

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique

Université Akli Mohand Oulhadj - Bouira -

ⵍⵓⵎⵓⵔ ⵉⵎⵓⵏⵉⵔ ⵉⵎⵓⵏⵉⵔ ⵉⵎⵓⵏⵉⵔ ⵉⵎⵓⵏⵉⵔ ⵉⵎⵓⵏⵉⵔ -

Faculté des Sciences Exactes



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة أكلي محمد أولحاج

- البويرة -

كلية العلوم الدقيقة

N° Ordre...../F.S.E/UAMOB/2026

MEMOIRE DE FIN DE CYCLE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME MASTER

Domaine : SM

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des Matériaux

Présenté par

Saiah Amira & Rouaki Sabrina

Thème

***Elaboration par polymérisation oxydative de composites
PANI/PVA/ Al_2O_3 : caractérisations structurales, optiques et
Électrochimiques.***

Soutenue publiquement le :07/ 06/2026

Devant le jury composé de :

MOKHTARI Salim
KAOUA Rachedine
GRINE Asmaa
LANASRI Kahina
IKHLEF Djamila

Président
Promoteur
Co-promotrice
Examinatrice
Examinatrice

Univ. Bouira
Univ. Bouira
Univ. Bouira
Univ. Bouira
Univ. Bouira

Année Universitaire (2025/2026)

Résumé :

Ce travail consiste à la synthèse et caractérisation des nanocomposites à différents rapports à base de PANI par polymérisation oxydative.

Les nanocomposites obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ATR-FTIR), spectroscopie UV-Visible, microscopie électronique à balayage (MEB), analyse EDS et voltamétrie cyclique (CV). Les résultats ont confirmé la formation des matériaux hybrides et mis en évidence l'influence de la composition sur leurs propriétés structurales, optiques, morphologiques et électrochimiques.

L'étude UV-Visible a révélé des valeurs d'énergie de gap (bande interdite) comprises entre 4,0 et 4,7 eV. Les analyses électrochimiques ont montré un comportement pseudo-capacitif des matériaux, avec de meilleures performances pour le nanocomposite contenant 80 % de PANI, 10 % de PVA et 10 % d'Al₂O₃.

Ces résultats montrent que les nanocomposites PANI/PVA/Al₂O₃ présentent un fort potentiel pour les applications de stockage électrochimique de l'énergie.

Mots-clés : PANI, PVA, Al₂O₃, nanocomposites hybrides, DRX, ATR-FTIR, UV-Visible, voltamétrie cyclique, stockage d'énergie.

ملخص :

يتمثل هذا العمل في تحضير (تخليق) وتوصيف المتراكبات النانوية (النانوكومبوزيت) ذات النسب المختلفة المعتمدة على بولي أنيلين (PANI) باستخدام البلمرة التأكسدية.

تم توصيف المواد المحضرة باستعمال عدة تقنيات تحليلية، منها حيود الأشعة السينية (XRD)، ومطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (ATR-FTIR)، ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Visible)، والمجهرية الإلكترونية الماسحة (SEM)، وتحليل تشتت الطاقة للأشعة السينية (EDS)، إضافة إلى تقنية الفولتمترية الدورية (CV). وقد أكدت النتائج نجاح تحضير المتراكبات الهجينة، وأظهرت تأثير التركيبة على خصائصها البنيوية والبصرية والمورفولوجية والكهروكيميائية.

كما بينت دراسة UV-Visible أن قيم فجوة الطاقة البصرية تراوحت بين 4.0 و 4.7 إلكترون فولت. وأظهرت القياسات الكهروكيميائية سلوكاً شبه سعوي، حيث سجلت العينة المحتوية على 80% من PANI و 10% من PVA و 10% من Al₂O₃ قد سجلت أفضل أداء في تخزين الشحنة.

تُظهر هذه النتائج أن المركبات النانوية PANI/PVA/Al₂O₃ تمتلك إمكانات كبيرة للتطبيقات المتعلقة بالتخزين الكهروكيميائي للطاقة.

الكلمات المفتاحية: البولي أنيلين، كحول البولي فينيل، أكسيد الألومنيوم، المتراكبات النانوية الهجينة، حيود الأشعة السينية، مطيافية الأشعة تحت الحمراء، UV-Visible، الفولتمترية الدورية، تخزين الطاقة.

Abstract:

This work consists of the synthesis and characterization of nanocomposites at various ratios based on PANI (polyaniline) through oxidative polymerization.

The obtained nanocomposites were characterized using several analytical techniques, including X-ray diffraction (XRD), attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR), UV-Visible spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and cyclic voltammetry (CV). The results confirmed the successful formation of the hybrid materials and highlighted the influence of composition on their structural, optical, morphological, and electrochemical properties.

UV-Visible analysis revealed optical band gap values ranging from 4.0 to 4.7 eV. Electrochemical measurements showed a pseudocapacitive behavior, with the best performance obtained for the nanocomposite containing 80% PANI, 10% PVA, and 10% Al_2O_3 .

These results show that PANI/PVA/ Al_2O_3 nanocomposites have great potential for electrochemical energy storage applications.

Keywords: Polyaniline, PANI, PVA, Al_2O_3 , hybrid nanocomposites, XRD, ATR-FTIR, UV-Visible spectroscopy, cyclic voltammetry, energy storage.



Remarcément

Tout d'abord, nous rendons grâce à Dieu Tout-Puissant qui nous a accordé le courage, la volonté et la patience nécessaires pour mener à bien ce travail.

Nous adressons nos sincères remerciements à nos parents pour leur soutien constant tout au long de notre parcours universitaire et scolaire

Nous adressons également nos sincères remerciements à M. Rachedine KAOUA, directeur de ce travail, pour son soutien constant, sa disponibilité et ses précieux conseils tout au long de cette recherche. Ses conseils et son accompagnement ont grandement contribué à nos progrès et nous ont permis de surmonter les différentes difficultés. Nous lui exprimons notre profonde gratitude et notre grand respect.

À celle qui nous a apporté son soutien et son aide tout au long de ce parcours, qui ne nous a jamais fait défaut ni en temps ni en énergie, et qui a partagé avec nous les efforts de ce travail avec patience et dévouement, nous dédions ce modeste travail à notre chère superviseure, Mme Asmaa Grine, en reconnaissance de ses efforts considérables et de son précieux soutien, et en témoignage de notre gratitude pour tout le soutien et les conseils qu'elle nous a prodigués tout au long de la préparation de cette thèse. Nous lui adressons nos sincères remerciements, notre respect et notre reconnaissance.

Nous adressons également nos sincères remerciements à M. Mourad HALOUANE, qui nous a apporté son aide.

Nous n'oublions pas non plus l'équipe du laboratoire LPM3E de l'université Akli Mohand Oulhadj à Bouira, à qui nous adressons nos remerciements, pour les ressources scientifiques et techniques qu'elle a mises à notre disposition afin de mener à bien ce travail, ainsi que pour l'aide précieuse qu'elle nous a apportée tout au long de ce parcours scientifique. Leur soutien technique et moral a été d'une grande valeur.

Enfin, nous tenons à exprimer notre gratitude à tous ceux qui ont contribué, directement ou indirectement, à la réalisation de ce travail. Leur aide, leurs conseils et leur soutien, sous toutes leurs formes, ont été précieux, et nous tenons à leur exprimer notre profonde gratitude.





Dédicace

Dieu soit loué, avec tout mon amour et ma gratitude. Après des années d'études difficiles et pleines de défis, je m'appête aujourd'hui à fêter l'obtention de mon diplôme et à récolter ainsi les fruits de mes efforts.

Je dédie cette modeste réussite à ceux qui m'ont appris que le succès ne s'obtient qu'avec de la patience, et c'est d'eux que j'ai puisé ma force : mon cher père et ma mère, qui a été le phare de mon chemin, qui est restée à mes côtés et m'a donné la force de persévérer.

J'espère que cet ouvrage sera une marque de ma reconnaissance et de ma gratitude envers eux : mes chers frères Mohammed et Abderraouf, mes chères et précieuses sœurs Fatima, Hanan, Sanaa et Samah, ainsi que leurs enfants Adam... Zakaria, Isaac, Ishak, Yassin, Wassim, Rasim, Doaa et Alaa, ainsi qu'à mes sœurs, aux maris de mes sœurs Ben Zina et Mohamed, et à tous les membres de la famille Saiah.

À mes amies qui m'ont soutenue dans mes moments de faiblesse et qui ont partagé mes peines et mes joies tout au long de ce parcours : Hayat, Warda, Khadija, Jamila, Asma, Saïda, Malak et Manal.

À ma fidèle amie et ma plus proche confidente, Sabrina, qui m'a accompagnée dans ce projet : je t'offre tout mon amour et la sincérité de mes sentiments.

Et je remercie ceux qui m'ont accompagnée dans cette aventure et qui ont été pour moi un soutien et un appui, Zakaria

Et je termine par leurs dernières prières : Louange à Dieu, Seigneur des mondes.

AMIRA



Dédicace

Bismillah au début et à la fin, et Bismillah à chaque pas que nous faisons sur notre chemin.

Alhamdulillah en tout temps et en toute circonstance.

Alhamdulillah alladhi bi ni'matihi tatimmu al-salihat.

À moi-même, pour avoir surmonté la fatigue, pour l'avoir affrontée, et pour avoir lutté afin d'arriver jusqu'ici.

À ma seule armée, ma famille. À ma mère et à mon père, mes deux premiers soutiens après Dieu. Vous êtes ceux qui avez misé sur ma réussite alors que tout le monde jurait que j'échouerais.

À mes frères, Hocine et Farid,

À mes sœurs : Karima, Yamina et Rizika, Hanan et Manal

À Amira, ma compagne de route et de voyage.

À mes amies d'enfance et mes compagnes de route qui ont partagé chaque étape de ma vie.

À Mohamed, mon frère que ma mère ne m'a pas donné, et à tous les amis qui ont croisé mon chemin et qui ont été proches de mon cœur et de mon âme, malgré

la distance qui nous sépare et l'impossibilité de nous revoir.

À tous ceux qui ont partagé nos joies et nos peines, et à tous ceux qui nous ont soutenus dans ce voyage. À vous tout mon remerciement, ma reconnaissance et mon amour

Sabrina

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Etude bibliographique.	
I.1.Polymère conducteur :	4
I.1.1.Définition :	5
I.1.2.Processus de transmission dans les polymères conducteurs :	6
I.1.3.Techniques de dopage :	8
I.1.4.Défirent polymères conducteurs :	9
I.2.1.Polyaniline :	10
I.2.2.Structure (formule chimique) :	10
I.2.3.Synthèse du PANI :	12
I.2.4.Processus de polymérisation de l'aniline :	14
I.2.5. Les utilisations de la polyaniline :	15
I.3.Nanocomposie :	15
Chapitre II : Protocole expérimental et méthodes d'analyse.	
II.1.Matériaux et méthode d'élaboration	19
II.1.1.Monomère et Polymère utilisés	19
II.2.Procédure d'opération :	22
II.2.1. Préparation de la solution de PVA:	22
II.2.2. Utilisation de l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 :	22
II.2.3. Préparation du composite PANI/Al/PVA:	23
II.3.Méthodes de caractérisation :	23
II.3.1.Technique de mesure de la surface spécifique BET :	23
II.3.2.Fourier Transforma Infrayé Spectroscopie (FTIR) :	24
II.3.3.Diffraction des Rayons X (DRX) :	24
II.3.4.Microscope électronique à balayage (MEB) :	25
II.3.5.Spectroscopie UV-Visible :	26

II.4. Analyse électrochimiques des matériaux :	27
II.4.1. Voltamétrie cyclique (CV) :	31
II.4.2. Impédance spectroscopique (spectroscopie d'impédance électrochimique) :	33

CHAPITRE III : Résultats et discussions

III.1. Propriétés physico-chimiques et performances électrochimiques du PANI/PVA/Al ₂ O ₃ ..	35
III.1.1. Analyse FTIR du nanocomposite PANI/PVA/Al ₂ O ₃ :	35
III.1.2. Analyse via la diffraction des rayons X :	36
III.1.3. Spectroscopie UV-Visible :	37
III.1.4. Analyse Méthode BET pour l'analyse de la surface spécifique :	40
III.1.5. Microscopie électronique à balayage (MEB) intégrant un système d'analyse chimique (EDS)	42
III.1.6. Analyse en électrochimiques des matériaux :	45
Conclusion Général :	51

Liste d'abréviations :

PANI : Polyaniline.

PVA : Alcool polyvinyle.

PVC : Polychlorure de vinyle.

Al₂O₃ : Oxyde d'aluminium.

K₂S₂O₈ : Persulfate de potassium.

FTIR : Fourier Transforma Infrayé Spectroscopie.

DRX : Diffraction des Rayons X.

MEB : Microscope électronique à balayage.

UV-VIS : Spectroscopie UV-Visible.

ATG/ TGA : Analyse Thermogravimétrique / Thermogravimetric Analysis.

BET : surface spécifique.

SEM : Scanning Electron Microscopy

λ : La longueur d'onde des rayons X.

D : Dimensions des cristallites.

Ssp : Surface spécifique.

ρ_{exp} : Masse volumique.

CV : Voltamétrie cyclique.

Cs : Capacité spécifique.

BC : Bande de conduction.

BV : Bande de valence.

CLT : Fluides caloporteurs à base d'urée.

CO : Conducteurs organiques.

Eg : Énergie de bande interdite (gap optique).

FWHM : Largeur à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum).

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée.

OLED : Diodes électroluminescentes organiques (Organic Light-Emitting Diodes).

PCI : Polymères Conducteurs Intrinsèques.

PCE : Polymères Conducteurs Extrinsèques.

PMMA : Polyméthacrylate de méthyle.

PVC : Polychlorure de vinyle.

AMC : Composites à Matrice d'Aluminium (Aluminium Matrix Composites).

LPM₃E : Laboratoire de Physique des Matériaux, Modélisation et

Liste des figures

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure I.1. Structure des quelques polymères conducteurs intrinsèques [4].....	5
Figure I.2. Schéma de bande de matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants[6]	7
Figure I.3. Comparaison des conductivités de divers polymères conducteurs avec celles de matériaux classiques [5].....	7
Figure I.4. Formule chimique du monomère d'aniline C_6H_5N	10
Figure I.5. Formule générale de la polyaniline.....	11
Figure I.6. Synthèse du radical de l'aniline.....	12
Figure I.7. Couplage cationique-radicalaire avec le monomère.....	12
Figure I.8. Associatoin de deux cations-radicaux.....	12
Figure I.9. Propagation de la chaîne du polymère.....	
Erreur ! Signet non défini.	
Figure I.10. Oxydation de la leucoéméraldine en pernigraniline.....	
Erreur ! Signet non défini.	
Figure I.11. Oxydation de la leucoéméraldine en pernigraniline.....	13
Figure I.12. Réactions secondaires lors de la synthèse chimique de la polyaniline.....	14

Chapitre II : Protocole expérimental et méthodes d'analyse.

Figure II.1. Structure chimique du polyalcool vinylique (PVA).....	20
Figure II.2. Structure cristalline de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3)	20
Figure II.3. Les étapes de synthèse du matériau.....	23
Figure II.4. Dispositif d'évaluation de la surface spécifique et la porosité BET (Micromeritics ASAP 2420)	24
Figure II.5. Appareil Thermo Scientific Axia utilisé pour l'analyse XPS des surfaces....	26
Figure II.6. Spectrophotomètre UV-Visible utilisé pour l'analyse spectrophotométrique	27
Figure II.7. Corrtest Instruments Potentiostat/Galvanostat.....	28
Figure II.8. Cellule électrochimique [11]	29
Figure II.9. Electrode de référence [11]	30
Figure II.10. La contre électrode [11]	30
Figure II.11. Electrode de travail [11]	31
Figure II.12. Voltammétrie cyclique : (a) forme du potentiel d'électrode (b) forme du Voltamogramme résultant [11]	31

CHAPITRE III : Résultats et discussions

Figure III.1. spectres FTIR des différents nanocomposites PANI/PVA/Al ₂ O ₃	35
Figure III.2. Diffractogrammes DRX des nanocomposites PANI/PVA/Al ₂ O ₃	36
Figure III.3. Courbe de Tauc du nanocomposite 90%PANI/5%PVA/5%Al ₂ O ₃	37
Figure III.4. Courbe de Tauc du nanocomposite 80%PANI/10%PVA/10%Al ₂ O ₃	38
Figure III.5. Courbe de Tauc du nanocomposite 70%PANI/10%PVA/20%Al ₂ O ₃	39
Figure III.6. Courbe de Tauc du nanocomposite 70%PANI/20%PVA/10%Al ₂ O ₃	49
Figure III.7. Isothermes d'adsorption–désorption d'azote (N ₂ , 77 K) (A) et tracés BET (B) et Langmuir (C) pour le calcul de la surface spécifique du nanocomposite 80%PANI/ 10%PVA/10%Al ₂ O ₃	41
Figure III.8. Micrographies MEB du nanocomposite 80%PANI/10%PVA/10%Al ₂ O ₃ nanoclay à différents grossissements.....	42
Figure III.9. Spectre EDS de 80%PANI/10%PVA/10%Al ₂ O ₃ nanoclay.....	43
Figure III.10. Micrographies MEB du nanocomposite 70%PANI/20%PVA/10%Al ₂ O ₃ nanoclay à différents grossissements.....	44
Figure III.11. Spectre EDS de 70%PANI/20%PVA/10%Al ₂ O ₃ nanoclay.....	45
Figure III.12. CV de différents nanocomposite PANI/PVA/Al ₂ O ₃ à différentes vitesses de balayage.....	46
Figure III.13. (a) Courbe CV à 1mv/s et (b) évolution de la capacitance selon la rapidité de balayage du nanocomposite PANI/PVA/Al ₂ O ₃	47

Liste des tableaux

Chapitre II : Protocole expérimental et méthodes d'analyse.

