electrique	Charge, courant, tension, résistance, inductance, etc.

### II.3.2 Les critères de performance d'un capteur de gaz

Plusieurs critères sont utilisés pour rendre compte des performances d'un capteur :

- ✦ **La sensibilité:** lien entre les variations de signal du capteur et la concentration en espèce cible,
- ✦ **La limite de sensibilité:** concentration minimale détectable en espèce cible,
- ✦ **La sélectivité:** aptitude à détecter l'espèce cible à l'exclusion de toute autre,
- ✦ **Les interférents:** espèces autres conduisant à une réponse indésirable du capteur,
- ✦ **Le temps de réponse:** temps requis pour atteindre 90 % de la réponse en régime après mise en contact avec le gaz à détecter,
- ✦ **Le temps de récupération:** temps requis pour revenir à la valeur de base du signal après évacuation de l'espèce,
- ✦ **La durée de vie:** période pendant laquelle les caractéristiques du capteur permettent son utilisation avec un degré de précision suffisant (dépend de l'exigence de l'application),
- ✦ **La dérive:** évolution de la ligne de base du capteur en l'absence de l'espèce cible,
- ✦ **La consommation:** puissance absorbée par le capteur en fonctionnement,
- ✦ **Stabilité:** Conditionne tout le traitement de l'information possible en aval du capteur. Le signal ne doit pas dériver dans le temps afin que le traitement de l'information soit correct,
- ✦ **Réversibilité:** caractérise le retour à l'état initial de la réponse après disparition du gaz détecté. [31]

Il est important de savoir que la mise au point d'un capteur passe d'abord par le choix du matériau le constituant et sa réponse vis-à-vis de l'environnement en contact. Dans le paragraphe suivant, nous allons nous intéresser aux matériaux proposés pour détecter le gaz

NH<sub>3</sub> ainsi qu'aux phénomènes physico-chimiques à la base des mécanismes de détection.

#### II.4 Capteur et polymère conducteurs

Les capteurs polymères sont de véritables « nez artificiels » capables de détecter ou de doser des molécules de TNT, des ions métalliques néfastes, des sucres dans le sang, des protéines etc. Ces capteurs peuvent ainsi être exploités pour détecter des molécules « dangereuses » pour l'homme dans des domaines aussi variés que la sécurité alimentaire ou l'environnement. Ils offrent également des sensibilités accrues permettant l'identification rapide et non-ambiguë de substances chimiques présentes en très faible quantité dans le milieu, par exemple des vapeurs d'explosifs dans le cadre de la lutte contre les mines anti-personnelles.

Les capteurs basés sur les polymères conjugués peuvent être classés en deux catégories selon le type de mesures mises en jeu lors de cette étape de transduction.

##### II.4.1 Transduction par voie optique

Dans ce cas, les polymères conjugués se présentent comme des candidats potentiels intéressants en raison de leurs caractéristiques optiques (coefficients d'absorption élevés pour la lumière visible) et de leurs propriétés de luminescence (rendements quantiques de photoluminescence importants en l'absence – ou en présence – des molécules à doser).

Le principe de fonctionnement du capteur est basé sur la formation sélective de complexes polymère-molécule et les modifications du spectre de photoluminescence qui en résultent; le signal de luminescence peut voir son intensité réduite ou exaltée (systèmes on-off) ou se produire à une longueur d'onde différente (sonde ratiométrique) en présence d'analytes.

##### II.4.2 Transduction par voie électrique

Cette méthode exploite les modifications des propriétés de transport de charge au sein de polymères conjugués neutres ou dopés en présence de l'analyte. La présence de petites molécules est en effet susceptible d'affecter la mobilité (et éventuellement le nombre) des porteurs de charge dans la matrice active polymère. Une mesure, soit du courant électrique en fonction de la tension appliquée à un dispositif de type transistor dans le cas de matériaux

polymères semi-conducteurs, soit de la conductivité électrique dans un dispositif électrique incorporant une couche d'un polymère dopé chimiquement, permet ainsi de détecter la présence éventuelle du composé à détecter.

En vue de bien comprendre les mécanismes des capteurs polymères et l'intérêt lié à l'utilisation comme élément actif de matériaux polymères conjugués, il est utile de présenter dans un contexte historique les éléments caractéristiques de leur structure électronique et de leur réponse optique. Nous étudierons ensuite le principe de fonctionnement de quelques dispositifs de détection de molécules chimiques ( $\text{NH}_3$ ) basés sur les polymères conjugués.

### **II.5 Exemple de capteurs de gaz à base de polymères conducteurs**

L'ammoniac est un des composés chimiques les plus produits dans l'industrie dont la majeure partie de sa production, 82%, est employée pour la confection des engrais. Il est aussi employé comme gaz réfrigérant et sert d'élément de base à la production d'autres composés tels que l'acide nitrique, l'urée.

La législation sur le contrôle de la qualité de l'aire impose une valeur moyenne d'exposition limitée. Pour travailler cette valeur, des mesures doivent être effectuées en continu ce qui nécessite un dispositif présent en permanence sur site. Ce rôle est rempli par des capteurs chimiques.

#### **II.5.1 capteurs chimique base de Polyaniline**

L'adsorption et la désorption des espèces volatiles provoquent un changement mesurable de la résistance des polymères conducteurs intrinsèques (PCI) tels que le Polypyrrole, le Polythiophène et la Polyaniline. Cette propriété a été utilisée pour développer des capteurs de gaz à base de PCI qui présentent de nombreux avantages.

En premier lieu ils sont facilement synthétisés par polymérisation chimique ou électrochimique du monomère et ils fonctionnent à température ambiante. Parmi tous les polymères conducteurs, la Polyaniline a récemment acquis une importance particulière en raison de son mécanisme de conduction unique et sa stabilité environnementale.

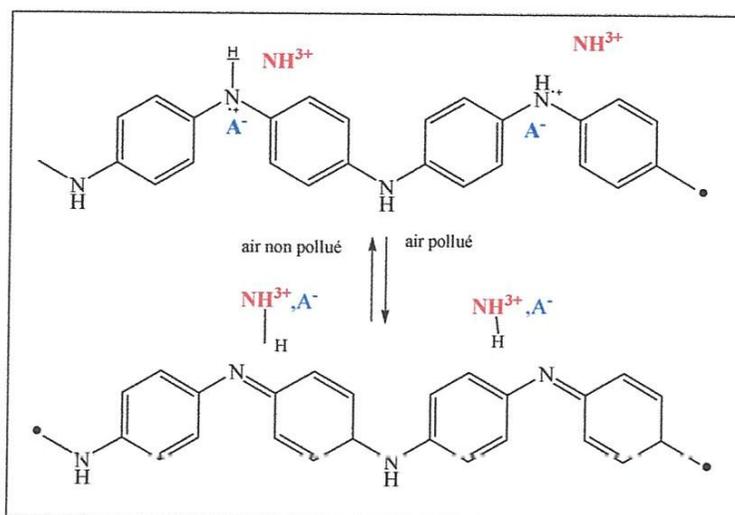
Ces dernières années, une attention particulière a été portée sur l'utilisation de composites conducteurs à base de PANI comme matériau de fabrication des capteurs. Lorsque ces films composites sont soumis à des gaz donneurs d'électrons comme l'ammoniac, une augmentation de la valeur de la résistance électrique se produit alors qu'il y a une diminution de la résistance avec des gaz tels que l'acide chlorhydrique (HCl).

➤ **Principe de fonctionnement des capteurs à base de Polyaniline**

En présence de gaz, la PANI montre des variations importantes de la résistance, ce phénomène est bien expliqué par de nombreux travaux portant sur le sujet.

En tenant l'exemple de l'ammoniac utilisé comme gaz à détecter, l'orsque se dernier est présent dans l'atmosphère, il arrache un proton à la PANI, pour former l'ion ammonium  $\text{NH}_4^+$  qui est énergétiquement plus stable. Cette réaction correspond à la déprotonation de la PANI et donne un polymère isolant. La réaction de déprotonation augmente la résistance de la PANI.

En l'absence d'ammoniac, la réaction (Figure II.3) est déplacée dans le sens 2. L'ammonium,  $\text{NH}_4^+$ , est décomposé en  $\text{NH}_3$ , qui se volatilise, et en un proton qui réagit avec la PANI. Ce processus permet de restaurer le taux de dopage initial et rend la PANI conductrice, abaissant la résistance de la couche active. Ce phénomène conduit donc à une réduction du nombre de porteurs de charges disponibles pour la conductivité. Ceci explique ainsi l'utilisation de la polyaniline dans les capteurs électriques pour la détection d'ammoniac. Le bilan de la réaction entre la PANI et l'ammoniac est présenté sur la Figure II.3



**Figure II.3 :** Schéma de la réaction réversible entre la PANI et l'ammoniac. [15]

#### ➤ La sensibilité envers $\text{NH}_3$

Les variations d'absorbance à la longueur d'onde choisie permettent de déterminer la sensibilité de la couche sensible vis-à-vis du gaz à détecter, dans le cas présent l'ammoniac. Les études de la réponse optique d'une couche de polyaniline exposée à  $\text{NH}_3$  ont été faites pour des domaines de concentrations très variés allant de 4 à 18000 ppm. Les couches de polyaniline montrent une bonne sensibilité d'un point de vue optique envers  $\text{NH}_3$ .

L'absorbance de cette couche sensible diminue lorsque le taux d'humidité augmente alors qu'elle augmente lors d'une exposition à l'ammoniac. Une variation de 30 à 70% RH entraîne une faible réponse de la part de la couche de polyaniline alors qu'entre 10 et 90% RH, la réponse obtenue est du même ordre de grandeur, mais nettement plus rapide, que celle de cette même couche exposée à 6 ppm de  $\text{NH}_3$  à 50% RH. L'absorption de molécules d' $\text{H}_2\text{O}$  semble modifier certaines propriétés optiques de la couche sensible.