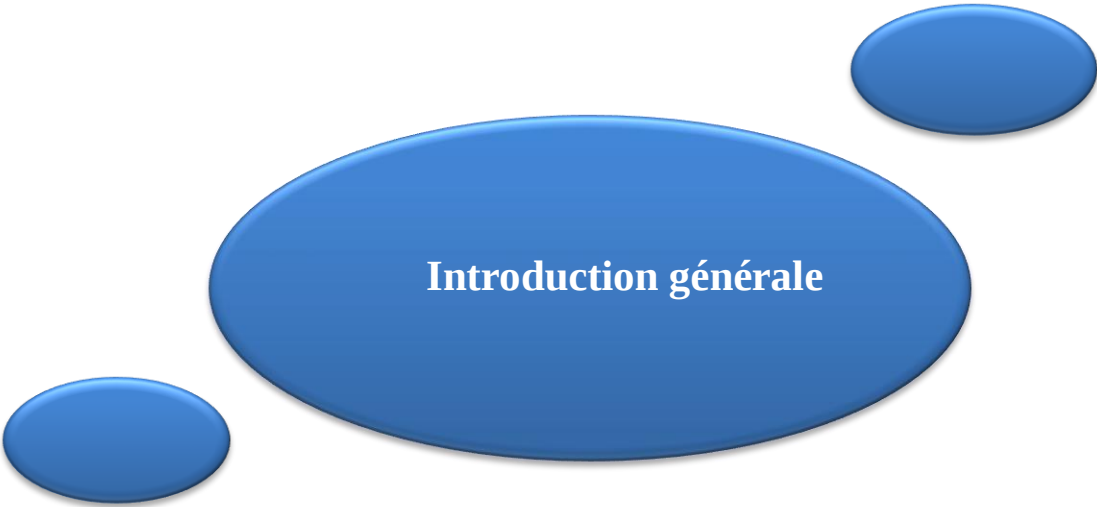
Figure II.1: Liste des produits chimiques utilisés.....21

Figure II.2: Compositions des échantillons synthétisés22

Chapitre III : Résultats et discussions.

**Tableau III.1: Pourcentages atomiques et massiques des éléments C, N, O et Al de
80%PANI/10%PVA/10%Al₂O₃, obtenus par analyse EDS.....43**

**Tableau III.2: Pourcentages atomiques et massiques des éléments C, N, O et Al de
70%PANI/20%PVA/10%Al₂O₃, obtenus par analyse EDS.45**



Introduction générale

Les matériaux sont essentiels dans le développement scientifique et technologique [1]. Les polymères tiennent, parmi eux, une place à part, par la grande diversité de leur structure, leur légèreté et leur faible coût [1]. Malgré leur classification traditionnelle en tant que matériaux isolants, ils ont subi une véritable transformation depuis la découverte des polymères conducteurs dans les années 1970, avec les travaux précurseurs de Alan Heeger, Alan MacDiarmid et Hideki Shirakawa [1].

Cette découverte, récompensée par « le Prix Nobel de Chimie », a ouvert la voie à une nouvelle catégorie de matériaux combinant les propriétés mécaniques avantageuses des polymères et la conductivité électrique des métaux [1].

Parmi les polymères intrinsèquement conducteurs, les plus importants, la polyaniline (PANI) se distingue par ses propriétés exceptionnelles : excellente stabilité environnementale, facilité d'utilisation, conductivité électrique élevée et faible coût [2-3]. Cependant, la polyaniline sans additifs est mécaniquement trop rigide et ses chaînes ont tendance à s'agréger [4-5].

Pour remédier à cela, une stratégie prometteuse consiste à développer des matériaux hybrides en incorporant des nanoparticules inorganiques (notamment Al_2O_3) dans une matrice PANI renforcée par du PVA [6].

Ce travail s'inscrit dans ce contexte et a pour but de développer et caractériser des matériaux hybrides PANI/PVA/ Al_2O_3 par polymérisation oxydative en milieu acide, d'étudier l'influence de la composition sur leurs spécificités, et d'établir la composition idéale pour le stockage de charge.

Ce mémoire se compose de trois chapitres distincts :

Le premier chapitre est une revue bibliographique qui examine les polymères conducteurs de façon générale, et se concentre particulièrement sur la polyaniline. Il se concentre particulièrement sur la polyaniline, ses méthodes de synthèse, ses propriétés et de ses nombreuses applications. Il aborde également les nanocomposites à base de PANI et d'oxydes métalliques, en soulignant l'intérêt des associations avec des polymères liants comme le PVA et des charges inorganiques comme Al_2O_3 .

Le deuxième chapitre est consacré à la partie expérimentale. Il présente les composants et les produits chimiques utilisés, ainsi que les méthodes de synthèse mises en œuvre pour la préparation des matériaux hybrides. Il décrit également les différentes techniques de caractérisation employées : la spectroscopie FTIR, la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie UV-Visible, la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS), la voltamétrie cyclique (CV) et la spectroscopie d'impédance

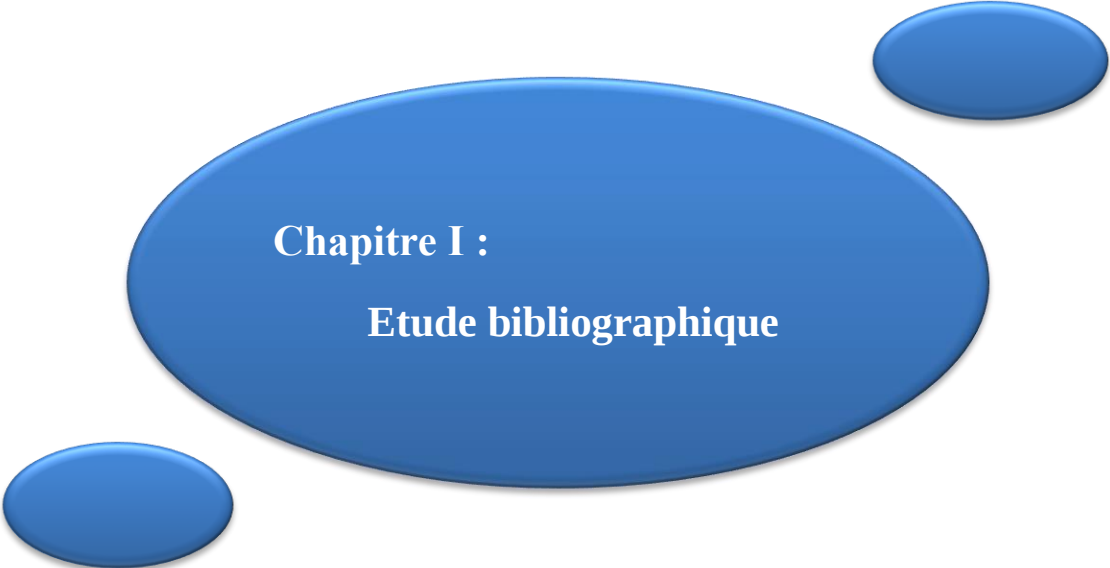
électrochimique (SIE) .

Enfin, le troisième chapitre analyse tous les résultats collectés, soulignant l'impact de la composition sur les propriétés physico-chimiques et électrochimiques des matériaux.

Ce travail se termine par un récapitulatif des contributions majeures et une perspective vers le futur en ce qui concerne l'optimisation et l'application de ces matériaux hybrides.

Références bibliographiques :

- [1] L. Lamiri, "Analyse des propriétés électrochimiques et spectroscopiques des films de polymères conducteurs issus de l'électrocopolymérisation d'hétérocycles pentagonaux (thiophène, pyrrole, furanne)," Mémoire de magister, Univ. Farhat Abbas, Sétif, Algérie, 2011.
- [2] N. Harfouche, "Électrodéposition de revêtements composites à base de polyaniline pour des applications de batterie lithium-ion et de protection contre la corrosion," Thèse de doctorat, Univ. Ferhat Abbas, Sétif, Algérie, 2016.
- [3] W. Liu, J. Kumar, S. Tripathy, K. J. Senecal, and L. Samuelson, "Enzymatically synthesized conducting polyaniline," J. Am. Chem. Soc., vol. 121, pp. 71–78, 1999.
- [4] S. Palaniappan and A. John, "Polyaniline materials by emulsion polymerization pathway," Prog. Polym. Sci., vol. 33, pp. 732–758, 2008.
- [10] G. Green and E. Woodhead, "Aniline-black and allied compounds," J. Chem. Soc. Trans., vol. 97, pp. 2388–2403, 1910.
- [5] B. Dakshayini, K. R. Reddy, A. Mishra, N. P. Shetti, S. J. Malode, S. Basu et al., "Role of conducting polymer and metal oxide-based hybrids for applications in amperometric sensors and biosensors," Microchem. J., vol. 147, pp. 7–24, 2019.
- [6] M. Khenfouch, U. Buttner, M. Baïtoul, and M. Maaza, "Synthesis and characterization of mass-produced high-quality few-layered graphene sheets via a chemical method," Graphene, 2014.



Chapitre I :

Etude bibliographique

I.1. Polymère conducteur

Les matériaux jouent un rôle crucial dans notre société, constituant la base essentielle pour la fabrication de tous les objets indispensables à l'homme. En fonction de leur composition, de leur microstructure ou de leurs caractéristiques, ils peuvent être répartis en trois catégories. Cela concerne les métaux et leurs alliages, les céramiques et les verres, ainsi que les polymères. [1]

Les polymères sont jugés révolutionnaires pour leur légèreté, leur solidité, leur faible coût de production et leur capacité de transformation aisée. Bien que la chimie des macromolécules défendue par H. Staudinger ait vu le jour au début du XXe siècle (1920), ce n'est que récemment que les polymères ont été jugés révolutionnaires [1].

Les polymères sont des macromolécules constituées par l'enchaînement de multiples molécules de taille considérablement petite. Les monomères sont des molécules de taille réduite qui se regroupent via des liaisons covalentes. On désigne le processus d'assemblage de ces éléments par le terme de polymérisation. Ils peuvent être classifiés en polymères naturels, synthétiques ou de production synthétique, ainsi qu'en artificiels. [1].

En général, les polymères sont considérés comme des matériaux isolants électriquement, car ils ne conduisent pas les charges électriques contrairement aux métaux. Avec le développement du polyacétylène, il est désormais possible de synthétiser d'autres macromolécules comportant des liaisons simples et doubles alternées (systèmes conjugués) entre les atomes de carbone, en utilisant d'abord des méthodes chimiques puis électrochimiques. Les travaux pionniers de Alan Heeger, Alan MacDiarmid et Hideki Shirakawa ont ouvert la voie à de nombreuses recherches sur la production de polymères conducteurs et leurs diverses applications. Ils ont suscité un grand intérêt au sein de la communauté scientifique, faisant de ce domaine un axe majeur de recherche avec d'importantes applications pratiques.[1]

Grâce aux recherches innovantes de Heeger, MacDiarmid et Shirakawa, une multitude d'études ont été réalisées concernant la production de polymères conducteurs ainsi que leurs diverses utilisations. Par la suite, les polymères conducteurs ont suscité un intérêt considérable tant du côté des chercheurs que de l'industrie. De plus en plus prévalent chez les chimistes par rapport aux physiciens, se révélant ainsi être un domaine de recherche dominant. Ces recherches aboutissent à des applications pratiques importantes. [1].

Traditionnellement, ces polymères actifs sur le plan électrique peuvent servir d'isolants ou de semi-conducteurs pour la protection électromagnétique, ainsi que comme piézoélectriques, photoconducteurs ou éléments électroniques. De plus, dans un état stimulé,

Ces polymères conducteurs combinent les bénéfices d'un matériau organique économique, léger, résistant à la corrosion et transparent à ceux d'un conducteur électronique dont la conductivité peut dépasser celle du fer. Un atout considérable de ces polymères est la possibilité de choisir à l'avance les caractéristiques désirées. [1].

I.1.1. Définition

L'expression « polymère conducteur » désigne de manière générale tous les polymères conjugués, indépendamment du niveau de conductivité qu'ils possèdent. Les polymères conducteurs se caractérisent par des chaînes polymériques présentant une conjugaison comme illustré sur la figure I.1. Cette conjugaison confère à ces éléments des propriétés communes et induit une structure électronique qui les aligne avec les semi-conducteurs [2]. Ils possèdent de multiples applications, telles que :

- La production de transistors à effet de champ.
- Des batteries rechargeables.
- L'utilisation de diodes électroluminescentes organiques (OLED).
- Des cellules solaires.
- Des substances pour protéger les métaux de la corrosion.
- Des détecteurs de gaz.

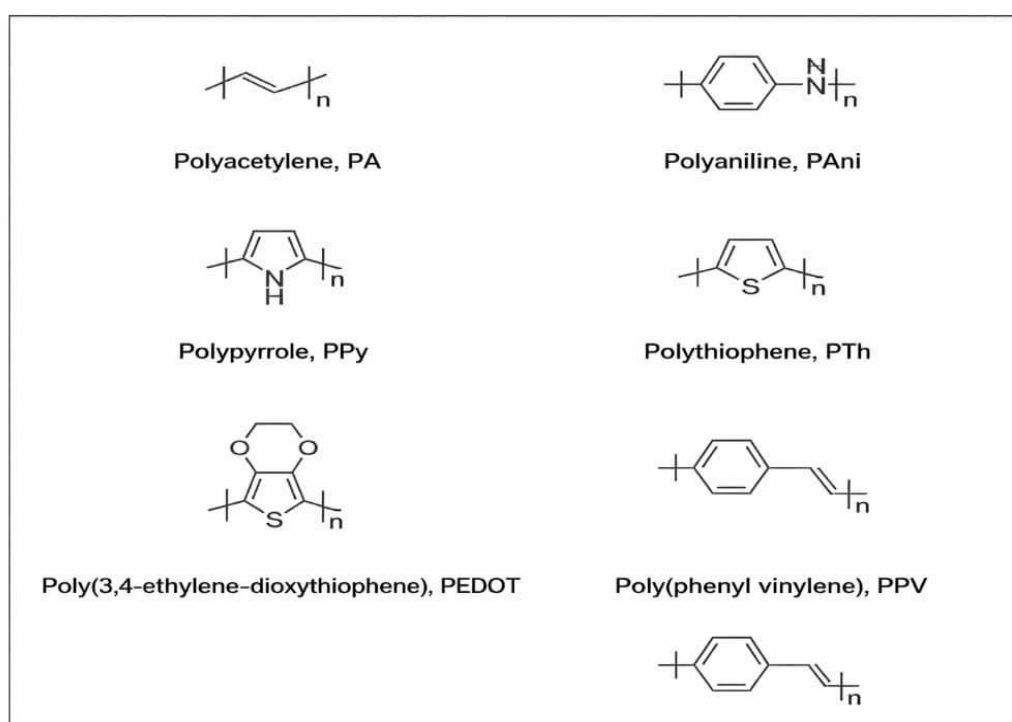


Figure I.1. Structure des quelques polymères conducteurs intrinsèques [4].

En fonction des types de charges mobiles présentes dans le polymère, on distingue deux

principales catégories de polymères conducteurs :

- Les polymères de conduction ionique : La conductivité des polymères conducteurs ioniques provient de la mobilité des ions dispersés au sein de la matrice polymère. Ces polymères sont principalement utilisés comme électrolytes solides et membranes de séparation dans les piles à combustible [3].
- Les polymères à conduction électronique : On les classe généralement en polymères conducteurs extrinsèques (PCE) et intrinsèques (PCI) :
 - Les PCE sont produits en intégrant des substances conductrices comme le noir de carbone ou différents métaux dans la matrice polymère isolante.
 - Les PCI, qui sont des polymères isolants, ont la capacité de devenir des Conducteurs de courant électrique. Par l'introduction de dopants. Pour y parvenir, les PCI doivent être conjugués, ce qui signifie que leur squelette carboné principal comporte une alternance de liaisons simples et multiples (doubles ou triples) des liaisons simples et multiples [4].

I.1.2. Processus de transmission dans les polymères conducteurs

Il est possible que la structure de bande soit décrite en fonction de la structure électronique des polymères π -conjugués (Figure I.2). Dans les solides, les matériaux possèdent une bande de valence (BV) où tous les électrons sont localisés et une bande de conduction (BC). En ce qui concerne les semi-conducteurs, comme dans les matériaux isolants, la bande de valence est séparée de la bande de conduction par une zone interdite souvent appelée gap. L'ampleur de ce gap dépend de la nature du matériau (isolant, semi-conducteur ou conducteur. Afin qu'il y ait conduction électrique, un électron doit se déplacer vers une position vide (trou) pour y occuper cet emplacement [5].

Une bande pleine ne conduit pas, peu importe la taille du gap. La valeur de 5eV définit spécifiquement les isolants (comme le diamant ou les polymères classiques). Par exemple, les polythiophènes présentent des écarts d'énergie variant de 1.7 à 2.3 eV, ce qui les positionne dans la catégorie des matériaux semi-conducteurs. Pour autoriser le transfert de chaleur dans un matériau dans ce contexte, il est indispensable que les électrons se déplacent au sein du matériau en effectuant une transition de la bande de valence vers la bande de conduction. Il est donc crucial d'apporter une énergie d'excitation supérieure à la différence (par activation thermique, électromagnétique, irradiation, etc.) [5].

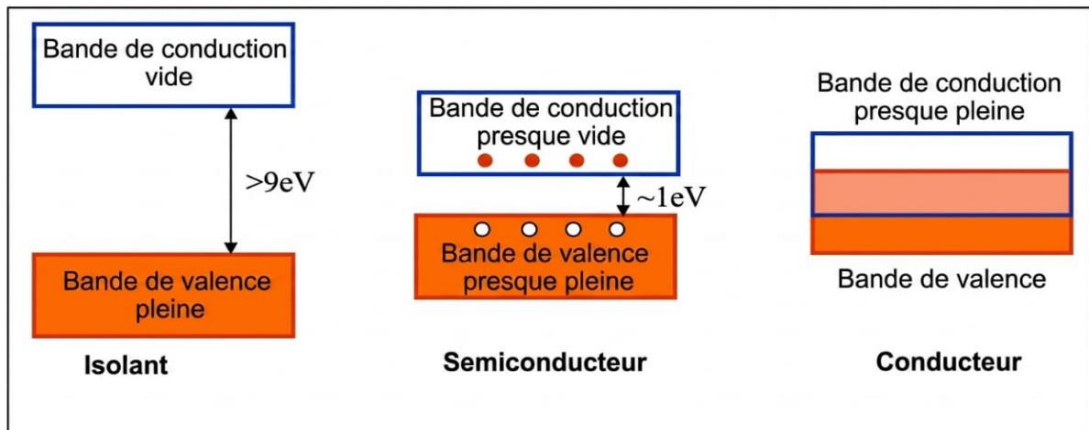


Figure I.2. Schéma de bande de matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants [6].

L'accroissement de la conductivité, susceptible de se rapprocher des valeurs observées dans les métaux (Figure I.3), est dû à l'apparition de charges électriques sur les chaînes. L'augmentation du niveau de dopage conduit à une transition métal-isolant.

L'insertion d'espèces dopantes (ions ou contre-ions) présents dans le matériau au voisinage des chaînes polymères lors du processus de dopage a un impact sur les caractéristiques de conduction électrique du matériau : il a été démontré que leur influence peut être cruciale en ce qui concerne l'organisation structurale lors de la synthèse et de la stabilisation d'un état semblable à celui des métaux.

La conductivité des polymères intrinsèquement conducteurs dopés est influencée par la longueur de conjugaison, le type de dopage et le niveau de dopage. Ainsi, la conductivité de certains polymères intrinsèquement conducteurs (PIC) peut être comparable à celle des métaux (Figure I.3). À ce jour, la plus grande conductivité signalée pour ces polymères est d'environ $10^7 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, une valeur qui rivalise avec celle du cuivre ($5,7 \times 10^7 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$) [5].

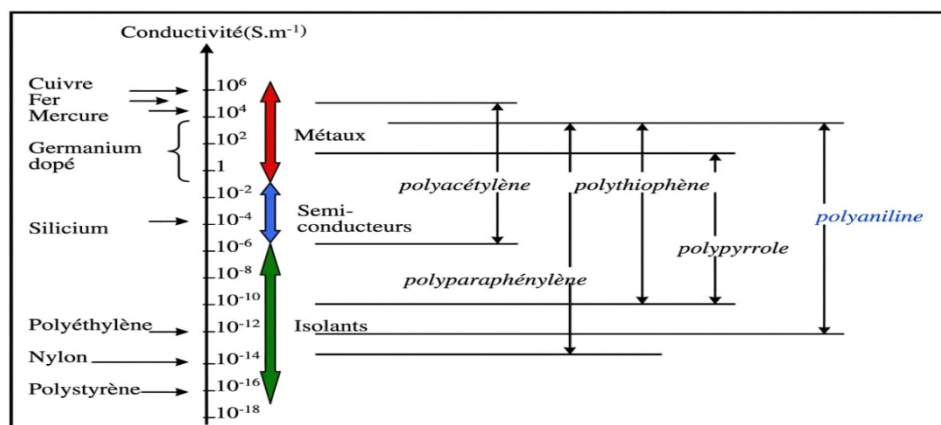


Figure I.3. Comparaison des conductivités de divers polymères conducteurs avec celles de

matériaux classiques [5].**I.1.3. Techniques de dopage**

L'idée derrière le dopage d'un polymère conducteur est de générer des défauts connus sous le nom de solitons. Ces solitons ne possèdent pas de stabilité, ils s'associent pour former des ions radicaux connus sous le nom de polarons. Ces solitons ne sont pas stables ; ils se combinent pour donner naissance à des ions radicaux appelés polarons. Ces derniers génèrent des niveaux d'énergie à l'intérieur de la bande interdite. La propagation des polarons le long de la structure macromoléculaire est responsable de la conduction [5]. On peut procéder au dopage des polymères en utilisant les techniques suivantes :

- Dans le processus de dopage gazeux, les polymères sont soumis à la vapeur de l'agent de dopage dans un environnement sous vide. L'évaluation de la teneur en substance dopante dans les polymères se fait en tenant compte sur la température, du vide et du temps d'exposition.[8]
- L'utilisation de substances de dopage dissoutes dans un solvant, également appelée dopage en solution. On a souvent recours à des solvants polaires comme le toluène, l'acétonitrile, le tétrahydrofurane et le nitrométhane. On applique la solution sur le polymère.[8]
- Dans le processus de dopage électrochimique, la polymérisation et le dopage sont souvent effectués simultanément. Les anions provenant de l'électrolyte, qui jouent le rôle de dopants, équilibrent les charges positives du polymère.[8]
- Dans le polymère, l'auto-dopage s'effectue grâce à un groupe ionisable intégré à la structure du polymère. Le dopage autonome n'a pas besoin de la participation d'un agent de dopage extérieur.[8]
- Le procédé de dopage par échange d'ions fait appel à des radiations de haute énergie telles que les rayons Gamma, le faisceau électronique et les radiations par neutrons pour intégrer des agents dopants neutres au sein des polymères. L'exposition à la radiation gamma via l'irradiation en L'emploi du gaz SF_6 ou des radiations de neutrons en présence d' I_2 a permis de dopé le polythiophène. On suppose que les molécules neutres telles que le SF_6 et l' I_2 se décomposent d'abord en espèces de dopants actives lorsqu'elles sont exposées à une radiation de haute énergie
- Les trois premières méthodes de dopage sont fréquemment utilisées en raison de leur facilité d'usage et de leur prix abordable. La conductivité électrique des polymères est affectée par divers facteurs, notamment leur composition chimique, leur degré de

cristallinité et le taux de dopage

- La réactivité chimique de l'agent dopant avec le polymère fait également partie des éléments qui influencent la conductivité électrique. La performance d'un même agent dopant varie selon le polymère considéré ; par exemple, l'iode peut intensifier la conductivité du polyacétylène de 10 à 12 fois, mais ne parvient pas à doper le sulfure de polyphénylène ou le polyparaphénylène en raison de sa capacité oxydante restreinte.

I.1.4. Définition polymères conducteurs

On identifie trois principales classes de matériaux conducteurs basés sur des polymères conjugués.

✓ **Polymères conducteurs extrinsèques** : Aussi connus sous le nom de composites conducteurs, ils se caractérisent par une matrice de polymère isolant intégrant un matériau conducteur. Elle peut être composée de particules métalliques finement divisées, de polymères intrinsèquement conducteurs ou de noir de carbone, qui est utilisé pour améliorer la conductivité électrique. Ces matériaux composites sont fréquemment utilisés dans les encres conductrices pour la fabrication de circuits imprimés, et également dans les revêtements résistants à la corrosion.

✓ **Polymères conducteurs d'ions** : Ces polymères organiques, qui sont par nature des isolants électroniques, le déplacement des charges se fait à travers les ions. C'est la première fois que Michel Armand a employé des oxydes de polyéthylène, contenant un sel de lithium en solution, comme des électrolytes solides ont été développés dans les années 80. Parmi les exemples d'utilisation, on peut citer les batteries Lipolymère et les membranes de piles à combustible.[9]

✓ **Polymères présentant une conductivité intrinsèque** : Ces derniers sont composés de chaînes carbonées comportant des liaisons simples et doubles en alternance, Cela favorise donc la formation d'un réseau d'électrons π délocalisés, source de la conductivité électrique. Etant donné que la conductivité est de caractère polaire-ionique, Le mouvement des porteurs de charge (qu'ils soient des électrons ou des trous selon le type de conduction n ou p) est généralement limité.

Par conséquent, l'introduction de charges dans la structure permet d'obtenir une conductivité élevée. Le dopage, inspiré du principe des semi-conducteurs inorganiques, est défini comme l'insertion de ces charges dans la matrice polymérique. Cette opération peut être effectuée par oxydation, réduction ou parfois par réaction acide-base, en fonction de mécanismes différents de ceux utilisés pour les matériaux inorganiques.[9]

- ✓ **Caractéristiques des polymères :** Les polymères conducteurs ont des caractéristiques uniques qui les distinguent des polymères conventionnels. La conductivité électrique de ces matériaux fluctue entre 10^{-11} et 10^3 S/cm, en fonction de la structure du polymère et du niveau de dopage. Cette conductivité est garantie par des électrons délocalisés présents dans les doubles liaisons conjuguées, dont la concentration peut arriver à plusieurs porteurs de charge par centimètre cube. On doit noter que même de petites impuretés, représentant seulement 0,1 à 1%, peuvent provoquer des fluctuations de plusieurs échelles dans la conductivité. D'un point de vue magnétique, ces matériaux sont généralement caractérisés par leur paramagnétisme, ce qui signale la présence d'électrons non appariés. Ces propriétés font des polymères conducteurs de sérieux candidats pour des applications dans l'électronique flexible, l'optoélectronique et les dispositifs intelligents.[10]
- ✓ **Polyaniline :** Dans la classe des polymères intrinsèquement chauffeurs, la Polyaniline est distinguée par sa disponibilité et sa stabilité environnementale. La synthèse de la polyaniline a été réalisée par Green et Woodhead dès 1910. Une poudre de teinte sombre se créait [11].

I.2.1. Polyaniline

La polyaniline, ou PANI, est une substance en poudre de couleur vert sombre obtenue par polymérisation oxydative de l'aniline. Elle peut être préparée à différents niveaux d'oxydation. Elle se distingue par sa stabilité, sa simplicité de préparation ainsi que par ses propriétés électriques, optiques et électrochimiques. Ce polymère possède un comportement singulier parmi les polymères conducteurs.

Les premiers travaux sur l'électropolymérisation réussie de l'aniline sont apparus au début des années 1960 [12]. Ce n'est que vers les années 1980 que MacDiarmid a décrit la polyaniline comme un nouveau polymère conducteur [5].

I.2.2. Structure (formule chimique)

Les polyanilines ont été découvertes il y a plus d'un siècle et étaient connues sous le nom de noir d'aniline [13]. La formule chimique de l'aniline est donnée dans la (figure I.4)

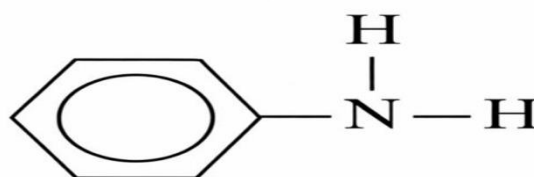


Figure I.4. Formule chimique du monomère d'aniline C_6H_7N .

Les recherches sur la PANI ont pris une nouvelle dimension dans les années 80.

En 1985, Mac Diarmid et al [14] ont montré que le sel d'éméraldine de la PANI possède des propriétés conductrices intéressantes. Le nom de PANI est donné pour une famille de polymères conducteurs, sa structure générale est montrée dans la (figure I.5)

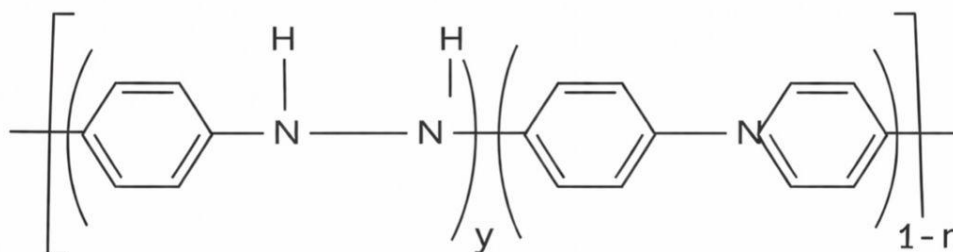


Figure I.5. Formule générale de la polyaniline.

I.2.3. Synthèse du PANI

Les techniques de polymérisation diffèrent en fonction du contrôle et des conditions : certaines sont faciles à appliquer mais peu précises, d'autres offrent une précision accrue mais sont restreintes, alors que d'autres encore permettent d'obtenir soit des polymères de haute pureté, soit une production efficace sans l'utilisation de solvant.

La polymérisation chimique par oxydation

La polymérisation par oxydation chimique est une technique fréquemment pratiquée dans un environnement aqueux ou organique à l'aide de divers agents oxydants.

Le rapport monomère/oxydant influence les caractéristiques du polymère et la synthèse se réalise à une température basse (0–2 °C) afin de prévenir des réactions secondaires [15].

Polymérisation à radicaux libres

En raison de sa simplicité et de sa flexibilité, la polymérisation radicalaire est couramment utilisée dans le secteur industriel. Cependant, elle n'offre pas un contrôle optimal de la masse molaire ni de la structure des polymères [17].

La polymérisation électrochimique

La voie électrochimique de synthèse offre de nombreux avantages par rapport à la voie chimique, en particulier le dépôt direct du polymère sur l'électrode et la possibilité de contrôler ses caractéristiques (épaisseur, morphologie et dopage) grâce à la charge appliquée.

Cependant, cette technique ne permet de produire que de petites quantités de matière, ce qui limite son utilisation à grande échelle [15].

Polymérisations en masse

Elles s'effectuent à partir de monomères de haute pureté, sans utilisation de solvant, en présence d'initiateurs. Ces méthodes permettent de produire des polymères de haute pureté,

souvent transparents, tels que le PMMA, le polystyrène et le PVC [16].

La polymérisation en phase gazeuse

Elle implique la réaction d'un monomère gazeux avec un catalyseur solide en lit fluidisé, garantissant ainsi un mélange optimal et une maîtrise thermique efficace. Elle est utilisée pour les oléfines légères, opère à des températures et pressions modérées, et offre la possibilité de produire le polymère sous forme de poudre sans recours à un solvant [16].

I.2.4. Processus de polymérisation de l'aniline

De nombreux chercheurs ont étudié le processus de polymérisation de l'aniline [45-48]. La première étape du processus de polymérisation consiste à oxyder le monomère afin de générer un Cation radical (Figure I.6).

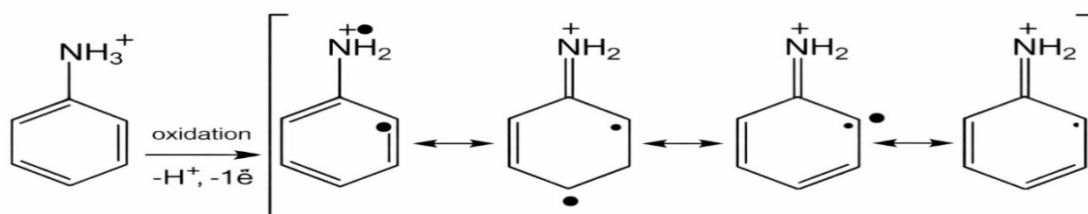


Figure I.6.Synthèse du radical de l'aniline.

Ensuite, deux méthodes sont suggérées :

- l'union du radical cation formé avec une molécule d'aniline neutre (Figure I-7).
- ou la combinaison de deux ions cationiques radicaux. (Figure I-8). (47)

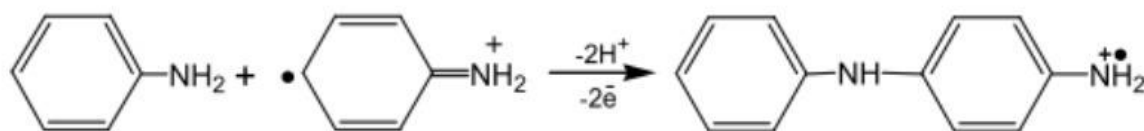


Figure I.7.Couplage cationique-radicalaire avec le monomère.

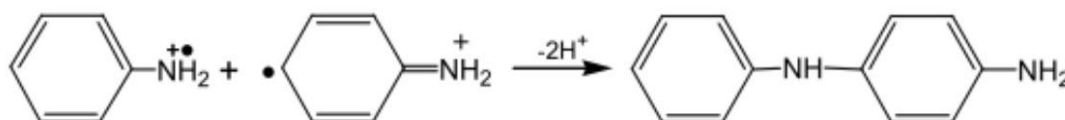


Figure I.8.Associatoin de deux cations-radicaux.

Dans la littérature, le second mécanisme est plus couramment reconnu. Au cours de la phase de propagation du polymère, le dimère est oxydé pour former un cation radical, qui est ensuite réuni à (i) un cation radical généré par l'oxydation de l'aniline ou (ii) un autre dimère de type radical cationique (Figure I.9).