#### ➤ Les temps de réponse et de régénération

Les temps de réponse de la couche sensible varient d'une étude à l'autre de quelques secondes à plus d'une heure. La plupart des études montrent le caractère réversible de la détection de  $\text{NH}_3$  par la polyaniline. En effet, la régénération des couches sous  $\text{N}_2$  est souvent totale ou presque pour les concentrations d'ammoniac étudiées (4-18000 ppm).

Cependant certains capteurs optiques réalisés à base de polyaniline chimique montre une régénération de la couche sensible qui n'est pas totale. Une partie des molécules  $\text{NH}_3$  chimisorbées ne peut être volatilisée par  $\text{N}_2$ . Afin d'améliorer la régénération, une méthode thermique par chauffage ( $104 - 107 \text{ }^\circ\text{C}$ ) a été proposée, les ions ammonium et les molécules d'acide HA se décomposent sous l'effet de la chaleur et libèrent des protons capables de redoper la PANI.

Une autre méthode (méthode chimique) a aussi été proposée, elle consiste à immerger le film polymère dans une solution diluée d'acide chlorhydrique ou encore de l'exposer à des vapeurs d'acide chlorhydrique. [2]

*Chapitre III*  
**Partie expérimentale**

genetic epidemiology

### III.1 Objectif

L'objectif de ce travail est de synthétiser des matériaux ayant de bonnes propriétés électriques avec un minimum d'étapes, des conditions douces pour l'environnement et avec un procédé moins coûteux. Caractériser ces produits et les appliquer à la détection des gaz.

### III.2 Techniques et appareillages

#### III.2.1 synthèse

##### III.2.1.1 Montage de distillation

Le montage de la distillation que nous avons utilisé est représenté dans la figure III.1

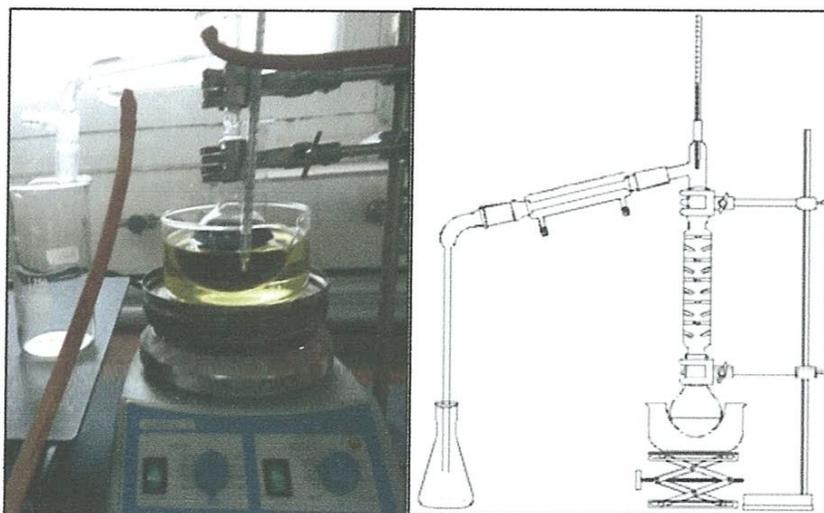


Figure III.1 : Montage de distillation.

##### III.2.1.2 Montage de synthèse

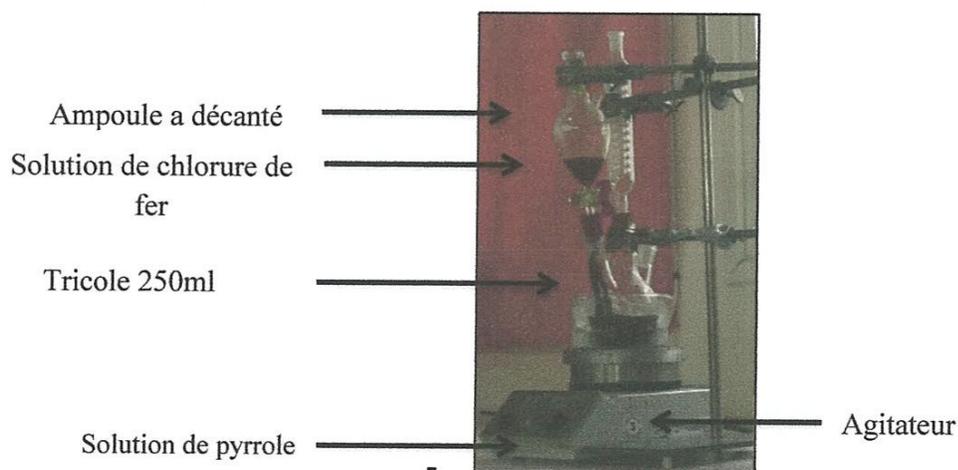


Figure III.2: Montage de synthèse du polypyrrole.

### III.2.1.3 Filtration sous vide

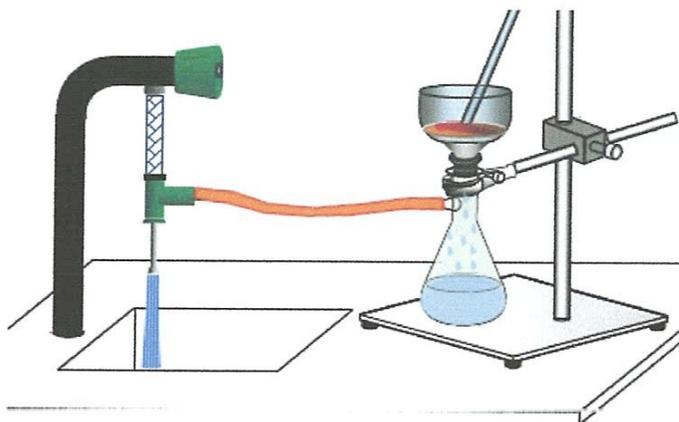
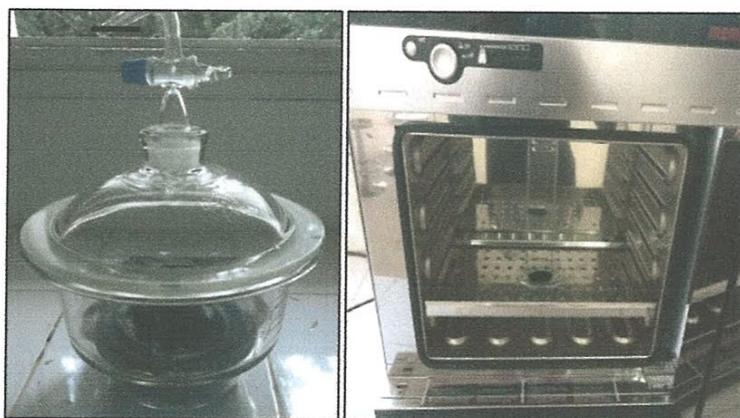


Figure III.3 : Montage de filtration

Avant de fermer le robinet de la trompe à eau, il faut "casser le vide" en faisant entrer de l'air à un endroit quelconque du montage

### III.2.1.4 Montage de séchage

Une illustration du dispositif de séchage utilisé pour le séchage des échantillon est donné par la figure :



(a)

(b)

Figure III.4: dispositifs de séchage.

(a) Dessiccateur ; (b) etuve.

### III.2.2 Caractérisation

#### III.2.2.1 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique non destructive basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse structurale du matériau.

Un spectre infrarouge (IR) représente les variations de la transmittance ou de l'absorbance (T ou A en fonction du nombre d'onde (en  $\text{cm}^{-1}$ )). Le logiciel de pilotage de ce spectromètre (Perkin Elmer) permet d'obtenir le spectre du matériau. Un traitement de ligne de base peut être effectué en plus d'autres analyses et traitement des résultats.



**Figure III.5 :** spectromètre (Perkin Elmer) avec le système de pilotage.

#### III.2.2.2 Point de fusion

On a utilisé un banc Koffler mais ce dernier ne peut détecter que les températures de fusion n'excédant pas  $260^{\circ}\text{C}$ , c'est pour cela on a utilisé un thermomètre à faisceau laser de type « sentry ST 360 » qui détecte une température jusqu'à  $320^{\circ}\text{C}$  sans contacte directe.

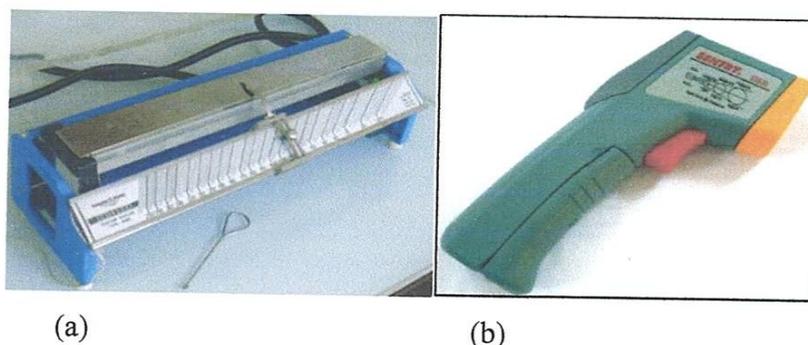


Figure III.6: Banc Koffler (a), thermomètre "Sentry ST 360" (b)

Il suffit de viser le faisceau laser sur une quantité du polymère chauffé puis appuyer sur la gâchette, la température sera affichée dans la zone de lecture. (Figure III.7.b)

### III.2.3 Préparation des pastilles

Pour les tests de détection de gaz on a besoin d'un film du polymère conducteur, mais suite à l'insolubilité et l'infusibilité des polymères synthétisés, et puisqu'on a obtenu des polymères sous forme de poudres, on a été obligé à préparer des pastilles par compression de la poudre.



Figure III.7 : Dispositif de préparation des pastilles.

#### III.2.3.1 Mesure de l'épaisseur des pastilles par Micromètre électronique

Les mesures des épaisseurs des pastilles obtenues ont été effectuées à l'aide d'un micromètre électronique. Ce dernier a la possibilité d'afficher des mesures de l'ordre de 0,001mm.



Figure III.8 : Micromètre électronique.

### III.2.3.2 Détermination de la conductivité

- **Teste de conduction**

Pour cela on a réalisé un montage qui consiste à lier l'échantillon préparé sous forme de pastille à un générateur de courant, ensuite faire le test à l'aide d'une diode (Voir le montage).



Figure III.9: Montage de conduction

- **Caractérisation électrique par la méthode des 4 pointes**

La méthode de mesure de la conductivité électrique étant la méthode des quatre pointes (figure III.10). Quatre pointes alignées et distantes du même espacement, sont appliquées par simple pression sur l'échantillon à analyser. Un courant  $I$  (A) est injecté par les pointes externes 1 et 4 à l'aide d'une source de courant, crée ainsi une variation de potentiel. Une tension  $V$  (v) peut donc être mesurée entre les deux pointes internes 2 et 3 reliées à un voltmètre. La conductivité  $\sigma$  de l'échantillon est calculée en utilisant la relation suivante :

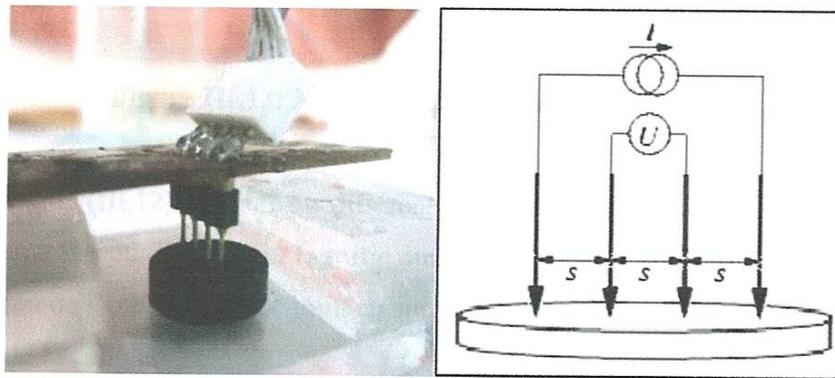
$$\sigma = \frac{1}{C.e.V}$$

Où  $e$  : l'épaisseur de la pastille (en cm),

$C$  : paramètre dépendant de la géométrie de l'échantillon et de l'espacement  $s$  du point de mesure. Le tableau ci-dessous prévoit la valeur de  $C$  pour un échantillon circulaire de diamètre  $d$ , en fonction de la valeur du rapport ( $d/s$ ).

**Tableau III.1** : valeurs du paramètre  $C$

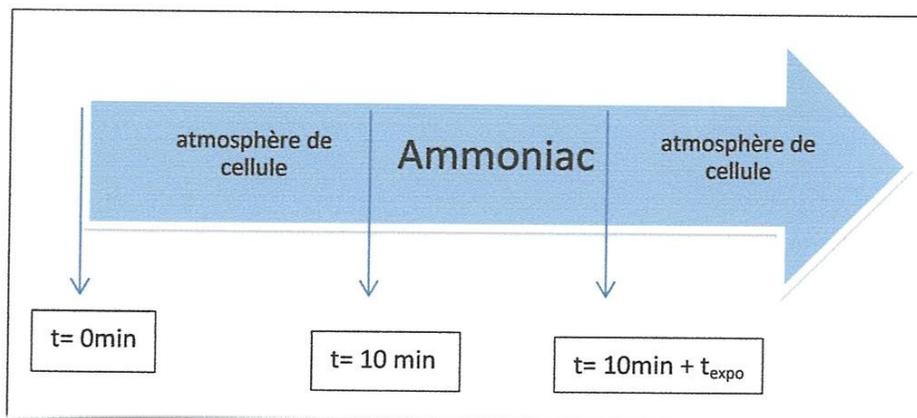
$d/S$	$C$
3,0	2,2662
4,0	2,9289
5,0	3,3625
7,5	3,9273
10,0	4,1716
15,0	4,36446
20,0	4,4364
$\infty$	4,5324



**Figure III.10:** Montage de la technique des quatre pointes utilisé pour mesurer la conductivité électrique des échantillons.

### III.2.4 Mesure de la résistance du matériau: montage 3

Afin de déterminer la résistance de notre échantillon, on a utilisé une cellule en verre contenant un montage de mesure de résistance lié à un multimètre (figure III.11).



**Figure III.13:** Protocole des essais en ammoniac pour une exposition.

### III.2.5.1 Détection de l'ammoniac

Pour démontrer la faisabilité des capteurs d'ammoniac à base de polymères conducteurs synthétisés, la proportionnalité de la réponse du matériau à la teneur en ammoniac dans l'atmosphère doit être vérifiée.

Les capteurs ont une résistance stable à une température donnée ( $R_0$  à  $25^\circ\text{C}$ ). En présence d'ammoniac, cette résistance varie tant que le capteur détecte le polluant dans l'atmosphère et devient constante à une certaine concentration pour cela on va vérifier. (Tableau IV.5).

### III.2.5.2 détection d'autres vapeurs

Pour cela le système contenant l'échantillon est exposé aux différents vapeurs volatils à l'aide d'une seringue pendant 1heure 20 min. Les vapeurs utilisés sont ; l'acétone, le méthanol, l'HCl et l'humidité respectivement.

### IV.1 Introduction

Ce chapitre regroupe l'ensemble des résultats obtenus. En premier lieu nous allons exposer les résultats de synthèse ainsi que sa caractérisation ensuite passer aux détections des gaz.

### IV.2 les produits utilisés

—Tableau IV.1—

Liste des produits chimiques

Produit	Caractéristiques				
	Formule	Densité	M (g/mol)	Pureté %	fournisseur
Aniline	$C_6H_5NH_2$	1,02	93,13	99	Sigma-Alorich
Acide formique	HCOOH	1,22	46,03	98	Riedel-dehaën
Chlorure de sodium	NaCl	2,16	58,44	99	Merck
Persulfate d'ammonium	$(NH_4)_2S_2O_8$	1,98	228,18		Merck
Pyrrole	$C_4H_5N$	0,96	67,09	96	Flucka
Chlorure de fer	$FeCl_3$	-	270,30	98	Fluka
Acide chlorhydrique	HCl	1,19	36,5	37	Riedel-dehaën
Hydroxyde d'ammonium	$NH_4OH$	0,91	35,05	25	Panreac
Acétone	$C_3H_6O$	0,79	32,04	99	Riedel-dehaën
Méthanol	$CH_3OH$	0,79	58,08	99,8	Normapure

### IV.3 Synthèse des polymères conducteurs

#### IV.3.1. Synthèse de la polyaniline

Dans la partie expérimentale nous avons préparé la polyaniline par oxydation chimique de l'aniline par le persulfate d'ammonium  $((NH_4)_2S_2O_8)$  selon la réaction suivante :

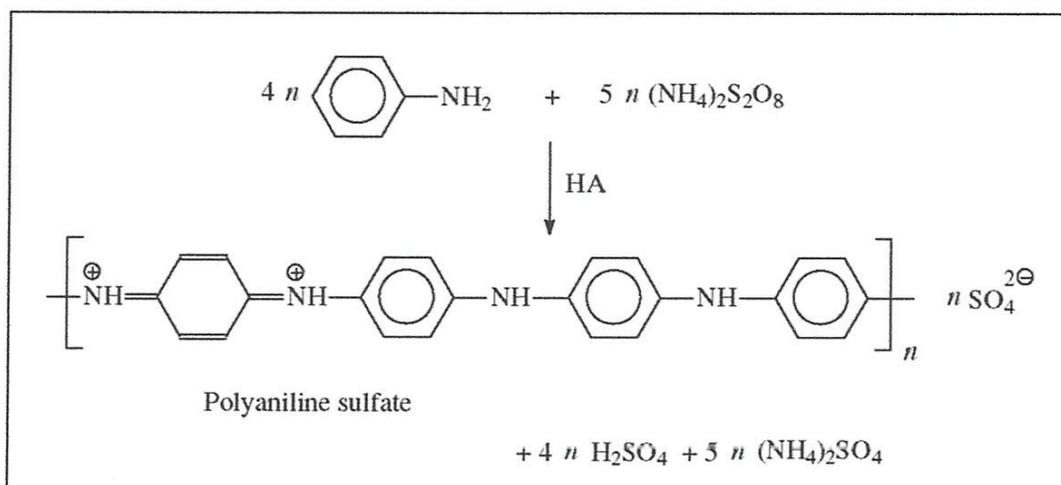


Figure IV.1 : réaction de synthèse de la polyaniline

#### ✦ Synthèse de PANI sel : échantillon (01)

##### Mode opératoire

- Dans un ballon de 250 ml, on introduit 17,3 ml d'eau, 4,7 ml d'acide formique, 6 g de chlorure de sodium et 0,1 ml d'aniline.
- Dans un flacon, on solubilise 0,2 g de persulfate d'ammonium dans 3 ml d'eau.
- Le ballon et le flacon sont refroidis dans un bain de glace pendant 10 min.
- On verse la solution de persulfate d'ammonium dans le ballon sous agitation.
- Après 5 minutes, le mélange passe de l'incolore au bleu clair puis à une solution colloïdale d'un précipité vert foncé.
- La polymérisation a eu lieu pendant 0,5h à la température de 4-6°C.
- A la fin de la polymérisation, la suspension est filtrée sur un papier filtre et la poudre de polyaniline est lavée avec une solution d'acide formique, pour éliminer les sels.[34]