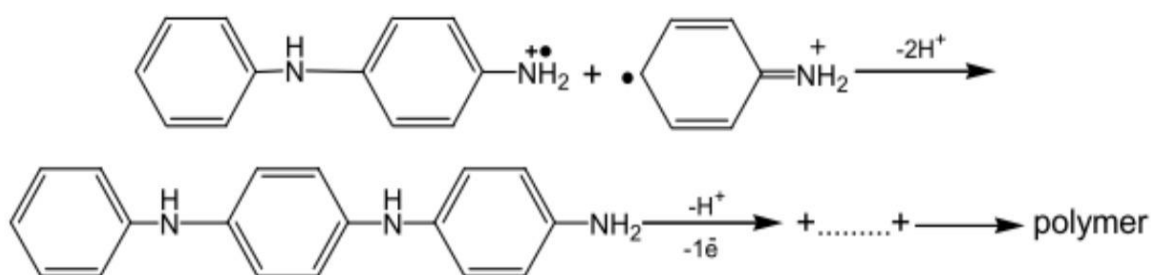


Figure I.9. Propagation de la chaîne du polymère

Le polymère obtenu selon le processus précisé ci-dessus se présente sous une forme réduite (leucoéméraldine). Au cours du processus de propagation, cette forme est ensuite oxydée et se transforme en pernigraniline, comme illustré sur la (figure I.10).

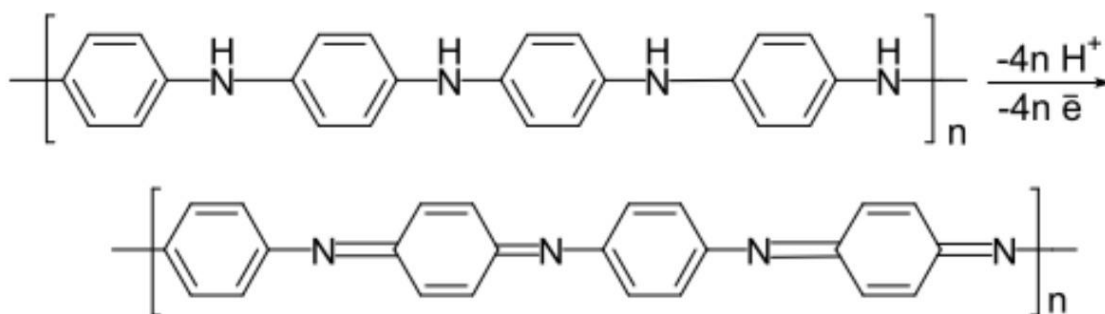


Figure I.10. Oxydation de la leucoéméraldine en pernigraniline.

Dans l'étape suivante, le polymère complètement oxydé est réduit vers un état semi-oxydé (éméraldine) grâce à des réactions d'oxydo-réduction du monomère (Figure I.11).

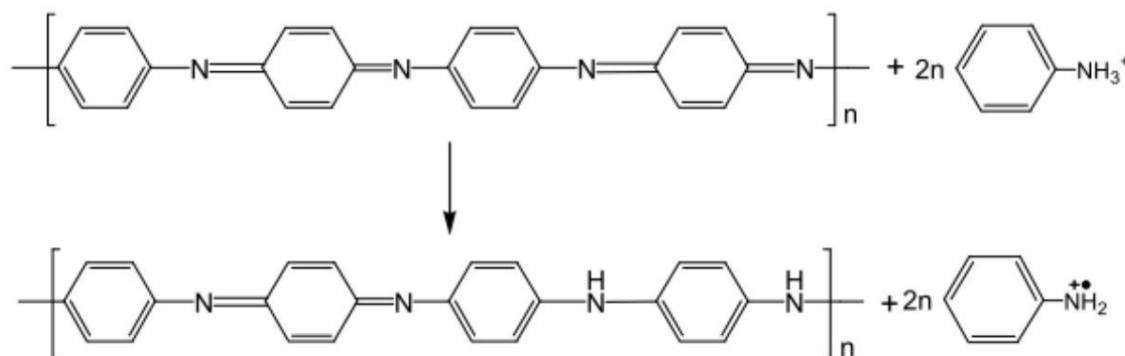


Figure I.9. Oxydation de la leucoéméraldine en pernigraniline.

La polymérisation a lieu dans un milieu acide, ce qui favorise simultanément la protonation de la forme basique de la polyaniline. À cette étape de la réaction, la polyaniline

est présente sous forme de sel d'émeraude. Outre le mécanisme idéal de formation par couplage des chaînes de PANI décrit précédemment, certaines réactions secondaires ont également été observées [49] (Figure I.12).

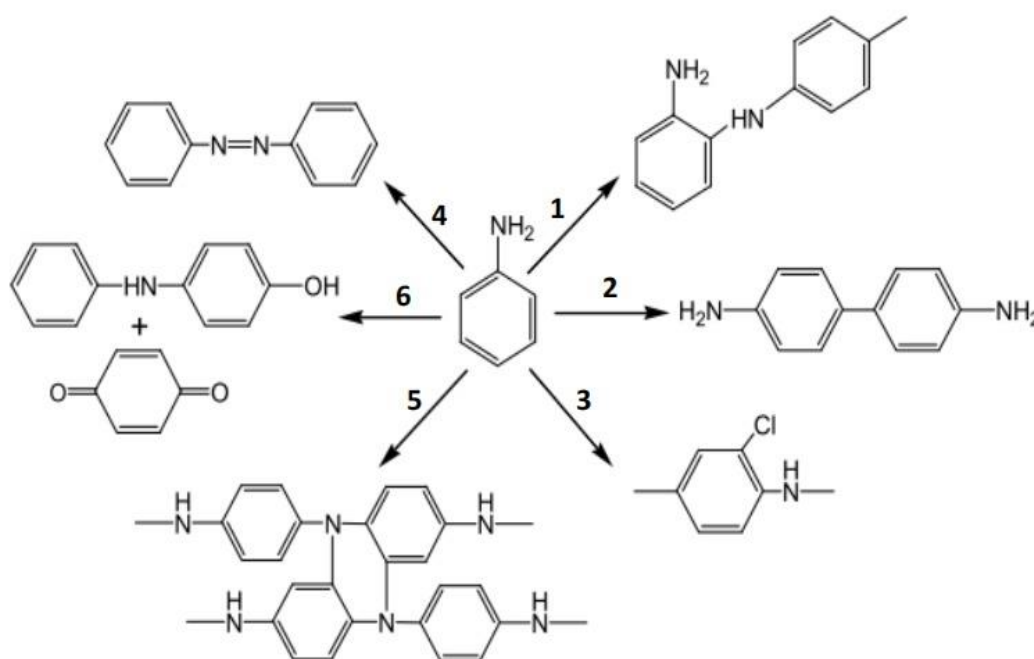


Figure I.10. Réactions secondaires lors de la synthèse chimique de la polyaniline.

- La liaison de l'aniline et de ses oligomères en position « ortho » (1).
- Formation de groupes benzidine (liaison bout à bout) (2).
- Chloration du noyau aromatique (dans les systèmes contenant HCl et LiCl) (3).
- Formation de liaisons N=N (groupes azoïques) (4).
- Établissement de liaisons inter chaînes par greffage N-CAr (5).
- Hydrolyse du polymère conduisant à la formation de groupes carbonyles (=O) et hydroxyles (-OH).

Ces réactions introduisent des espèces indésirables dans la structure du polymère, générant ainsi des défauts au sein de la chaîne polymérique.

I.2.5. Les utilisations de la polyaniline

La polyaniline, en tant que polymère conducteur, présente un fort potentiel d'application grâce à sa légèreté, sa conductivité électrique, sa flexibilité mécanique et son faible coût. Elle suscite un intérêt particulier en raison de son coût relativement faible et de sa structure, qui lui permet d'exister sous trois différents états d'oxydation, chacun présentant une couleur distincte.

Ses propriétés peuvent être modulées par dopage acide ou basique, ce qui influence sa conductivité et ses caractéristiques physico-chimiques. Cette particularité fait de la polyaniline un matériau particulièrement attrayant pour de nombreuses applications technologiques, notamment dans le domaine des capteurs de vapeurs acides et basiques ainsi que des supercondensateurs. Les principales applications de la polyaniline peuvent être énumérées comme suit :

- Détecteur de gaz : NH_3 , CO_2 , NO_3 .
- Indicateurs de pH.
- Agents anticorrosion.
- Peintures et adhésifs conducteurs [18].
- Protection contre les interférences électromagnétiques (IEM) : traditionnellement assurée par des métaux tels que le cuivre, cette fonction peut désormais être réalisée à l'aide de polymères conducteurs comme la polyaniline. En raison de la miniaturisation des équipements électroniques, la demande en matériaux plus légers, flexibles et faciles à mettre en œuvre est devenue de plus en plus importante.

I.3. Nanocomposie

Les nanocomposites sont des matériaux composites contenant au moins une phase dont une ou plusieurs dimensions sont de l'ordre du nanomètre. Ils peuvent être classés selon la dimensionnalité de cette phase nanométrique : les structures 0D (zéro dimension) correspondent aux nanoparticules, les structures 1D (une dimension) aux nanotubes et aux nanotiges, tandis que les structures 2D (deux dimensions) correspondent aux couches ou feuillets nanométriques [22].

Grâce à l'incorporation de nanomatériaux, ces composites présentent des propriétés considérablement améliorées par rapport aux matériaux conventionnels. Ils trouvent ainsi des applications dans de nombreux domaines, notamment l'électronique, la médecine, l'énergie et la science des matériaux. Parmi les différentes catégories de nanocomposites, ceux associant le graphène à des oxydes métalliques suscitent un intérêt croissant en raison des propriétés synergiques résultant de cette combinaison, ouvrant la voie à de nombreuses applications prometteuses [21].

L'utilisation des composites hybrides constitués de polymères conducteurs et de nanoparticules d'oxydes métalliques est en constante augmentation dans divers domaines, notamment le stockage de l'énergie, les batteries, l'énergie solaire, les dispositifs biomédicaux et les supercondensateurs. Parmi les polymères conducteurs, la poly(aniline) (PANI) se

distingue par sa bonne stabilité thermique et environnementale, sa conductivité électrique élevée ainsi que sa facilité de synthèse et de mise en œuvre [19].

Les propriétés mécaniques et électrochimiques des nanocomposites peuvent être améliorées par l'incorporation de nanoparticules inorganiques, telles que l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), le dioxyde de titane (TiO_2) et le carbure de titane (TiC), dans la matrice de polyaniline. Ces matériaux présentent un fort potentiel pour les applications de stockage d'énergie, en particulier dans le domaine des supercondensateurs. Toutefois, certains défis subsistent, notamment en ce qui concerne la dispersion homogène des nanoparticules au sein de la matrice polymère ainsi que la stabilité cyclique des électrodes au cours des cycles de charge et de décharge [23].

Références bibliographiques :

- [1] C. De Caro and C. Haller, UV/Vis Spectrophotometry - Fundamentals and Applications.
- [2] L. Lamiri, "Analyse des propriétés électrochimiques et spectroscopiques des films de polymères conducteurs issus de l'électropolymérisation d'hétérocycles pentagonaux (thiophène, pyrrole, furanne)," Mémoire de magister, Univ. Farhat Abbas, Sétif, Algérie, 2011.
- [3] A. Champagne, "Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux dérivés de la polyaniline," Mémoire de magister, Univ. Laval, Québec, Canada, 2011.
- [4] S. Carquigny, "Conception, caractérisation et mise en œuvre de matériaux organiques conducteurs pour le développement de capteurs de gaz pour l'environnement," Thèse de doctorat, Univ. Lille-1, France, 2011.
- [5] N. Harfouche, "Électrodéposition de revêtements composites à base de polyaniline pour des applications de batterie lithium-ion et de protection contre la corrosion," Thèse de doctorat, Univ. Ferhat Abbas, Sétif, Algérie, 2016.
- [6] Z. Oghi, "Mesure automatisée du spectre d'absorption optique des cellules solaires," Mémoire de master, Univ. Mohamed Khider, Biskra, Algérie, 2014.
- [7] H. Kebiche, "Étude de la synthèse par voie chimique de nanostructures de polyaniline et de nanocomposites de polyaniline/particules métalliques – Application à la détection d'ammoniac," Thèse de doctorat, Univ. Ferhat Abbas Sétif 1, Sétif, Algérie, 2014.
- [8] M. Hasseni, "Effet d'additif sur les propriétés d'un polymère semi-conducteur à base de polyaniline – Modélisation," Mémoire de master, Univ. Mohamed Khider, Biskra, Algérie, 2020.
- [9] D. Gendron, "Synthèse et étude de nouveaux dérivés du 2,7-carbazole," Thèse de doctorat, Univ. Laval, Québec, Canada, 2012.
- [10] Gratien, "Spectroscopie ultraviolet-visible et infrarouge de molécules clés atmosphériques," Thèse de doctorat, Univ. Paris-Est, France, 2008. [En ligne]. Disponible : <https://theses.hal.science/tel-00846616v1>
- [11] W. Liu, J. Kumar, S. Tripathy, K. J. Senecal, and L. Samuelson, "Enzymatically synthesized conducting polyaniline," J. Am. Chem. Soc., vol. 121, pp. 71–78, 1999.
- [12] S. Palaniappan and A. John, "Polyaniline materials by emulsion polymerization pathway," Prog. Polym. Sci., vol. 33, pp. 732–758, 2008.
- [13] G. Green and E. Woodhead, "Aniline-black and allied compounds," J. Chem. Soc. Trans., vol. 97, pp. 2388–2403, 1910.
- [14] A. G. Macdiarmid, J.-C. Chiang, M. Halpern, W.-S. Huang, S.-L. Mu, L. D. Nanaxakkara, S. W. Wu, and S. I. Yaniger, "Polyaniline: Interconversion of metallic and insulating forms,"

Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol. 121, pp. 173–180, 1985.

[15] H. Kebiche, "Étude de la synthèse par voie chimique de nanostructures de polyaniline et de nanocomposites de polyaniline/particules métalliques – Application à la détection d'ammoniac," Thèse de doctorat, Univ. Ferhat Abbas Sétif 1, Sétif, Algérie, 2014.

[16] A. Boughezel, "Élaboration et caractérisation de matériaux composites à base de polymères thermoplastiques et d'une charge conductrice," Thèse de doctorat, Univ. Mohamed Khider, Biskra, Algérie, 2024.

[17] G. Delaittre, "Polymérisation radicalaire contrôlée en émulsion et dispersion – Synthèse de nanoparticules thermo- et/ou pH sensibles," Thèse de doctorat, Univ. Pierre et Marie Curie, Paris VI, France, 2008.

[18] I. Negadi and I. Alikadi, "Synthèse et applications de nanofibres de polyaniline," Mémoire de master, Univ. Belhadj Bouchaib, Aïn Témouchent, Algérie, 2017.

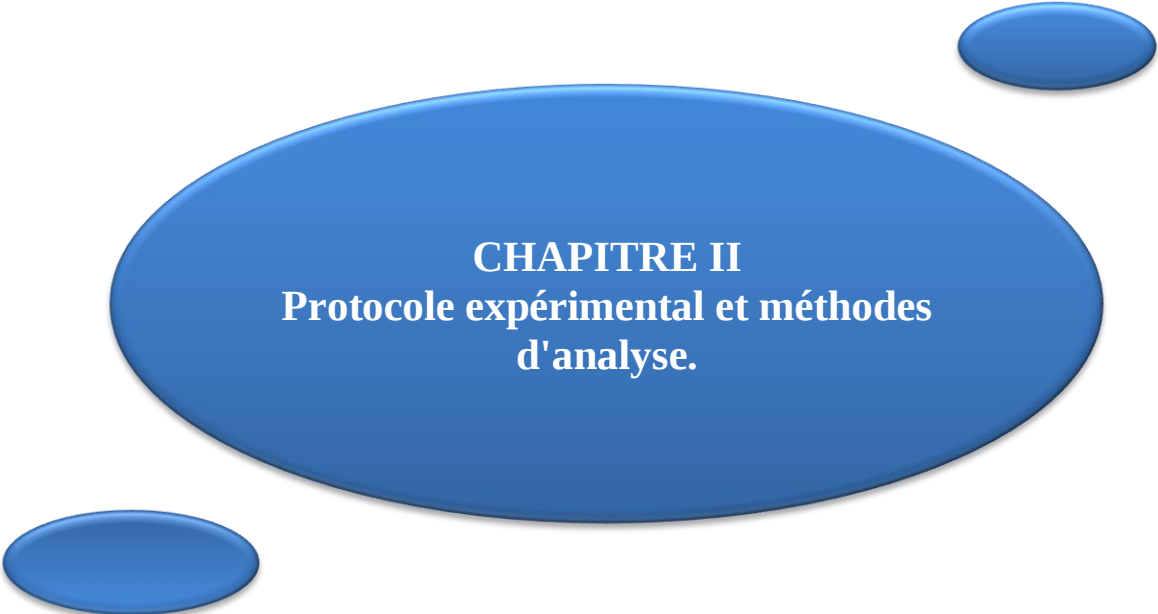
[19] B. Dakshayini, K. R. Reddy, A. Mishra, N. P. Shetti, S. J. Malode, S. Basu, S. Naveen, and A. V. Raghu, "Role of conducting polymer and metal oxide-based hybrids for applications in amperometric sensors and biosensors," *Microchem. J.*, vol. 147, pp. 7–24, 2019.

[20] M. N. U. Rehman, T. Munawar, M. S. Nadeem, F. Mukhtar, A. Maqbool, M. Riaz, S. Manzoor, M. N. Ashiq, and F. Iqbal, "Facile synthesis and characterization of conducting polymer-metal oxide based core-shell PANI-Pr₂O–NiO–Co₃O₄ nanocomposite as electrode material for supercapacitor," *Ceram. Int.*, vol. 47, pp. 18497–18509, 2021.

[21] I. Derkaoui, "Étude des nanocomposites d'oxydes de vanadium sur du graphène : Synthèse et amélioration de leurs performances optoélectroniques," Thèse de doctorat, Univ. Sidi Mohammed Ben Abdellah, Fès, Maroc, 2018.

[22] M. Khenfouch, U. Buttner, M. Baïtoul, and M. Maaza, "Synthesis and characterization of mass-produced high-quality few-layered graphene sheets via a chemical method," *Graphene*, 2014.