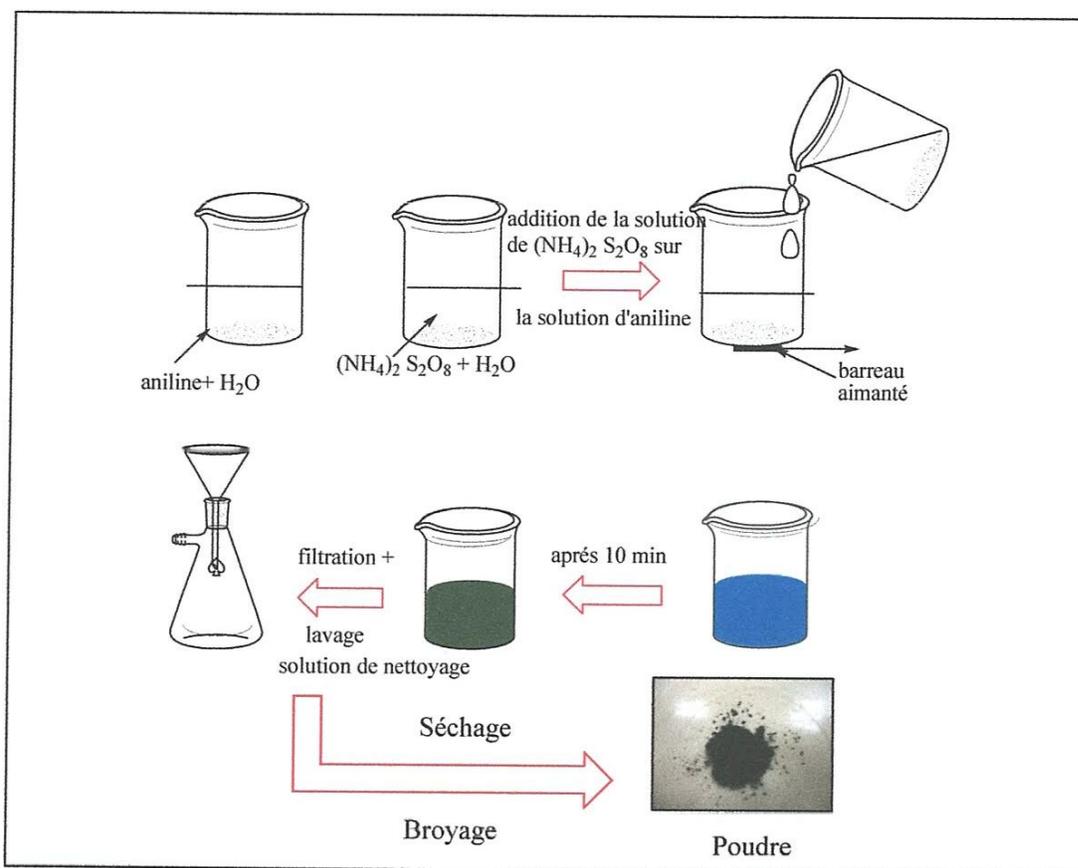


Figure IV.2 : les étapes suivies pour la préparation de la PANI sous forme d'une poudre.

#### ✚ Synthèse de PANI sel : Echantillon (02)

Cette synthèse se fait à partir du monomère aniline et d'une solution oxydante de persulfate d'ammonium avec un rapport oxydant/aniline égale à 0,25 selon les étapes suivantes :

- On dissout 18,6 g d'aniline dans 200 ml d'HCl (1M) sous agitation à basse température maintenue entre 0°C et 5°C.
- Parallèlement, on prépare une solution oxydante contenant (11,4 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) dissout dans 200 ml HCl (1M).
- On ajoute goutte à goutte la solution oxydante. L'agitation est maintenue pendant 2 heures.
- Le mélange se colore après 3 à 5 minutes et passe de l'incolore au bleu jusqu'à la formation d'une solution colloïdale vert foncé.

- Le précipité obtenu est par la suite filtré, séché puis broyé en fine poudre qui est gardée dans des fioles hermétiques, disposées dans un endroit frais et sec, avant d'être utilisé dans les essais de caractérisations.[7]

#### ✚ Synthèse de PANI base Echantillon (03)

La PANI émeraldine base est obtenue à partir du traitement d'une quantité de la PANI émeraldine sel (forme conductrice de l'échantillon 4), avec un excès d'une solution basique d'hydroxyde d'ammonium (NH<sub>4</sub>OH) 0.2M, sous agitation magnétique durant 72 heures.

- La couleur de la PANI vire très rapidement du vert au bleu foncé.
- L'émeraldine base obtenue est par la suite lavée à l'eau distillée, filtrée, broyée puis mise dans des fioles hermétiques, disposées dans un endroit frais et sec avant d'être caractérisée par spectroscopie IR et mesure de conductivité électrique.

#### IV.3.2 Synthèse du polypyrrole (Echantillon 04)

Le polypyrrole est synthétisé par voie chimique en raison des avantages que présente le procédé de synthèse chimique par rapport au procédé électrochimique à savoir :

1. La facilité de synthèse.
2. L'obtention des masses moléculaire élevées.
3. Procédé moins couteux est plus simple.

Le pyrrole a été oxydé par un sel de métal de transition qui est le chlorure de fer selon la réaction de polymérisation suivante :

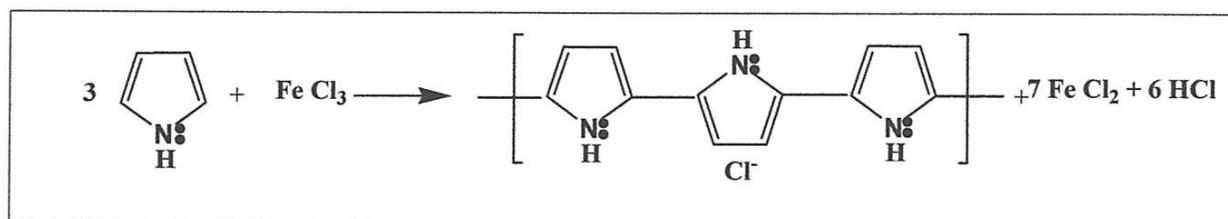


Figure IV.3: réaction de polymérisation du polypyrrole.

#### A- Distillation du polypyrrole

Le monomère disponible dans le commerce n'est pur qu'à 99% donc il doit être préalablement distillé comme suit :

- On introduit 100 ml du pyrrole a distillé (de couleur marron) dans un ballon de 250 ml, muni d'une colonne de vigreux et d'un réfrigérant.
- Le chauffage est réalisé à l'aide d'un bain d'huile tout en gardant la température à 168°C affichée par le thermomètre.
- Le montage de la distillation que nous avons utilisé est représenté dans la figure III.1
- Après la distillation, le pyrrole obtenu se présente comme un liquide jaune.

### B- Synthèse de polypyrrole

- Dans un tricol de 250 ml, on introduit 75ml d'eau distillée comme milieu de synthèse avec 1,5ml de pyrrole distillé.
- Au milieu réactionnel obtenu, on ajoute, sous agitation à 0°C en utilisant un bain de glace pendant 45min, une solution contenant 14,8g de chlorure ferrique dissous dans 25ml d'eau distillée modérée pendant deux heures.
- À la fin de réaction, le polymère obtenu est sous forme d'un précipité noir; séparé de la solution par filtration, suivie d'une série de lavage pour la purification.
- L'étape de synthèse suivie dure deux heures.

### C- Récupération du polypyrrole

Cette étape comprend la filtration, une série de lavage et le séchage du polypyrrole :

1. Filtration (figure III.3)
2. Le lavage

Nous appliquant une série de trois lavages au filtre Buchner en vue de purifier le ppy :

- Trois lavages avec 40 ml d'eau distillée,
- Trois lavage avec un mélange 50% eau 20ml et 50% éthanol 20ml,
- Trois lavages avec 20 ml d'éthanol.

Cette série de lavage est importante car elle doit permettre d'une part l'évacuation de fer en excès grâce à l'eau, et d'autre part l'évacuation de l'eau restante grâce à l'éthanol.

Un excès de fer provoquerait une surestimation dans la mesure de la conductivité et la présence d'eau dans le polypyrrole induirait une surestimation du rendement de la synthèse.

3. **Le séchage :** (voir la figure III.4. (a))

## IV.4 Caractérisation des échantillons synthétisés

### IV.4.1 Aspect

Les polymères obtenus lors de la synthèse sont sous la forme d'une poudre dont la couleur varie selon le degré d'oxydation. Elle est verte pour la PANI sel, bleu pour la PANI base, et noir pour le polypyrrole.



Figure IV.4: échantillons préparés (Pastille).

### IV.4.2 Solubilité et point de fusion

Vu de son infusibilité, on n'a pas pu déterminer le point de fusion et on a déduit que ce dernier est supérieure à  $324^{\circ}\text{C}$  pour la polyaniline sel et l'éméraldine base et supérieure à  $101^{\circ}\text{C}$  pour le polypyrrole et la PANI. (Voir tableau IV.1)

Tableau IV.1 : résultats de solubilité et point de fusion obtenus

Polymère	Point de fusion ( $^{\circ}\text{C}$ )	solubilité
Polymère	Point de fusion	solubilité
PANI	> 101	/
PANI sel	>324	/
PANI base	>324	DMF
PPY	> 101	/

## IV.4.3 Spectroscopie infrarouge

## ➤ La Polyaniline

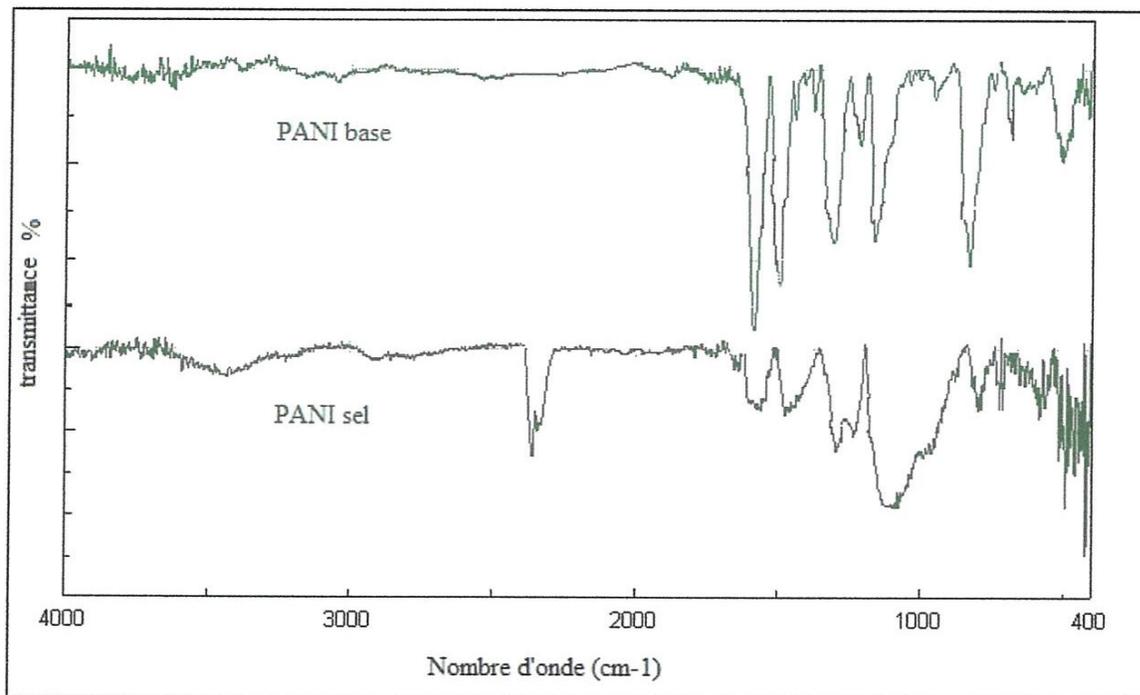


Figure IV.5: Spectroscopie IR de la polyaniline (EB/ES)

Tableau IV.2: Spectre infrarouge de la polyaniline ES-EB

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )		Attribution
PANI ES	PANI EB	
1096	1164	déformation hors plan des liaisons C-H d'un cycle aromatique monosubstitué.
1297	1308	Elongation de liaison des C-N de l'amine du cycle aromatique
1475	1496	déformation de liaison C-C du cycle benzoid en dehors du plan
1561	1561	Elongation des liaisons C=C du cycle quinoid
870	900	déformation de la liaison N-H de l'amine primaire du cycle aromatique

Par comparaison des deux spectres infrarouge correspondant à la polyaniline base et sel respectivement on remarque l'existence d'une large bande d'absorption a nombre d'onde supérieur à  $2000\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de PANI sel et est disparu a après déprotonation.

Cette dernière est interprétée comme étant une vibration d'élongation dans la structure de polaron.

On remarque aussi que l'intensité des bandes de la PANI sel a diminuée.

### ➤ Polypyrrole

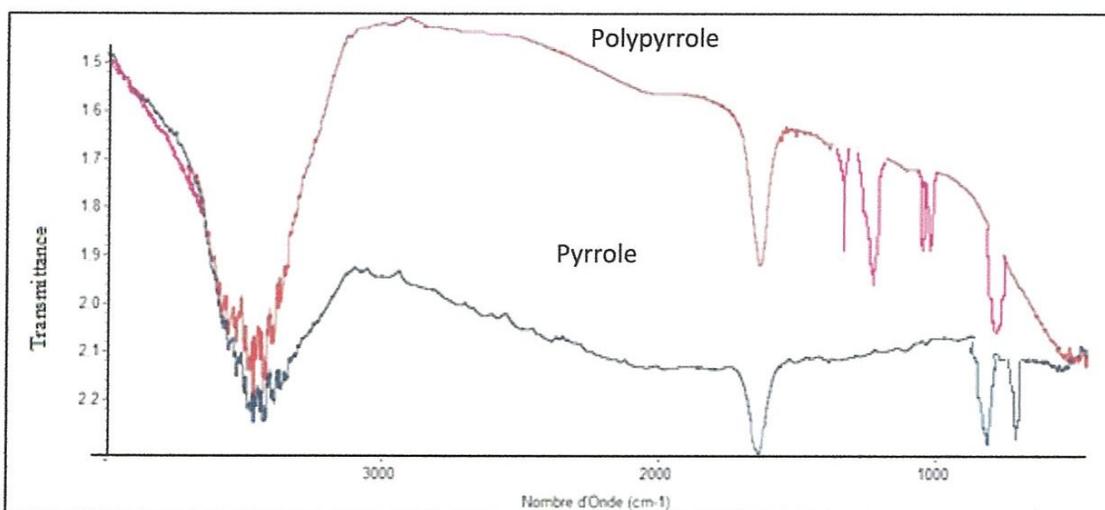


Figure IV.6 : Spectre infrarouge du polypyrrole.

Tableau IV.3: spectre infrarouge du polypyrrole

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution
925	déformation de liaison N-H du cycle benzoid en dehors du plan
1320	Elongation de liaison des C-N de l'amine du cycle aromatique
1600 1500	Elongation des liaisons C=C du cycle quinoid

Par comparaison des deux spectres infrarouge correspondant à la polyaniline base et sel respectivement on remarque l'existence d'une large bande d'absorption a nombre d'onde

supérieur à  $2000\text{cm}^{-1}$  dans le spectre de PANI sel et est disparu après déprotonation. Cette dernière est interprétée comme étant une vibration d'élongation dans la structure de polaron. On remarque aussi que l'intensité des bandes de la PANI sel a diminué.

#### IV.4.4 Conductivité

##### IV.4.4.1 Teste de conductivité

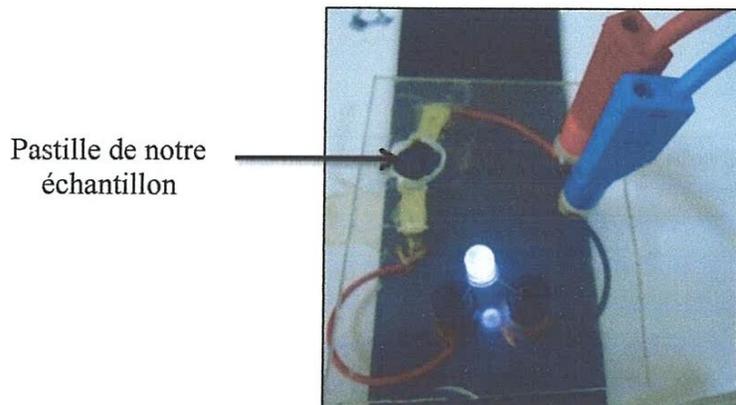


Figure IV.7: Teste de conductivité des polymères synthésés.

##### IV.4.4.2 Méthode de quatre pointes

Tableau IV.4: résultats des mesures par la méthode de quatre pointes

Echantillons synthésés	PANI sel		PANI base	polypyrrole
	Echantillon -01-	Echantillon -02-	Echantillon -03-	Echantillon -04-
r (mm)	11,987	12,05	11,97	11,798
Epaisseur (mm)	1,78	1,528	0,666	0,436
d/S	3	3	3	3
I ( $\mu\text{A}$ )	149	157	0	205
U (Volt)	0,046	0,0314	0	1,16
R ( $\Omega$ )	313	200	0	$5,7 \cdot 10^3$
$\sigma$ (S/cm)	54,03	92,70	0	4,02

- D'après les résultats du tableau : La PANI base (échantillon 03) ne présente aucune propriété conductrice.

- La conductivité de la PANI sel (échantillon 02) préparé à partir de l'acide formique est supérieure à celle de la PANI sel (échantillon (01) préparé à partir de l'HCl comme milieu de synthèse.
- Le polypyrrole présente une conductivité plus faible.

#### IV.5 Essais de détection des gaz

Dans cette partie, on étudie le comportement électrique des matériaux synthétisés (PANI sel, PANI base et PPY) en présence de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) ainsi que d'autres vapeurs chimiques tel que : l'humidité, le méthanol, HCl et l'acétone.

##### Mode opératoire

- On met les pastilles de polyaniline et du polypyrrole que nous avons préparé selon le protocole décrit précédemment dans la cellule du montage de détection des gaz (voir chapitre III),
- Les pastilles sont directement déposées sur un support isolant avec des contacts en cuivre,
- Il faut assurer un bon contact électrique afin de mesurer la résistance de la pastille de notre échantillon,
- On ferme le couvercle,
- On injecte à l'aide d'une seringue un volume bien défini du gaz étudié,
- On prend une mesure de la résistance chaque minute pendant 10 minutes,
- On attend jusqu'à ce que la valeur se stabilise,
- On prend la mesure de résistance,
- On refait la même chose, on ajoutant un autre volume à la cellule pour suivre la variation de la résistance des échantillons exposés à des concentrations contrôlées en gaz à détecter.

##### IV.5.1 Détection de l'ammoniac

Les essais avec l'ammoniac se déroulent toujours selon le protocole suivant (Figure III.13) :

- ✚ A  $t = 0s$  : Enregistrement de la résistance de l'échantillon (sans ammoniac)
- ✚ A  $t_{\text{expo}}$  on injecte un volume bien défini du gaz,

- ✚ A  $t_{\text{expo}} \geq 10$  min: suivi de la variation de la résistance,
- ✚ A  $t = t_{\text{expo}} + 10$  min : Mesure de la résistance (après stabilisation),
- ✚ A  $t \geq t_{\text{expo}} + 10$  min : suivi de la résistance mais avec variation de la concentration de l'ammoniac injecté.