[23] M. Zenasni, A. Quintero-Jaime, A. Benyoucef, and A. Benghalem, "Synthesis and characterization of polymer/V₂O₅ composites based on poly(2-aminodiphenylamine)," *Polym. Compos.*, vol. 42, pp. 1064–1074, 2021



CHAPITRE II

Protocole expérimental et méthodes d'analyse.

Dans ce chapitre, nous présenterons les différents matériaux et produits chimiques utilisés dans le cadre de ce travail, notamment les oxydes métalliques, le monomère, le polymère ainsi que les solvants employés. Nous décrirons ensuite le mode opératoire adopté pour l'élaboration des matériaux. Enfin, les différentes techniques d'analyse ainsi que les appareillages utilisés pour la caractérisation des matériaux préparés seront présentés.

II.1. Matériaux et méthode d'élaboration

II.1.1. Monomère et Polymère utilisés

Nous avons utilisé de l'aniline, de l'acide chlorophénylique, de l'oxyde d'aluminium ainsi que du méthanol (96 %). Ces produits ont été acquis auprès des sociétés Sigma-Aldrich et Biochem. Les réactifs employés présentent des caractéristiques physicochimiques spécifiques.

Aniline

L'aniline, également appelée benzène-amine, est la plus simple des amines aromatiques primaires. Elle constitue un composé essentiel dans la synthèse de macromolécules fonctionnelles, notamment les fluides caloporteurs à base d'urée (CLT) ainsi que les semi-conducteurs et conducteurs organiques (CO et SCO) [1,2].

Elle est produite par réduction catalytique du nitrobenzène [2].

L'aniline possède plusieurs dérivés importants, tels que les toluidines, les xylidines et les anisidines [2].

PVA

L'alcool polyvinylique (PVA ou PVOH) est un polymère obtenu par hydrolyse alcaline du poly (acétate de vinyle) (PVAc), en présence de soude ou de potasse. Bien que le poly (alcool vinylique), de formule générale $-(CH_2 - CHOH)_n-$, soit souvent présenté de manière simplifiée, il s'agit en réalité d'un matériau dont les propriétés peuvent varier en fonction du degré d'hydrolyse et de la présence résiduelle de motifs acétate, conduisant à des copolymères PVAc/PVA. Ces variations influencent fortement ses propriétés physicochimiques et ses applications, notamment en fonction de la masse moléculaire (ou degré de polymérisation) et du taux d'hydrolyse [3].

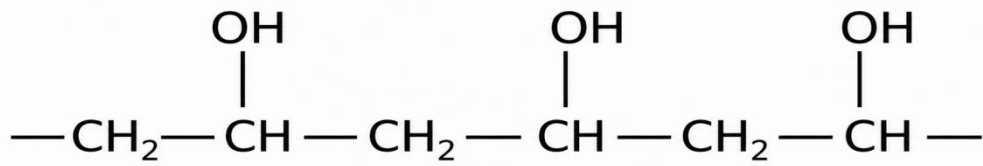


Figure II.1. Structure chimique du polyalcool vinylique (PVA).

OXYDE Al_2O_3

Les particules d' Al_2O_3 nécessitent une attention particulière. Elles sont exceptionnellement solides, robustes et résistantes à l'usure [5].

Elles constituent le matériau de renforcement le plus prometteur et le plus indispensable dans les composites à matrice d'aluminium (AMC) en raison de leur stabilité thermique et chimique [4–6]

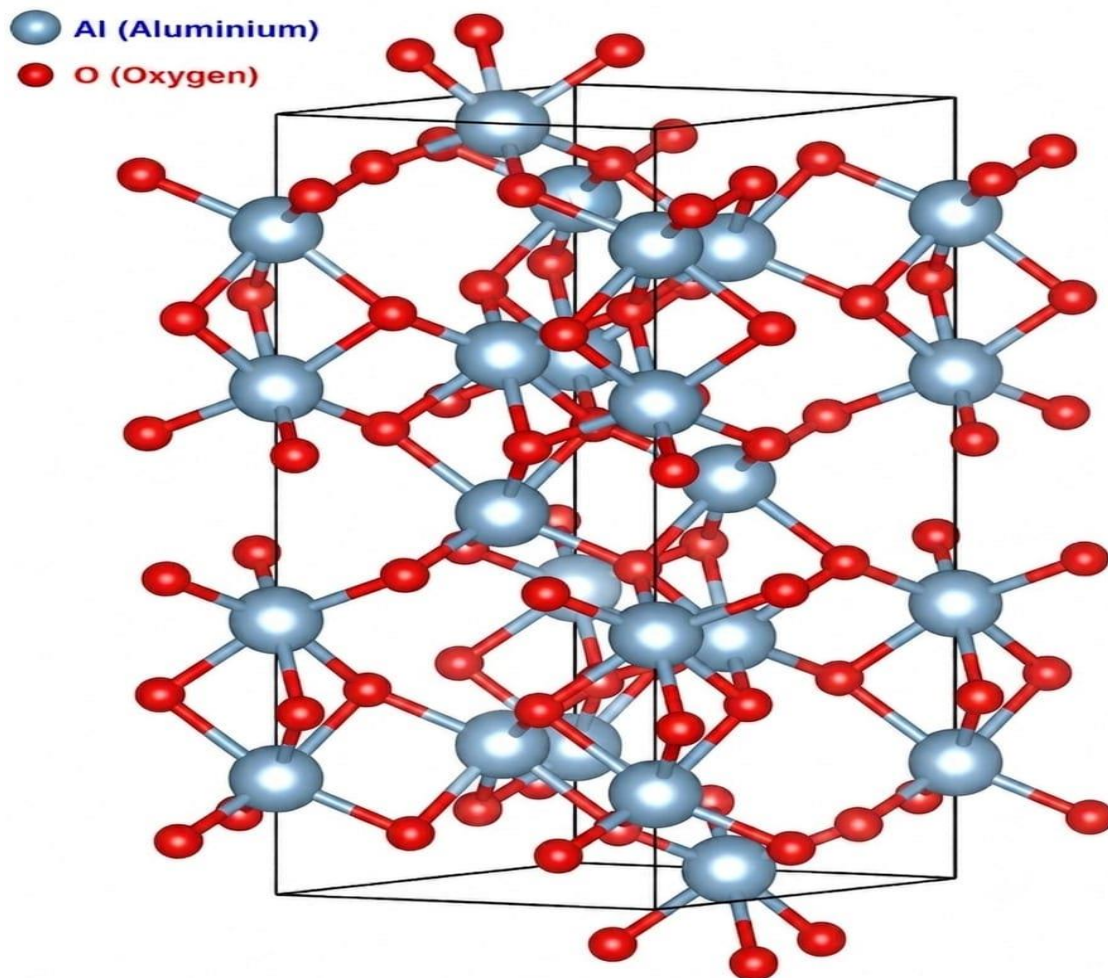


Figure II.2. Structure cristalline de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) [8].

Acide hydrochlorique (HCl)

principalement utilisé en tant qu'agent de dopage acide et pour le lavage du polymère formé suite à une polymérisation par oxydation.

Le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$)

utilisé comme agent principal d'oxydation lors de la synthèse oxydative de la polyaniline (PANI).

Ethanol à 96%

employé comme agent de nettoyage pour éliminer efficacement les impuretés organiques et les restes de monomères non réagis.

Tableau II.1: Liste des produits chimiques utilisés

Produit	Formule Chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté %	Marque
Aniline	$C_6H_5NH_2$	93,13	99,5	PANREAC
Oxyde d'aluminium	Al_2O_3	101,96	98	SIGMA_ALDRICH
Ethanol	C_2H_6O	46,07	96	SPECILAB
Persulfate de potassium	$K_2S_2O_8$	270,31	98	BIOCHEM
Alcool polyvinyle	$(C_2H_4O)_n$		95	BIOCHEM
Acide chlorhydrique	HCl	36,46	35	BIOCHEM

Tableau II.2: Compositions des échantillons synthétisés

Réaction	PANI%	PVA%	Al ₂ O ₃ %
1	90	5	5
2	80	10	10
3	70	10	20
4	70	20	10

II.2. Procédure d'opération

II.2.1. Préparation de la solution de PVA

Le polyalcool vinylique (PVA) a été utilisé dans cette étude sous forme de polymère commercial. Les quantités nécessaires ont été pesées selon les différentes compositions étudiées. Ensuite, le PVA a été ajouté progressivement au milieu réactionnel sous agitation continue afin d'assurer une bonne dissolution et d'obtenir une solution homogène.

II.2.2. Utilisation de l'oxyde d'aluminium (Al₂O₃)

L'oxyde d'aluminium (Al₂O₃) utilisé dans cette étude a été fourni sous forme de poudre commerciale de haute pureté (98 %) par la société Sigma-Aldrich. Les quantités nécessaires ont été soigneusement pesées selon les différentes compositions étudiées. La poudre d'Al₂O₃ a ensuite été ajoutée progressivement sous agitation continue afin d'assurer une bonne dispersion des particules dans le milieu réactionnel.

II.2.3. Préparation du composite PANI/Al₂O₃/PVA

Le composite PANI/PVA/Al₂O₃ a été élaboré par polymérisation oxydative de l'aniline.

- ✓ 50 mL d'acide chlorhydrique (HCl, 1 M) ont été mélangés avec 2 mL d'aniline dans un bain de glace sous agitation constante.
- ✓ Après 30 min, le PVA a été ajouté progressivement au milieu réactionnel.
- ✓ L'oxyde d'aluminium (Al₂O₃) a ensuite été introduit sous agitation continue.
- ✓ 3 g de persulfate de potassium (K₂S₂O₈) ont été ajoutés comme agent oxydant.
- ✓ Le système a été maintenu à basse température pendant une heure supplémentaire.
- ✓ 50 mL d'HCl ont ensuite été ajoutés.

- ✓ Le mélange a été laissé sous agitation à température ambiante pendant une nuit afin d'obtenir le composite PANI/PVA/Al₂O₃

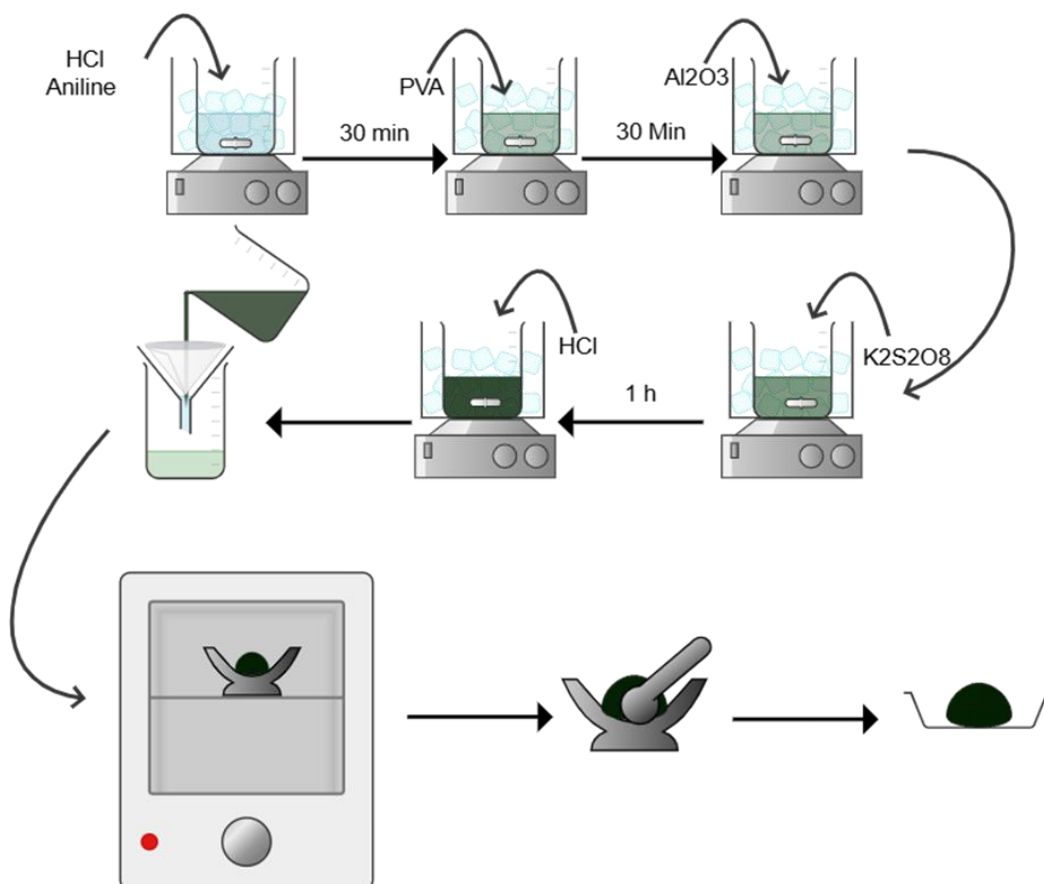


Figure II.3. Les étapes de synthèse du matériau

II.3. Méthodes de caractérisation

Dans notre travail, différentes techniques d'analyses physico-chimiques ont été utilisées pour la caractérisation de nos matériaux, telles que : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse par dispersion d'énergie (MEB-EDS), la spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR-FTIR), la spectroscopie UV-Visible, L'évaluation de la surface spécifique selon la méthode BET, ainsi que des caractérisations électrochimiques.

II.3.1. Technique de mesure de la surface spécifique BET

L'instrument Micromeritics ASAP 2420 est un dispositif utilisé pour déterminer la surface spécifique et la porosité des matériaux en utilisant les méthodes d'adsorption et de désorption de l'azote gazeux. Il repose sur la méthode BET pour mesurer la surface spécifique et permet également de déterminer la taille des pores ainsi que leur distribution.

Cet équipement est couramment employé pour la caractérisation des nanomatériaux,

des poudres et des composites, afin d'étudier leurs propriétés de surface et leurs caractéristiques structurales.



Figure II.4.Dispositif d'évaluation de la surface spécifique et la porosité BET (Micromeritics ASAP 2420).

II.3.2. Fourier Transforma Infrayé Spectroscopie (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy) en mode réflexion totale atténuée (ATR, Attenuated Total Reflectance) est une technique d'analyse non destructive utilisée pour la caractérisation qualitative des composés organiques et inorganiques. Elle permet d'étudier les interactions moléculaires et d'identifier les groupes fonctionnels présents dans les matériaux solides grâce à la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques.

Cette technique fournit des informations précieuses sur la structure des matériaux en analysant les différents modes de vibration des liaisons chimiques qui les constituent.

L'analyse FTIR de nos matériaux sous forme de poudre a été réalisée à l'aide d'un spectromètre de marque [à compléter], dans la gamme spectrale comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} , avec une résolution de 2 cm^{-1} .

II.3.3. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique analyses largement utilisée pour étudier la structure cristalline des matériaux grâce à l'interaction des rayons X avec la matière.

L'analyse a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre de marque PANalytical, équipé d'une anticathode en cuivre ($\text{CuK}\alpha$) de longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$

Les mesures ont été effectuées sous une tension de 40 kV et un courant de 40 mA. Un filtre en nickel (Ni) a été utilisé afin d'éliminer les radiations parasites. L'acquisition des données a été réalisée selon une configuration source-détecteur, dans une plage angulaire 2θ comprise entre 5° et 80° , avec un pas de mesure $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$. Les logiciels HighScore et OriginPro 18 ont été utilisés pour l'analyse et le traitement des diffractogrammes obtenus.

Détermination de la taille des cristallites

L'estimation de la taille moyenne des cristallites (D) du nanocomposite PANI/PVA/ Al_2O_3 a été réalisée à l'aide de l'équation de Scherrer :

$$D = \frac{K \times \lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

où :

D : Taille moyenne des cristallites (nm).

K : Constante de Scherrer, généralement prise égale à 0,9 .

λ : Longueur d'onde des rayons X (0,15406 nm).

β : Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (FWHM), exprimée en radians.

θ : Angle de Bragg correspondant au pic de diffraction considéré.

II.3.4. Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation qui permet d'observer la morphologie et la topographie de surface des matériaux à haute résolution. Cette technique repose sur l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la surface de l'échantillon, produisant différents signaux qui permettent d'obtenir des images détaillées de sa structure et de sa morphologie, l'état de surface, l'homogénéité ainsi que la taille des grains présents dans l'échantillon analysé.

Par ailleurs, la spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (**EDS** ou **EDX**, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) permet d'identifier les éléments chimiques constituant l'échantillon et d'en déterminer la composition élémentaire.

Nos échantillons ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage à l'aide d'un microscope Thermo Scientific Axia, fonctionnant sous une tension accélératrice comprise entre 3 et 20 kV et équipé d'un système d'analyse EDS.



Figure II.5.Appareil Thermo Scientific Axia utilisé pour l'analyse XPS des surfaces.

II.3.5. Spectroscopie UV-Visible

L'analyse par spectrophotométrie UV-Visible est une technique de caractérisation basée sur l'interaction entre la matière et le rayonnement électromagnétique dans les domaines de l'ultraviolet et du visible. Elle permet de mesurer l'absorbance des échantillons en fonction de la longueur d'onde.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre Thermo Scientific Evolution 220 UV-Visible, couvrant une plage spectrale comprise entre 200 et 800 nm.

Des solutions de polyaniline (PANI) ont été préparées et analysées dans des cuvettes en quartz.

Les spectres d'absorption obtenus ont permis d'identifier les transitions électroniques caractéristiques du PANI, notamment la transition $\pi-\pi^*$ dans la région ultraviolette ainsi que les transitions associées aux états polaroniques dans le domaine visible.

Par ailleurs, l'énergie de bande interdite (E_g), également appelée gap énergétique, a été déterminée à partir des données UV-Visible à l'aide de la méthode de Tauc. Cette méthode consiste à tracer la courbe de $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de l'énergie du photon ($h\nu$), puis à extrapoler la partie linéaire de la courbe afin d'estimer la valeur de E_g .

Cette énergie constitue un paramètre essentiel pour la compréhension des propriétés électroniques du PANI, notamment en relation avec son état d'oxydation et son degré de dopage.



Figure II.6. Spectrophotomètre UV-Visible utilisé pour les analyses spectrophotométriques.

II.4. Analyse électrochimiques des matériaux

L'électrochimie est une technique d'analyse basée sur l'étude des transferts d'électrons entre un matériau et un électrolyte sous l'effet d'un potentiel électrique contrôlé. Cette méthode est particulièrement adaptée à l'étude des polymères conducteurs, tels que la polyaniline (PANI) et le polypyrrole, car elle permet d'évaluer leur comportement rédox, leur capacité de transport de charges ainsi que leur stabilité électrochimique.

Dans le cadre de cette étude, les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un système électrochimique **CORRTEST**, équipé d'un potentiostat/galvanostat couplé à une cellule électrochimique à trois électrodes :

- Une électrode de référence **Ag/AgCl** dans une solution de KCl 3 M.
- Une électrode auxiliaire en platine.
- Trois types d'électrodes à cavité utilisées comme électrodes de travail.

Le système est piloté par le logiciel **NOVA 2.1**, dédié à l'acquisition, au traitement et à l'analyse des données électrochimiques. Successeur des logiciels GPES et FRA, NOVA intègre plusieurs années d'expérience et d'innovations technologiques dans le domaine de l'électrochimie. Il permet de concevoir des protocoles expérimentaux, d'acquérir et d'analyser les données, ainsi que de générer des graphiques directement exploitables pour des publications scientifiques. Son interface intuitive en fait un outil performant et facile à utiliser.



Figure II.7. Corrtest Instruments Potentiostat/Galvanostat.

Cellule électrochimique

La cellule électrochimique est constituée principalement de quatre composants : l'électrode de référence, la contre-électrode (ou électrode auxiliaire), l'électrode de travail et la solution électrolytique.



Figure II.8. Cellule électrochimique [11].

Électrode de référence

L'électrode de référence est une électrode dont le potentiel est stable et parfaitement connu. Elle sert de point de référence dans la cellule électrochimique pour la mesure et le contrôle du potentiel de l'électrode de travail.

La stabilité de son potentiel est généralement assurée par un système rédox dont les concentrations des espèces chimiques sont maintenues constantes, soit par saturation, soit à l'aide d'une solution tampon. De plus, le courant traversant cette électrode est maintenu pratiquement nul afin de ne pas perturber son potentiel.

Cette condition est rendue possible grâce à la présence d'une contre-électrode, qui assure le passage du courant dans la cellule électrochimique, ainsi qu'à l'impédance d'entrée très élevée de l'électromètre, généralement supérieure à $10^{12} \Omega$.

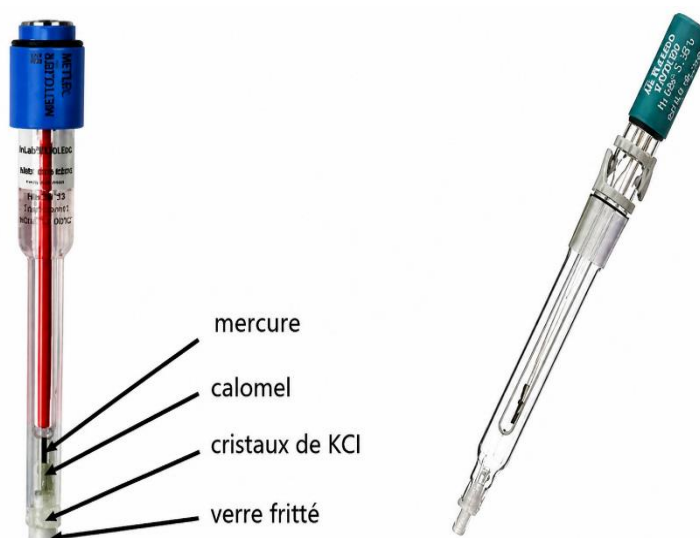


Figure II.9. Électrode de référence [11].

Électrode auxiliaire (ou contre-électrode)

L'électrode auxiliaire, également appelée contre-électrode, est utilisée pour assurer la fermeture du circuit électrique dans la cellule électrochimique. Elle est généralement constituée d'un matériau inerte, tel que le platine, le graphite ou le carbone vitreux. Elle ne participe pas directement aux réactions électrochimiques étudiées.

Étant donné que le courant circule entre l'électrode de travail et la contre-électrode, la surface de cette dernière (source/puits d'électrons) doit être plus grande que celle de l'électrode de travail afin d'éviter toute limitation de la cinétique des processus électrochimiques analysés.



Figure II.10. Contre électrode [11].

Électrode de travail

L'image ci-dessous illustre une électrode de travail employée. L'échantillon examiné est déposé sur le graphite, qui agit comme un support conducteur. L'échantillon est maintenu en position par la pâte isolante, alors que l'interface électrique autorise le raccordement au circuit de mesure.

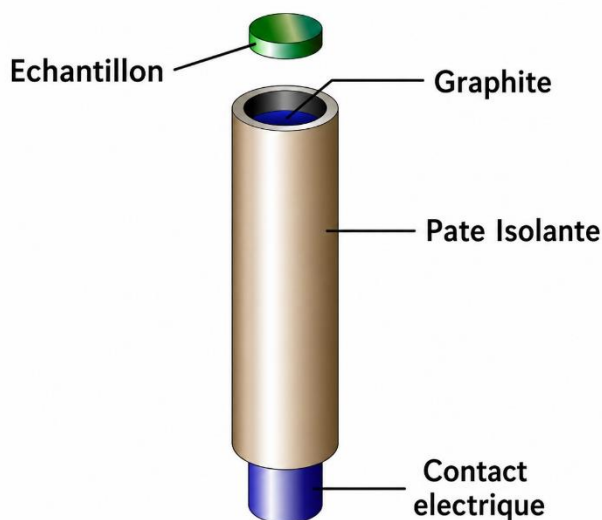


Figure II.11. Electrode de travail [11].

Solution électrolytique

Pour l'ensemble des tests électrochimiques, une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (HCl) à 1 M est utilisée comme électrolyte. Ce choix est justifié par la capacité du HCl à assurer une excellente conductivité ionique du milieu.

Dans le cas de la polyaniline, l'acide chlorhydrique joue également un rôle essentiel en tant qu'agent dopant, car il permet la protonation des sites azotés de la chaîne polymérique. Cette protonation entraîne une augmentation significative de la conductivité électrique du matériau.

Ainsi, le HCl permet non seulement l'étude des propriétés rédox de la PANI, mais aussi le maintien de son état conducteur, correspondant à la forme "emeraldine salt".

II.4.1. Voltamétrie cyclique (CV)

Il s'agit d'une méthode électrochimique utilisée pour étudier la relation entre le potentiel appliqué et le courant mesuré. Elle permet d'analyser les réactions d'oxydoréduction et de comprendre le comportement des matériaux sous différents potentiels électriques.

Le potentiel est balayé de manière linéaire dans les deux sens (aller et retour) en fonction du temps, ce qui facilite la détection des espèces électroactives ainsi que l'étude de leurs propriétés électrochimiques. L'inversion du sens de balayage permet d'observer simultanément le comportement des réactifs et des produits, et ainsi d'évaluer la réversibilité des réactions.

La vitesse de balayage constitue un paramètre clé permettant de contrôler la cinétique des réactions (réversible, quasi-réversible ou irréversible). Sa variation permet également d'étudier les mécanismes réactionnels dans différentes conditions. La voltamétrie cyclique est généralement applicable à tous types d'électrodes et d'électrolytes [7].

Dans cette étude, le potentiel de l'électrode est appliqué de manière linéaire à une vitesse de balayage donnée (par exemple 10 ou 50 mV/s), tandis que le courant est enregistré (Compton et Banks, 2011). L'électrode reste immobile et l'électrolyte n'est pas agité, ce qui peut entraîner des variations locales de concentration des espèces dans la cellule.

Le potentiel est généralement augmenté jusqu'à une valeur maximale (E_{high}), puis diminué jusqu'à une valeur minimale (E_{low}), avant d'être à nouveau augmenté, formant ainsi un cycle. Ce principe correspond à la voltamétrie cyclique.

Le graphique illustre l'évolution du potentiel et du courant au cours d'une expérience de voltamétrie cyclique.

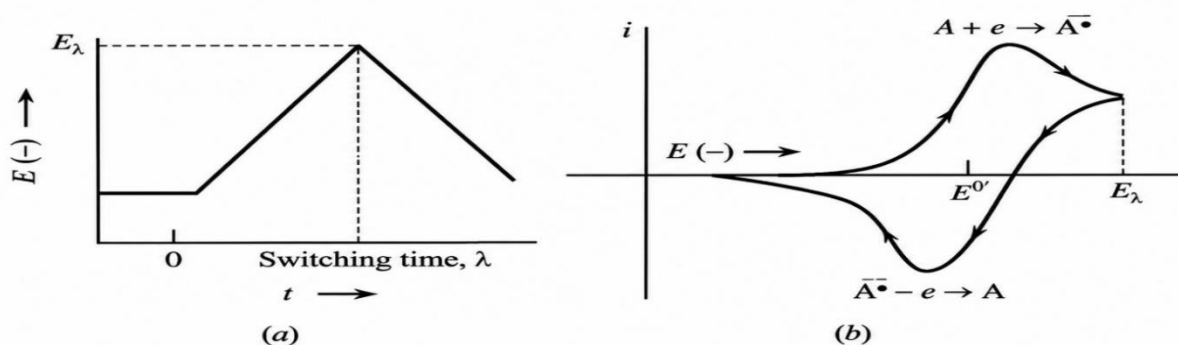


Figure II.12. Voltammétrie cyclique : (a) forme du potentiel de l'électrode ; (b) Voltamogramme résultant [11].

II.4.2. Impédance spectroscopique (spectroscopie d'impédance électrochimique)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) l'impédance représente une généralisation de la résistance électrique. Lorsqu'une tension (E) est appliquée à une résistance (R), un courant (I) la traverse selon la relation : $R = E/I$ [8].

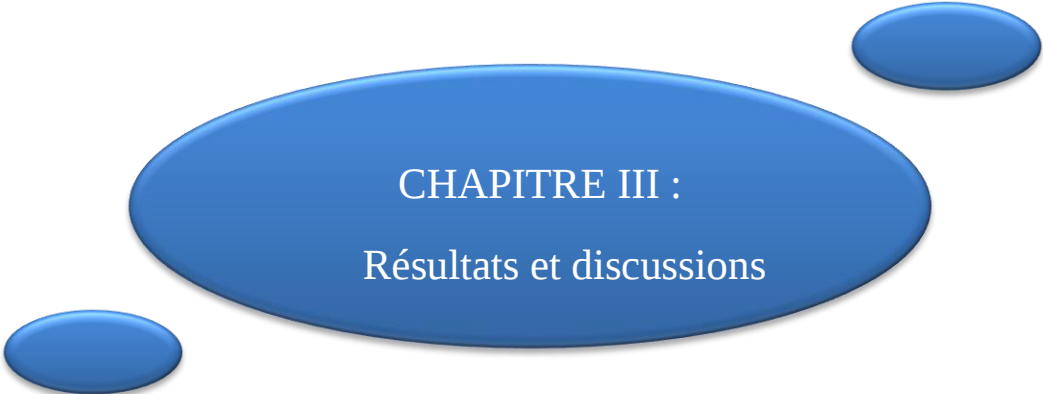
La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode de caractérisation très efficace, couramment utilisée dans divers domaines tels que l'énergie, l'électrocatalyse, la médecine, le génie électrique, l'électrochimie, la microélectronique et l'industrie pharmaceutique. Elle est également employée comme outil de contrôle de qualité et permet de mieux comprendre les processus électrochimiques. Les résultats d'impédance sont généralement représentés sous forme de diagrammes de Nyquist [9].

Cette technique repose sur la perturbation du système électrochimique autour de son point de fonctionnement (E_{cor} , I_{cor}). La perturbation appliquée est de faible amplitude (généralement $E_0 \approx 10$ mV). La réponse en courant est sinusoïdale, ce qui permet de considérer le système comme linéaire dans ces conditions.

L'effet du film inhibiteur est étudié à l'aide de la SIE. L'analyse des données expérimentales d'impédance est réalisée à partir de circuits électriques équivalents, en utilisant une méthode d'ajustement par moindres carrés non linéaires, implémentée dans le logiciel Zview de Solartron [10].

Références bibliographiques :

- [1] T. T. Tidwell, "Angew. Chem. Int. Ed.," vol. 47, p. 1016, 2008.
- [2] B. Amini, "Aniline and its derivatives," in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Hoboken, NJ, USA : John Wiley & Sons, 2003.
- [3] Y. Bian, "Durabilité des géosynthétiques en poly (alcool vinylique)," Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Arts et Métiers, Paris, France, 2019.
- [4] J. S. Xu, G. Chen, Z. Y. Zhang, Y. T. Zhao, T. Zhang, C. T. Y. Zhang, and D. L. Ding, "Effect of Al–3 wt. % Al₂O₃ master alloy fabricated by calcined kaolin on grain refinement and mechanical properties of A356 alloy," *J. Alloys Compd. *, vol. 862, p. 158512, 2021.
- [5] J. J. Zhang, D. M. Lu, F. X. Yin, H. Yu, P. G. Ji, Y. F. Li, and Q. Z. Wang, "Microstructure and mechanical properties of high damping Zn–Al eutectoid alloy reinforced by in-situ formed Al₂O₃ and Al₃Zr particles," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 35, pp. 1956–1974, 2025.
- [6] T. E. J. Edwards, T. L. Xie, N. M. Della Ventura, D. Casari, C. Guerra, E. Huszár, X. Maeder, J. J. Schwiedrzik, I. Utke, L. Pethö, and J. Michler, "On the thinnest Al₂O₃ interlayers in Al-based nanolaminates to enhance strength, and the role of constraint," *Acta Mater. *, vol. 240, p. 118345, 2022.
- [7] I. Fotsing, "Étude par voltammétrie cyclique des conditions d'électrodéposition," Rapport technique, École Polytechnique de Montréal, Montréal, Canada, 2015.
- [8] D. Pro, "Introduction à la spectroscopie d'impédance électrochimique," LEREM, Parc Industriel Européen, 2024.
- [9] Y. Gasmia and A. Zabi, "Spectroscopie d'impédance électrochimique – Étude et application," Mémoire, Univ. Echahid Hamma Lakhdar, El Oued, Algérie, 2017.
- [10] F. Khoukhi, "Étude de l'efficacité des deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (eau, huile et gaz)," Mémoire, Univ. M'Hamed Bougara, Boumerdès, Algérie, 2008.



CHAPITRE III : Résultats et discussions

Ce chapitre expose les résultats de l'étude des matériaux hybrides PANI/PVA/ Al_2O_3 obtenus par polymérisation oxydative en milieu acide à différentes charges, en mettant l'accent sur l'impact de la modification des composants sur leurs caractéristiques et leur efficacité dans l'application considérée. Les différents nanocomposites synthétisés dans cette étude sont présentés ci-dessous :

Échantillon 1 : 90%PANI/5%PVA/5% Al_2O_3

Échantillon 2 : 80%PANI/10%PVA/10% Al_2O_3

Échantillon 3 : 70%PANI/10%PVA/20% Al_2O_3

Échantillon 4 : 70%PANI/20%PVA/10% Al_2O_3

III.1. Propriétés physico-chimiques et performances électrochimiques du PANI/PVA/ Al_2O_3

III.1.1 Analyse FTIR du nanocomposite PANI/PVA/ Al_2O_3

Les nanocomposites PANI/PVA/ Al_2O_3 à différentes proportions élaborées ont été identifiés dans la plage de 500 à 4500 cm^{-1} . Le spectre observé met en évidence les bandes spécifiques des groupes fonctionnels présents dans la polyaniline et le PVA, de même que le signal lié à l'oxyde Al_2O_3 , cette analyse confirme ainsi la synthèse du matériau hybride.

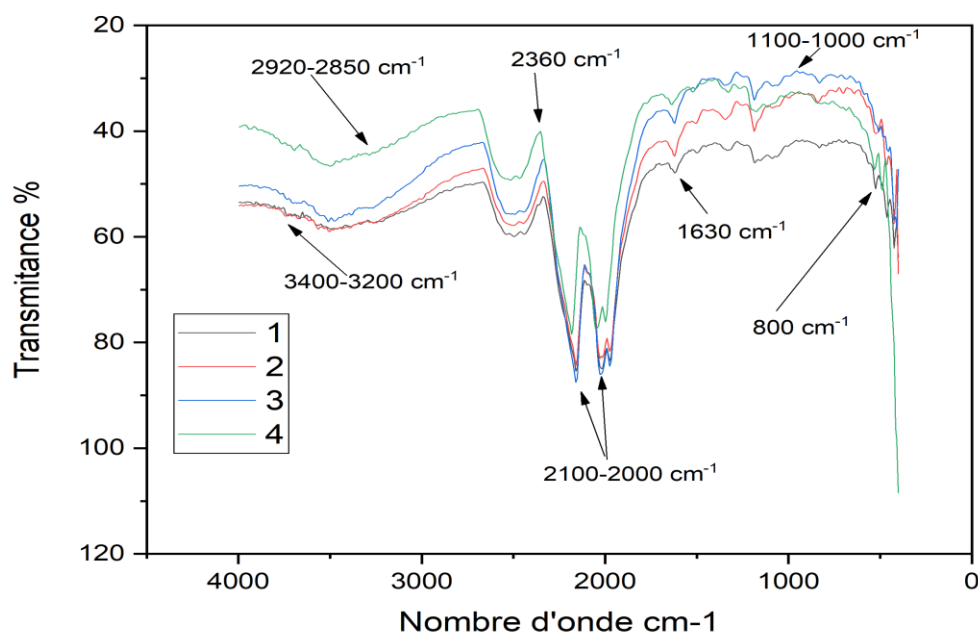


Figure III.1. Spectres FTIR des différents nanocomposites PANI/PVA/ Al_2O_3 .