#### IV.5.1.1 Amplitude de signal

Pour réaliser cette expérience, le capteur est soumis à des teneurs comprises entre 0,1 et 1,6 mol/m<sup>3</sup>. On mesure l'évolution du rapport de la résistance  $R_t$  (résistance mesurée au temps  $t$ ) et  $R_0$  (moyenne des résistances enregistrées entre 0 et 600 s) soit le paramètre  $R_t/R_0$  qui indique l'amplitude du signal après un temps d'exposition à l'ammoniac de  $(t - 600)$  s.

#### IV.5.2 Détection d'autres vapeurs

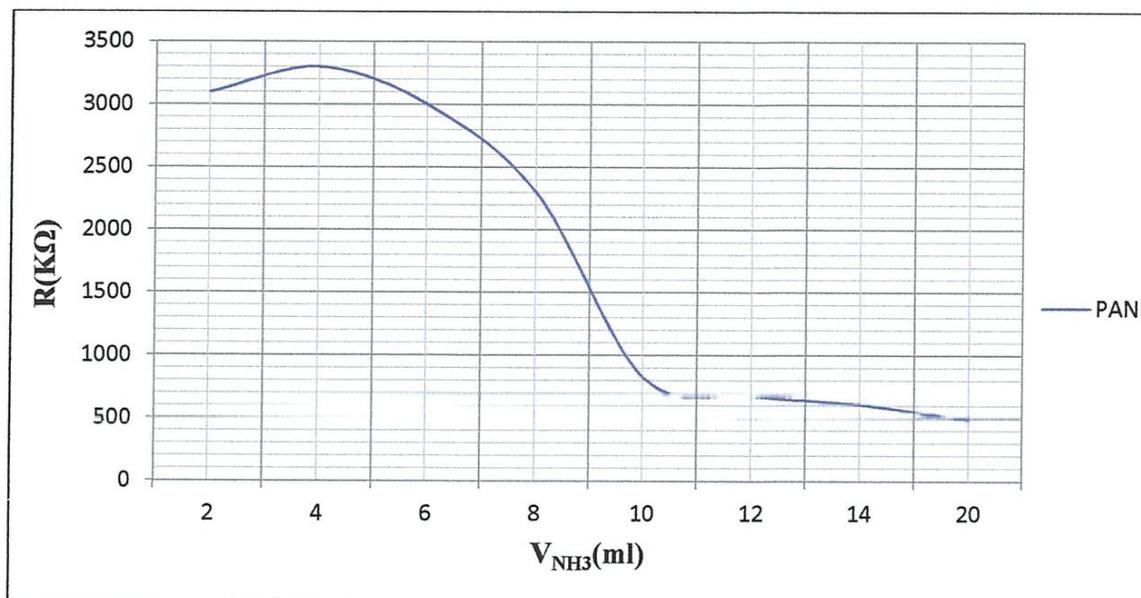
L'échantillon est exposé aux différents vapeurs volatils à l'aide d'une seringue pendant 1 heure 20 min. Les vapeurs utilisés sont ; l'acétone, le méthanol, l'HCl et l'humidité respectivement.

### IV.6 Résultats de détection des gaz par les échantillons préparés

#### IV.6.1 Détection de l'ammoniac

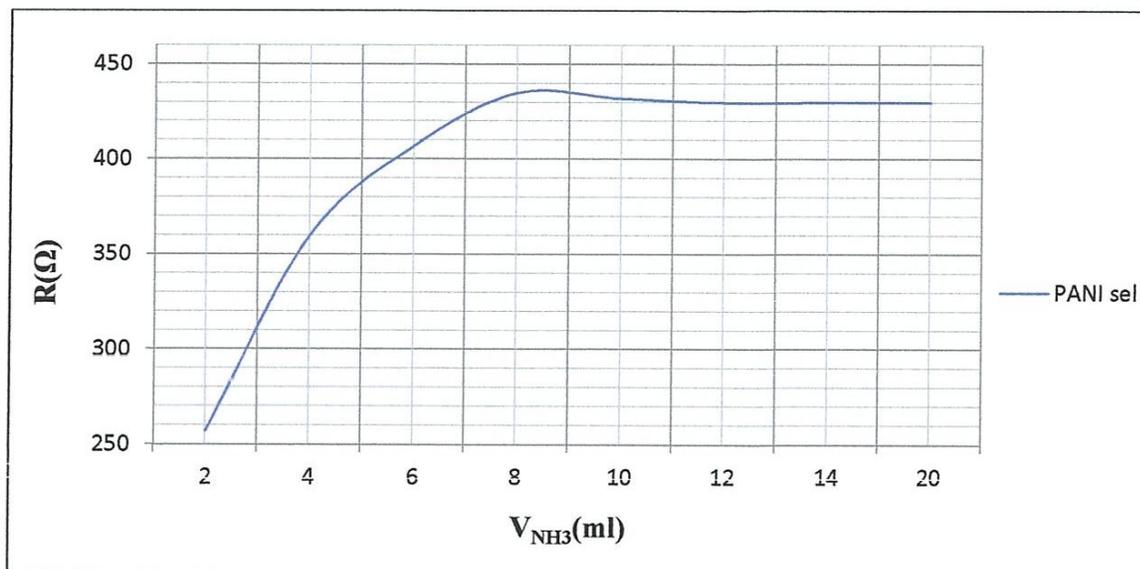
La détection des molécules de l'ammoniac par les pastilles de PANI et PPY a donné les résultats suivants :

## ✚ Détection par la PANI (échantillon 01)



**Figure IV.8:** Evolution de la résistance de l'échantillon (01) en fonction du volume de  $NH_3$  injecté.

- L'échantillon présente une valeur élevée de résistance, l'augmentation du volume injecté provoque une diminution de la résistance jusqu'à une valeur stable de (500  $K\Omega$ ).
- Il est bien connu que la résistance est inversement proportionnelle à la conductivité donc on peut dire que dans notre cas la conductivité de l'échantillon est en train d'augmenter, ceci peut s'expliquer par l'existence des sites non dopés dans la bande de conduction qui s'occupent par les molécules de gaz injecté ( $NH_3$ ) jusqu'à la saturation de ces sites où elle devient constante.

**✚ Détection par la PANI sel (échantillon 02)**

**Figure IV.9:** Evolution de la résistance de la PANI sel en fonction du volume de NH<sub>3</sub> injecté.

- La résistance de la polyaniline sel préparée en utilisant HCl comme milieu acide, est proportionnelle à la quantité d'ammoniac injecté ce qui indique qu'il y'a une sensibilité entre l'échantillon et le gaz. cette variation peut être expliquée par la réaction de déprotonation de la PANI qui engendre un polymère moins conducteur,
- La déprotonation se fait par arrachement d'un proton de PANI par NH<sub>3</sub> pour former l'ion ammonium NH<sub>4</sub><sup>+</sup> qui est énergétiquement plus stable .Cet ion reste proche du radical acide (dans notre cas le dopant A<sup>-</sup>), déjà présent. [15]

**✚ Détection par la PANI base (échantillon 03)**

La PANI base n'est pas conductrice. Elle n'est pas utilisée pour la détection de NH<sub>3</sub>.

## ✚ Détection par le Polypyrrole (échantillon 04)

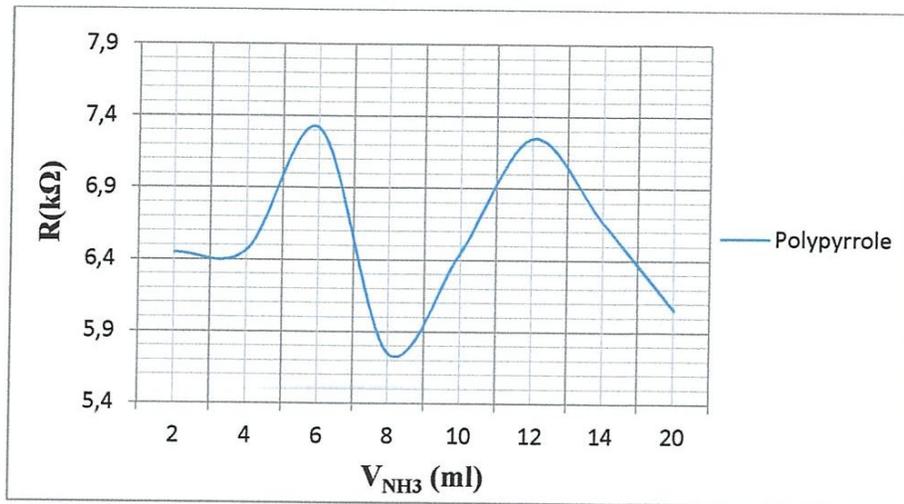


Figure IV.10: Evolution de la résistance en fonction du volume de  $NH_3$  injecté.

- L'injection de l'ammoniac dans la cellule conduit à une fluctuation de la résistance de la pastille du polypyrrole.
- Les résultats de variation de la résistance des échantillons préparés en fonction de la quantité d'ammoniac ajouté sont regroupés dans le tableau ci-dessous. Tableau IV.11: variation de la résistance des échantillons préparés en fonction de la quantité d'ammoniac ajouté.

Tableau IV.11 : variation de la résistance des échantillons préparés en fonction de la quantité d'ammoniac ajouté.

Gaz injecté	PANI brevet	PANI sel	PANI base	PPY
V(NH3)	R(KΩ)	R(Ω)	R(Ω)	R(KΩ)
0	2700	200	/	5,7
2	3100	275	/	6,45
4	3300	360	/	6,47
6	3000	407	/	7,32
8	2300	435	/	5,75
10	833	432	/	6,46
12	682	430	/	7,25
14	613	430	/	6,67
20	491	430	/	6,06

📌 Temps de réponse

Puisque les résultats de détection par le polypyrrole sont fluctuants notre étude est basée à l'étude du comportement de l'ammoniac.

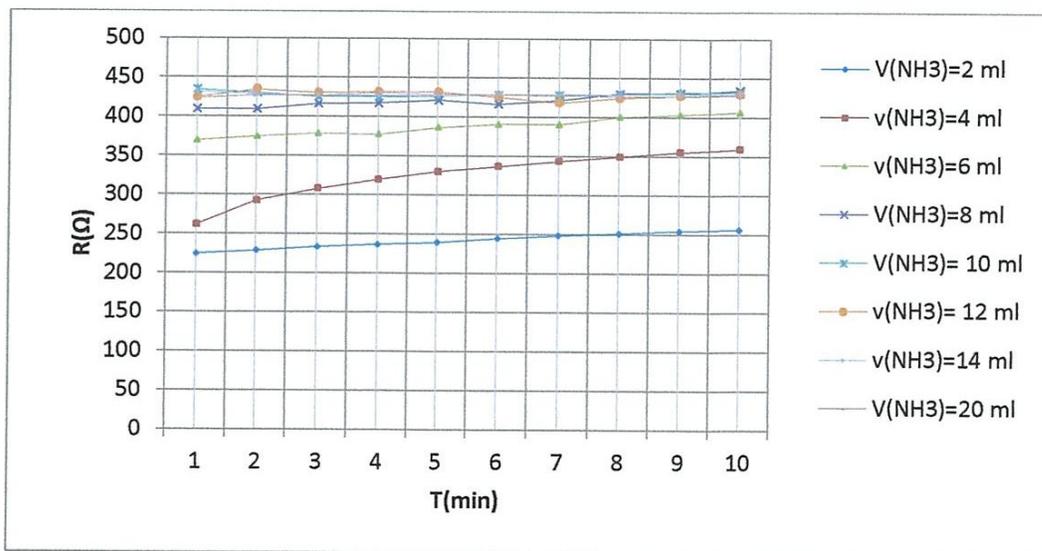


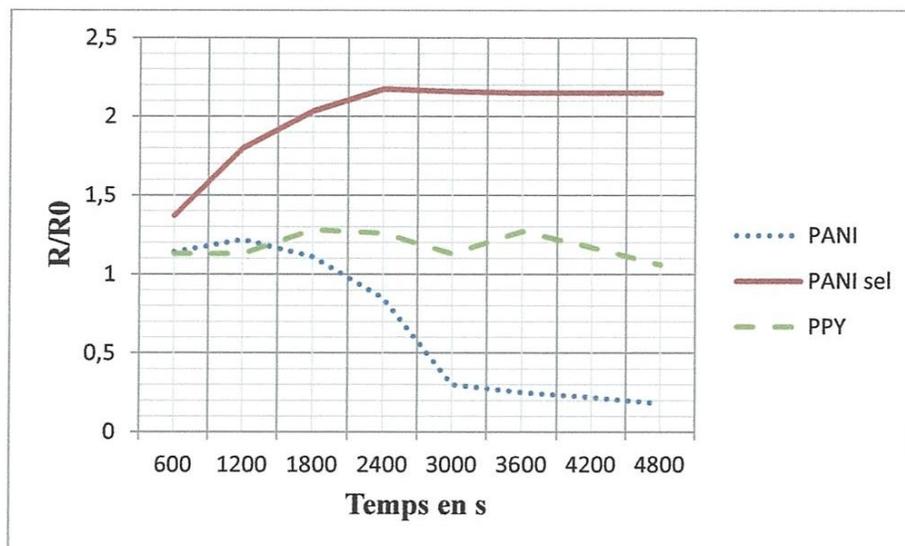
Figure IV.11: Variation de la résistance en fonction du temps pour chaque volume injecté.

L'aspect des courbes obtenues sont presque horizontales ce qui nous indique un temps de réponse très court (il nous donne la valeur de la résistance après injection directe).

#### IV.6.2 Influence du type de Polymère synthétisé sur le temps de réponse

Pour démontrer la faisabilité des capteurs d'ammoniac à base de polymère conducteurs synthétisés, la proportionnalité de la réponse du matériau à la teneur en ammoniac dans l'atmosphère doit être vérifiée.

Pour réaliser cette expérience, le capteur est soumis à des teneurs comprises entre 0,1 et 1,6 mol/m<sup>3</sup>. On mesure l'évolution du rapport de la résistance  $R_t$  (résistance mesurée au temps  $t$ ) et  $R_0$  (moyenne des résistances enregistrées entre 0 et 120 s) soit le paramètre  $R_t/R_0$  indique l'amplitude du signal après un temps d'exposition à l'ammoniac de  $(t - 600)$  s.



**Figure IV.12:** évolution de la résistance relative ( $R/R_0$ ) en fonction du temps.

- l'évolution de la figure IV.12 montre que la variation de la résistance dépend de la teneur en ammoniac et de l'échantillon utilisé.
- On remarque que l'amplitude du signal de la PANI sel est supérieure à celle du PANI et PPY
- Par conséquent, on peut dire que la PANI sel est la plus adapté pour la détection de l'ammoniac.

## IV.6.3 Détections d'autres gaz

## ✚ Détection par la PANI

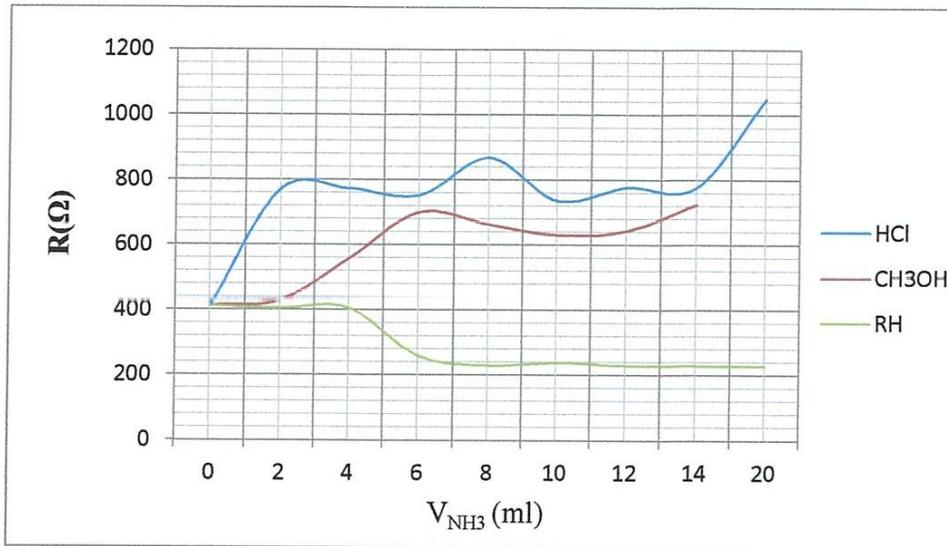


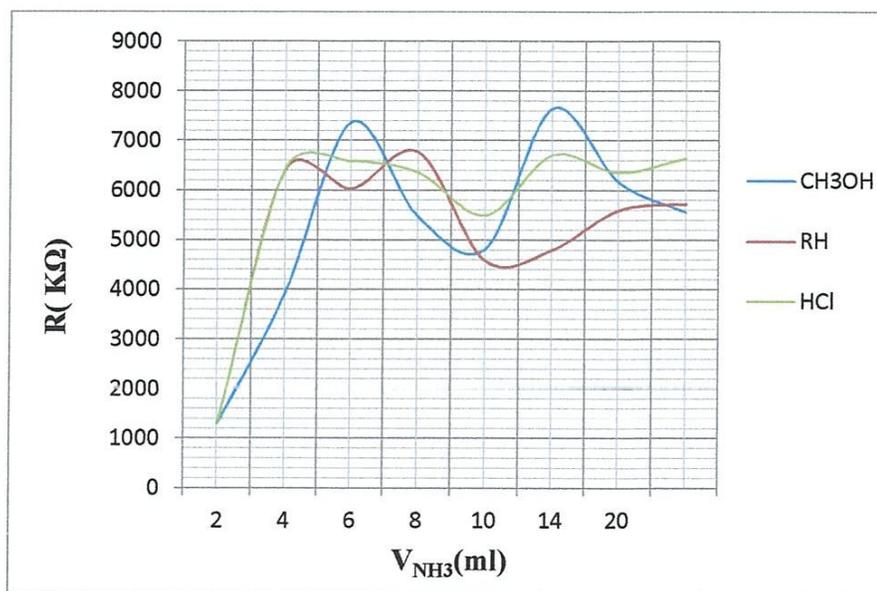
Figure IV.13: tests de détection de la polyaniline aux différents vapeurs.

On observe une variation de la résistance pour les trois gaz étudiés :

- ✚ L'injection de HCl et CH<sub>3</sub>OH à la PANI conduit à une augmentation de la résistance en fonction de la quantité injectée, puis à une stabilisation après un certain volume (avec une certaine fluctuation pour l'HCl), ceci peut être expliqué par le fait que les molécules des gaz d'HCl et CH<sub>3</sub>OH agissent comme des facteurs de déprotonation et augmentent la résistance.
- ✚ Dans le cas d'injection des vapeurs d'eau (RH); la PANI présente une résistance constante dès que l'injection puis diminue après l'injection de 4 ml, ensuite se stabilise rapidement.

On peut expliquer la variation de la résistance en présence de l'RH par le fait que l'humidité diminue les zones non-dopées donc diminue la résistance ce qui conduit à une conductivité plus élevée.