Les spectres FTIR des quatre échantillons 1, 2, 3 et 4 montrent des bandes de vibration compatibles avec les structures proposées. On observe entre 3400 et 3200 cm^{-1} une large bande attribuée à l'élongation des liaisons O-H du PVA et de l'eau adsorbée avec une contribution

possible des vibrations N–H de la polyaniline. La région entre 2920 et 2850 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des liaisons C–H des chaînes polymériques. La zone de 1620 à 1500 cm^{-1} présente des bandes caractéristiques de la polyaniline, elles sont attribuées aux vibrations des cycles benzoïdes et quinoïdes ainsi qu'aux déformations des liaisons N–H. Ces résultats indiquent la présence de PANI dans les composites synthétisés. La région de 1500 à 1000 cm^{-1} possèdent plusieurs bandes qui sont associées aux vibrations C–N de la PANI, aux liaisons C–O du PVA ainsi qu'à certaines contributions des vibrations Al–O. Enfin, dans la gamme de 900 à 400 cm^{-1} , des bandes attribuées aux vibrations Al–O de l'alumine sont observées, confirmant la présence de la phase inorganique dans la structure hybride.

III.1.2. Analyse via la diffraction des rayons X

La technique de diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour analyser la poudre de PANI/PVA/ Al_2O_3 soumise à une calcination à 800°C et 850°C (figure III.2). les mesures ont été prises dans une plage d'angle de 5° à 80° , avec un intervalle de $0,02^\circ$

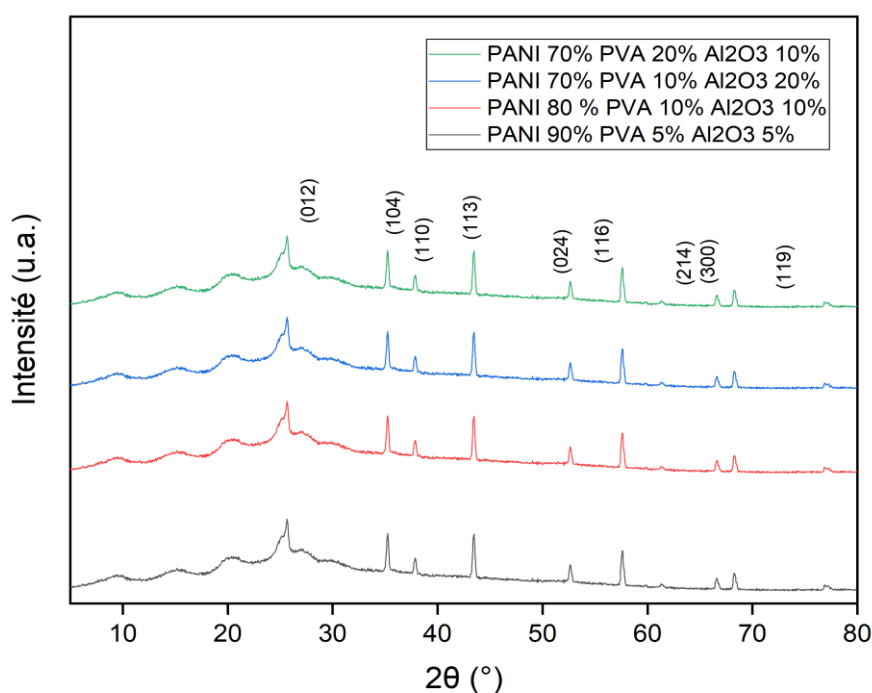


Figure III. 2. Diffractogrammes DRX des nanocomposites PANI/PVA/ Al_2O_3 .

Les diffractogrammes présentent à la fois des bandes diffuses et des pics de diffraction bien définis et indiquant la présence de deux phases amorphes et cristallines dans les composites obtenues. la large bande observée autour de $2\theta \approx 20\text{--}25^\circ$ est attribuée aux chaînes polymériques de la polyaniline (PANI) et du poly (vinyl alcohol) (PVA) expliquant leur caractère amorphe. Les pics de diffraction intenses localisés à $2\theta \approx 25.68^\circ$, 35.27° , 37.90° , 43.49° , 52.64° , 57.48° ,

66.63° et 68.23° correspondent aux plans cristallins caractéristiques de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) notamment les plans (012), (104), (110), (113), (024), (116), (214), (300) et (119), ils sont indiqués sur la figure. Cette présence de pics confirme l'incorporation réussie des nanoparticules d'alumine dans la matrice polymérique.

On remarque également que l'intensité et la netteté des pics augmentent avec l'augmentation de la teneur en Al_2O_3 , ce qui traduit une amélioration du degré de cristallinité du matériau.

En revanche, les contributions amorphes associées à la PANI et au PVA deviennent relativement moins importantes dans les échantillons riches en phase inorganique. Ces résultats indiquent une bonne interaction entre les constituants organiques (PANI/PVA) et la phase céramique Al_2O_3 , conduisant à la formation d'un matériau hybride homogène.

III.1.3. Spectroscopie UV-Visible

Les quatre graphes suivants illustrent la détermination de l'énergie de la bande interdite (gap optique) des nanocomposites PANI/PVA/ Al_2O_3 de différentes compositions à l'aide de la méthode de Tauc. En considérant une transition électronique directe, la représentation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon ($h\nu$) a été réalisée. La valeur du gap optique (E_g) a été déterminée par extrapolation de la partie linéaire de la courbe jusqu'à son intersection avec l'axe des abscisses. Les valeurs obtenues de E_g varient entre 4,35 eV et 4,53 eV.

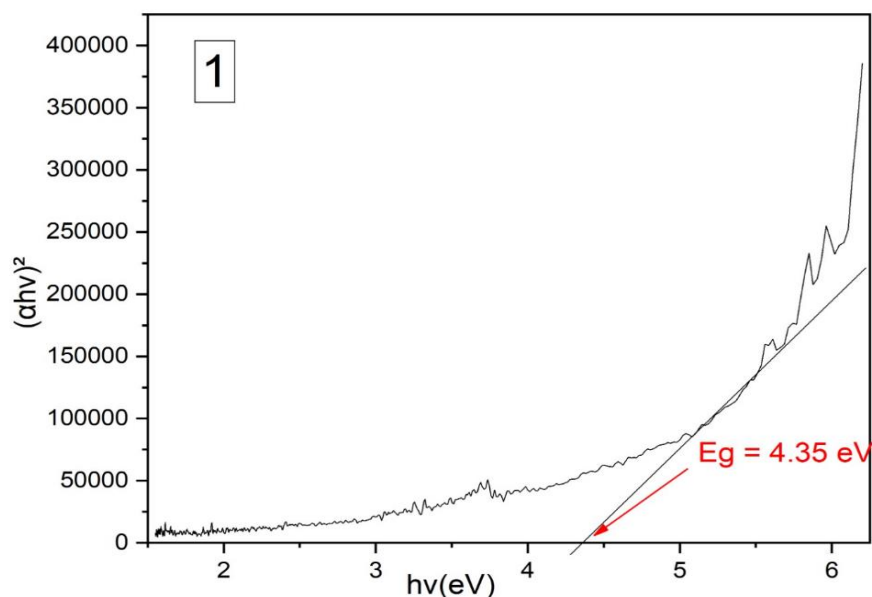


Figure III.3. Courbe de Tauc du nanocomposite 90%PANI/5%PVA/5% Al_2O_3

On observe sur la figure III.3 que l'incorporation d'alumine (Al_2O_3) et de PVA dans la matrice de PANI influence significativement la structure électronique du composite, ce qui augmente son

énergie d'absorption seuil [3].

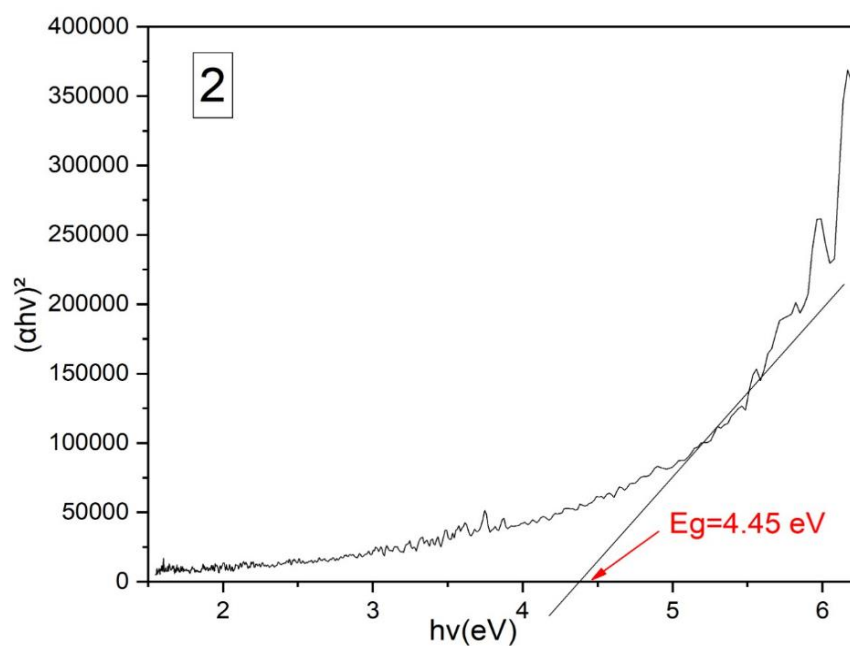


Figure III.4. Courbe de Tauc du nanocomposite 80%PANI/10%PVA/10% Al_2O_3

La méthode de Tauc a permis d'évaluer les propriétés optiques du nanocomposite 80 % PANI / 10 % PVA / 10 % Al_2O_3 . L'augmentation de la proportion de PVA et d' Al_2O_3 modifie le seuil d'absorption et influence les propriétés optoélectroniques du matériau [3].

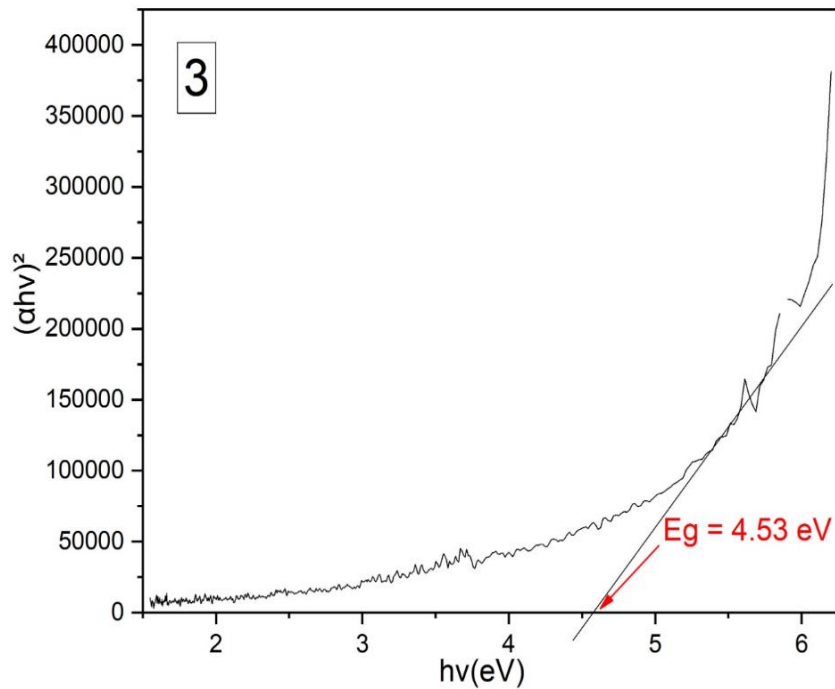


Figure III.5. Courbe de Tauc du nanocomposite 70%PANI/10%PVA/20% Al_2O_3

La courbe de Tauc de l'échantillon contenant 20 % d' Al_2O_3 révèle une augmentation de l'énergie de bande interdite (E_g), due à la forte teneur en alumine. Cette dernière confère au nanocomposite un caractère semi-conducteur à large gap [3].

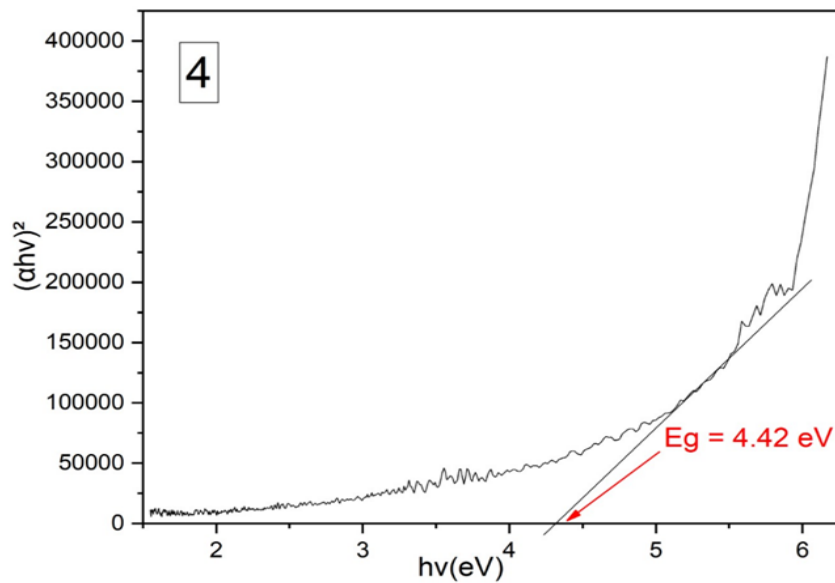


Figure III.6. Courbe de Tauc du nanocomposite 70%PANI/20%PVA/10% Al_2O_3

L'étude des propriétés optiques du nanocomposite PANI/PVA/Al₂O₃ (70/20/10%) a été effectuée à partir de la méthode de Tauc, qui permet d'estimer l'énergie de la bande interdite (E_g) en analysant la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons. La valeur obtenue met en évidence une transition électronique directe et traduit l'influence des nanoparticules d'Al₂O₃ sur la structure électronique du matériau. L'augmentation progressive du coefficient d'absorption avec l'énergie photonique indique un renforcement de l'absorption dans la région des hautes énergies. La partie linéaire observée sur le diagramme confirme le caractère direct des transitions électroniques. Par ailleurs, l'incorporation d'Al₂O₃ dans la matrice polymère favorise une modification des états électroniques et une redistribution des porteurs de charge, ce qui contribue à l'élargissement de la bande interdite. Ces résultats montrent que les interactions entre la PANI, le PVA et les nanoparticules d'alumine jouent un rôle essentiel dans l'amélioration des propriétés optiques du nanocomposite, ouvrant ainsi des perspectives intéressantes pour des applications en optoélectronique et en dispositifs de détection [3].

III.1.4 Analyse Méthode BET pour l'analyse de la surface spécifique

Le graphique du nanocomposite 80%PANI/10%PVA/10%Al₂O₃ affiche une forme caractéristique de type IV (selon la classification IUPAC), propre aux substances présentant des pores de taille moyenne. L'adsorption est lente et progressive pour des valeurs faibles de P/P_0 ($0 \rightarrow 0,7$). Une pointe soudaine apparaît à $P/P_0 > 0,8$ traduisant le phénomène capillaire qui comble les pores de taille moyenne. On observe un décalage entre l'adsorption et la désorption, mais avec un comportement variable selon la pression.

✓ Evaluation du retard

Entre $P/P_0 = 0$ et $0,56$ la branche d'adsorption se situe au-dessus de la désorption. Entre $P/P_0 = 0,56$ et $0,74$ les deux branches sont parfaitement superposables, indiquant une absence d'hystérésis dans cet intervalle. Au-delà de $P/P_0 = 0,8$ la désorption repasse au-dessus de l'adsorption avec un très léger écart, traduisant une faible hystérésis de type H₃ ou H₄. Les deux courbes se rejoignent à nouveau à $P/P_0 \approx 0,98$.

✓ Surface spécifique

La surface spécifique déterminée par la méthode BET est de $40,4 \text{ m}^2/\text{g}$, confirmant une porosité modérée. Le modèle de Langmuir fournit une valeur plus élevée ($216,7 \text{ m}^2/\text{g}$), traduisant une surestimation liée à l'hypothèse de monocouche idéale. L'analyse BJH (désorption) donne une surface de $37,6 \text{ m}^2/\text{g}$ et un diamètre moyen des pores de $95,9 \text{ \AA}$, cohérent avec une structure mésoporeuse.

Cette anomalie suggère la présence de pores de forme irrégulière ou d'une structure

lamellaire/agrégée, fréquemment rencontrée dans les polymères conducteurs tels que la polyaniline.