### ✚ Détection par le polypyrrole



**Figure IV.14:** teste de sensibilité du polypyrrole aux différents vapeurs

De même la résistance du polypyrrole augmente pour tous les gaz détectés puis présente des fluctuations bien claires.

Ces variations (Fluctuations) obtenues lors de la détection sont dues à :

- La sensibilité de l'appareillage utilisé lors de la manipulation par exemple l'utilisation du cuivre pose des problèmes d'oxydation à l'interface entre le cuivre et l'échantillon.
- L'humidité a pour rôle de diminuer la zone non-dopée ce qui se traduit par une diminution de la résistance.
- Les concentrations que nous avons utilisées sont de l'ordre de 0,1 jusqu'à 1,6 mol/m<sup>3</sup> par contre les concentrations détectées par M. Bouhadid<sub>[15]</sub> sont de l'ordre de quelques centaines de ppm ce qui peut expliquer les résultats fluctuants que nous avons obtenus.

## *Conclusion générale*

conclusion générale

Le travail effectué au laboratoire de chimie organique nous a permis de :

- Synthétiser la polyaniline sous forme sel (PANI sel) par oxydation chimique de l'aniline par le persulfate d'ammonium  $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$  dans un milieu acidifié par HCOOH et HCl. Dans les deux cas, on a obtenu une poudre de couleur vert foncé.
- La polyaniline base (PANI émeraldine base) de couleur bleu foncé, est obtenue par dédopage de la PANI sel avec un excès de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (0.2M), sous agitation magnétique durant 72 heures.
- Le polypyrrole de couleur noir, est synthétisé par polymérisation oxydative du pyrrole en milieu aqueux avec  $\text{FeCl}_3$ .
- Les poudres obtenues, sont caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.
- Les échantillons préparés sont infusibles et insoluble dans tous les solvants sauf pour la PANI base qui est faiblement soluble dans le DMF.
- Différents montages pour la détermination de la conductivité des échantillons avec des cellules pour la détection des gaz, ont été réalisés.
- Les tests de conductivité montrent que tous les échantillons préparés sont conducteurs d'électricité sauf pour la PANI base qui est isolante.
- La conductivité de la PANI sel préparée avec HCOOH est supérieure à celle préparée à partir de HCl, tandis que le polypyrrole présente une conductivité plus faible.

L'étude du comportement électrique des matériaux synthétisés (PANI sel, PANI base et PPY) en présence de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) ainsi que d'autres vapeurs chimiques ( l'humidité, le méthanol et HCl), a été effectuée.

- La PANI sel (préparée avec HCOOH) exposée à  $\text{NH}_3$ , présente une valeur élevée de la résistance, l'augmentation du volume injecté provoque une diminution de la résistance jusqu'à une valeur stable. ceci peut s'expliquer par l'existence des sites non dopés dans la bande de conduction qui s'occupent par les molécules de gaz injecté ( $\text{NH}_3$ ) jusqu'à la saturation de ces sites où elle devient constante.
- La PANI sel (préparée avec HCl) exposée à  $\text{NH}_3$ , présente des valeurs plus faible de la résistance et qui est proportionnelle à la quantité d'ammoniac injecté ce qui indique qu'il y'a une sensibilité entre l'échantillon et le gaz. cette variation peut

[1].L.Chenghua,« Caractérisations électriques de polymères conducteurs intrinsèques Polyaniline/Polyuréthane dans une large gamme de fréquence (DC à 20 GHz) » thèse de l'université du Littoral Côte d'Opale, juillet 2010.

[2].T.Merian, thèse « Etude de la polymérisation plasma, en mode continu ou pulsé, de l'aniline et de la 3-fluoroaniline : Application à la détection de gaz, l'ammoniac » Mai 2009.

[3].J.P. Bonnet, Synthèse et mise en œuvre de polyaniline conductrice à stabilité thermique améliorée, Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I, Chapitre II, p40, (2004).

[4].S.Martins,« Tetra- et polyaniline dopées par des acides N-Alcanesulfoniques: structure et propriétés électroniques », thèse de l'université Joseph Fourier-Grenoble I, Février 2007.

[5].F.Assassi, « synthèse et caractérisation des nanocompositespolypyrrole/ montmorillonite a stabilité thermique améliorée », mémoire de magister de l'université d'Oran Mohammed Boudiaf, Juillet 2010.

[6].M.Baaziz. Mémoire «Synthèse et caractérisation de nanocompositespolyaniline – sepiolite » Juin 2010.

[7].H.Laib, « Application des hétérocycles azotés à cinq chaînons comme additifs aux polymères », Mémoire de l'université Mohamed Boudiaf-Oran, 2009.

[8].S. J. Lafta, Ph. D, Thesis, Al- Mustansiryah University, (1999).

[9].<http://fr.wikipedia.org/wiki/Polyaniline>.consulté le 14 Mars 2013

[10].A.G MacDiarmid« the polyaniline : A novel class of conducting polymers», University Of Pennsylvania, June 1992.

[11]. Milica M. Gvozdenović,,Branimir . Jugović, Jasmina S. Stevanović, “Electrochemicalpolymérisation of aniline”Université de Belgard.

## Références bibliographiques

[12].N.Bohli, « Etude physique de la formation de films à base de polymères conducteurs et applications en micro-électronique », thèse de l'université Bordeaux 1, Décembre 2009.

[13].H.Rmili,« Étude, réalisation et caractérisation d'une antenne plaquée en polyaniline fonctionnant a 10 Ghz », thèse de l'université Bordeaux I, Novembre 2004.

[14].S. Bhadra, D. Khastgir, N. K. Singha, J. H. Lee, Progress in preparation, processing and applications of polyaniline, Progress in Polymer Science, Volume 34, Issue 8, (2009).

[15].M.Bouhadid, « conception, caractérisation et mise en œuvre de matériaux organiques conducteurs pour des applications dans le domaine des capteurs chimiques » thèse de à l'Ecole des Mines de Douai Novembre 2008.

[16].H.Bejbouji, « Optimisation des matériaux d'électrode dans les diodes électroluminescentes organiques et les cellules solaires organique », thèse de l'université de Hassan premier, Décembre 2009.

[17].A.Benali, « Synthèse et Caractérisation Electrochimique du polypyrrole. Application comme primaire », mémoire de l'université M'Hamed Bougara-Boumerdes, 2008.

[18].K.Anuar, H.N.M. EkarmulMahumud, L.M. Yee, and N. Hanipah, Pacific Journal of Science and Technology, (2006), 7, p 103-107.

[19].AUDEBERT, P. and HAPIOT P., Fast electrochemical studies of the polymerization mechanisms of pyrroles and thiophenes. Identification of the first steps.Existence of pidimersin solution.Synthetic Metals, 1995. 75, p. 95-102.

[20]. BAKER,C.K. and Reynolds J.R., Aquartz microbalance study of the electrosynthesis of polypyrrole.Journal of electroanalytical chemistry,1988.251,p.307,322.

[21].Audbert, P., et al., Electrochemical oxidation of five-unit heterocycles: a discussion on the possible dimerization mechanisms. Journal of physical Chemistry, 1995. 99, p. 11923-11929.

- [22].Waltman, R.J and J.BARGON, Reactivity/structure correlation for electropolymerization of pyrrole: an INDO/CNDO study of the reactive sites of oligomeric radical cations. Tetrahedron,1984 .p3963-3970.
- [23].A.champagne,” synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux dérivés de la polyaniline”, mémoire de l’université Laval Québec, 2011.
- [24].N.Elkamchi, « Synthèse et propriétés électroniques de nanocomposites à base de Polyaniline, application à la réalisation d’un micro capteur organique électronique d’ammoniac et au blindage électromagnétique dans les bandes X et Ku », Thèse de l’Université de Lille1, Juin 2012.
- [25].[http://www.lactualitechimique.org/larevue\\_article.php?cle=766](http://www.lactualitechimique.org/larevue_article.php?cle=766).consulté le 23 Mars 2013
- [26].<http://csrg.ch.pw.edu.pl/tutorials/ise/>.consulté le 2 Avril 2013.
- [27].Felicidade DA SILVA MOREIRA, «Réalisation et caractérisation d'un capteur de gaz à ondes de Love à base de la structure Polyaniline/ZnO/Quartz », Thèse de l'Université Henri Poincaré-Nancy 1, Novembre 2007.
- [28].R.Kihal, « capteurs chimiques sélectifs pour la détection du Zinc dans l’eau », Mémoire de l’Université 08 Mai 1945 de Guelma, 2010.
- [29].Stéphanie CARQUIGNY, « Conception, caractérisation et mise en œuvre de matériaux organiques conducteurs pour le développement de capteurs de gaz pour l’environnement », Thèse de l’Ecole des mines de Douai et l’Université de Lille 1, Décembre 2011.
- [30].P.Montmeat, F.Thery-Merland, L.Hairault, « Capteurs chimiques pour la détection d’explosifs », Décembre 2003.
- [31].F.Oudrhirih Hassani, « Couches minces d’oxydes spinelles et de nanocomposites spinelle-CuO à propriétés semi-conductrices destinées à la réalisation de capteurs de gaz », Thèse de l’Université de Toulouse III – Paul Sabatier, Juillet 2009.

[32] T. Sizun, « Effet de l'humidité sur la réponse à l'ammoniac de capteurs conductimétriques à base de matériaux moléculaires », Thèse de l'Université de Bourgogne, Octobre 2012.

[33] A. Airoudj, « Etude de guides d'onde polymères fluorés par voie plasma et développement de nouveaux capteurs photoniques à base de polyaniline », Thèse de l'Université Main, Décembre 2007.

[34] <http://www.google.com/patents/EP2268711A1?cl=fr>