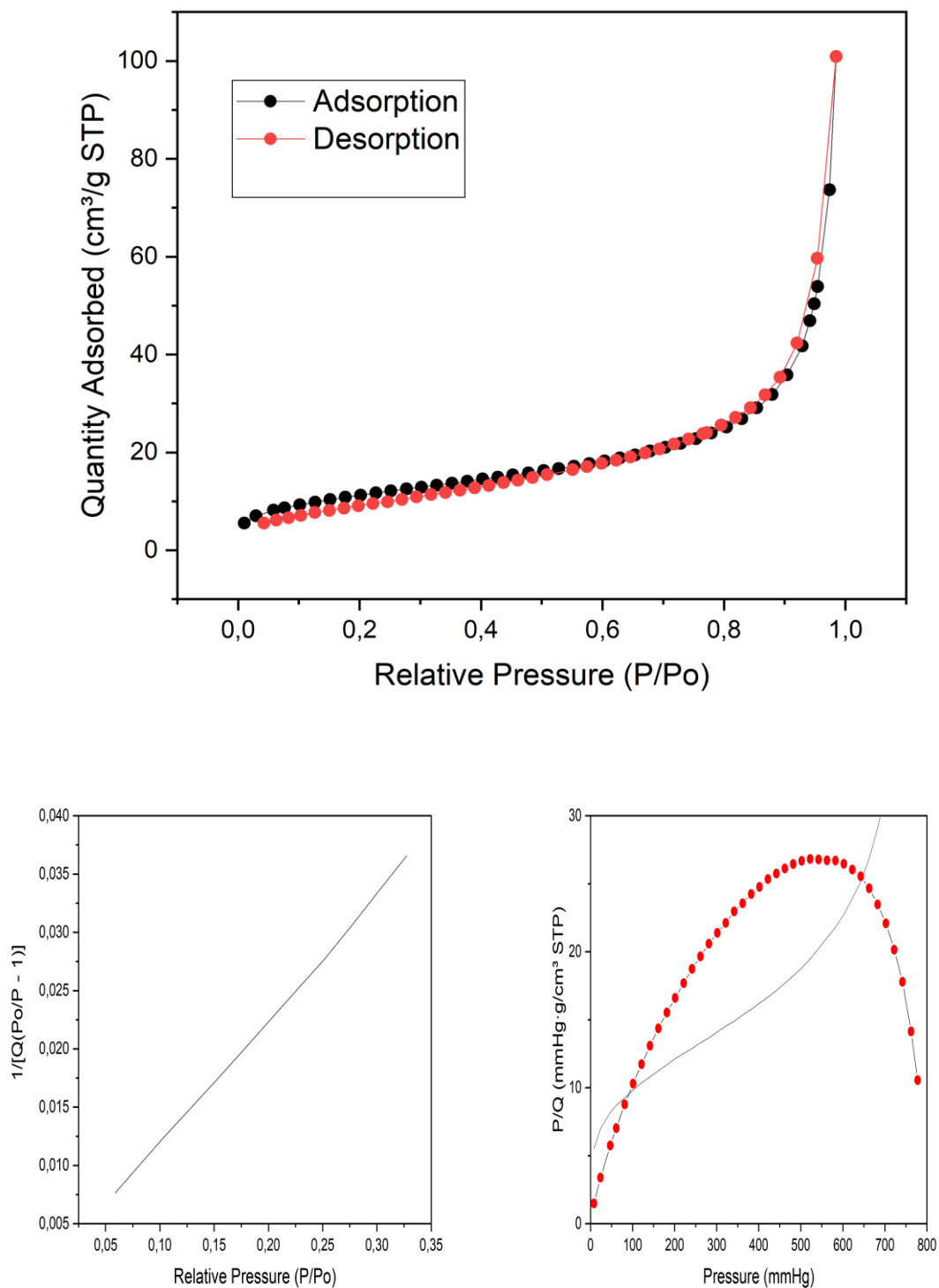


Figure III.7. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (N₂, 77 K) (A) et tracés BET (B) et Langmuir (C) pour le calcul de la surface spécifique du nanocomposite 80%PANI/10%PVA/10%Al₂O₃

III.1.5. Microscopie électronique à balayage (MEB) intégrant un système d'analyse chimique (EDS)

Les échantillons 2 et 4 ont été analysés par microscopie électronique à balayage (MEB) afin d'examiner leur morphologie de surface et la répartition des constituants du nanocomposite PANI/PVA/ Al_2O_3 . Les micrographies obtenues révèlent une structure constituée d'agglomérats de particules quasi sphériques répartis de manière relativement homogène à la surface. La présence de zones poreuses et d'espaces intergranulaires indique une bonne interaction entre les chaînes de PANI, le PVA et les particules d' Al_2O_3 . Ces observations confirment l'intégration efficace de l'alumine dans la matrice polymérique et la formation d'un nanocomposite homogène [6].

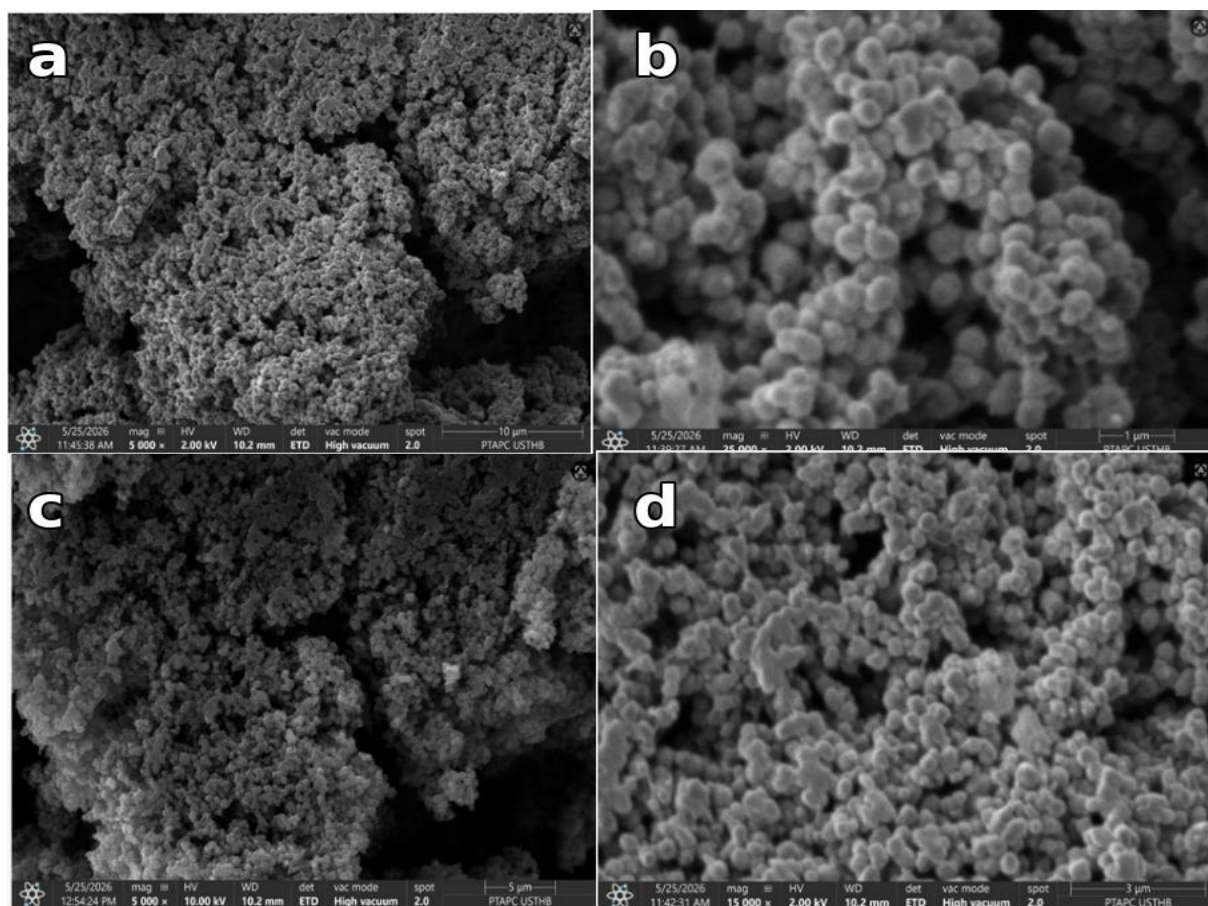


Figure III.8. Micrographies MEB du nanocomposite 80%PANI/10%PVA/10% Al_2O_3 nanoclay à différents grossissements.

Le spectre EDS de l'échantillon 2 (Figure III.9) met en évidence la présence des éléments constitutifs du nanocomposite, notamment le carbone (C), l'azote (N), l'oxygène (O) et l'aluminium (Al). Les pourcentages atomiques déterminés sont de 67,5 % pour le carbone, 21,0 % pour l'azote, 10,8 % pour l'oxygène et 0,7 % pour l'aluminium. Les pourcentages massiques

correspondants sont respectivement de 62,6 %, 22,7 %, 13,3 % et 1,4 %. La forte proportion de carbone et d'azote confirme la présence de la polyaniline (PANI), tandis que l'oxygène et l'aluminium sont attribués à l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) incorporé dans le nanocomposite.

L'analyse EDS valide la composition élémentaire du nanocomposite et met en évidence une présence significative de l'oxyde d'aluminium.

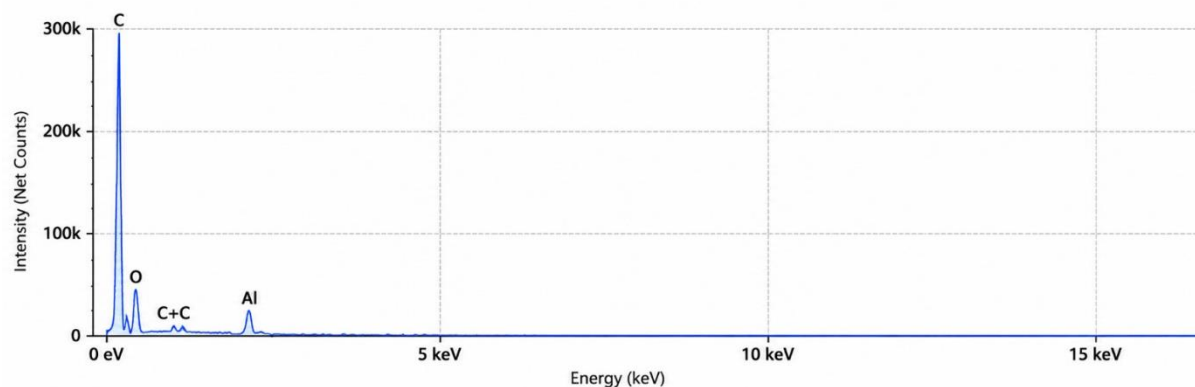


Figure III.9 . Spectre EDS de l'échantillon contenant 80%PANI/10%PVA/10% Al_2O_3 nanoclay.

Tableau III.1: Pourcentages atomiques et massiques des éléments C, N, O et Al de 80%PANI/10%PVA/10% Al_2O_3 , obtenus par analyse EDS.

Élément	Pourcentage atomique %	Pourcentage massique %
Carbone (C)	67.5	62.6
Azote(N)	21.0	22.7
Oxygène(O)	10.8	13.3
Aluminium (Al)	0.7	1.4

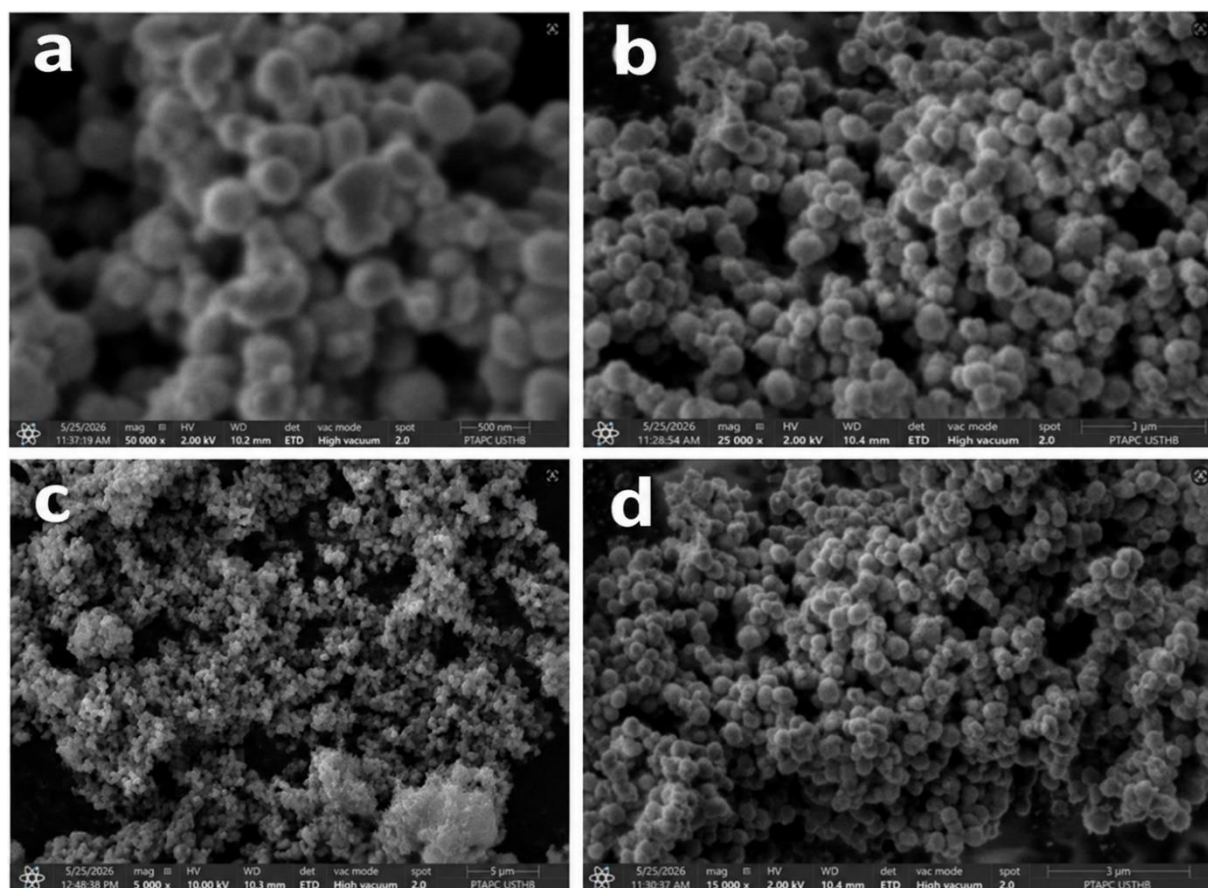


Figure III.10 . Micrographies MEB du nanocomposite 70%PANI/20%PVA/10%Al₂O₃ nanoclay à différents grossissements.

Les résultats de l'analyse EDS révèlent que l'échantillon est principalement constitué de carbone et d'azote, avec des contributions plus faibles en oxygène et en aluminium. Cette répartition élémentaire est cohérente avec la composition du nanocomposite, où la polyaniline (PANI) représente la principale source de carbone et d'azote, tandis que le poly (vinyl alcool) (PVA) et les nanoparticules d'Al₂O₃ contribuent respectivement à la présence d'oxygène et d'aluminium. La faible teneur en aluminium observée confirme néanmoins l'incorporation effective de l'oxyde d'aluminium dans la matrice polymère. Ces résultats attestent de la bonne formation du matériau composite et confirment la présence des différents constituants attendus au sein de l'échantillon.

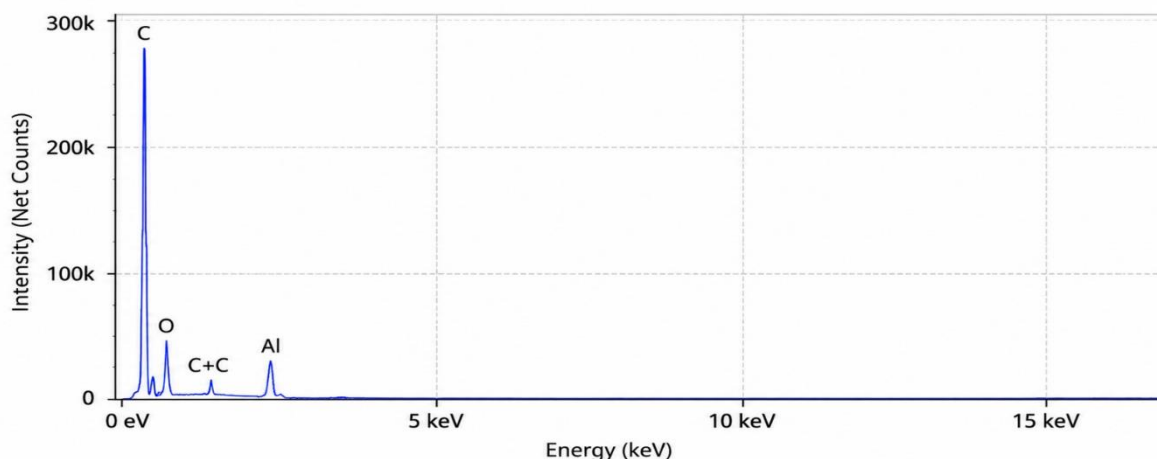


Figure III.11 . Spectre EDS de 70%PANI/20%PVA/10%Al₂O₃ nanoclay.

Tableau III.2: Composition chimique de l'échantillon2 déterminé par l'analyse EDS.

Elément	Pourcentage atomique %	Pourcentage massique %
Carbone (C)	63.0	58.5
Azote(N)	27.8	30.0
Oxygène(O)	9.0	11.1
Aluminium (Al)	0.2	0.4

L'analyse comparative des spectres EDS met en évidence des différences de composition entre les échantillons étudiés. Les variations observées dans les teneurs des éléments caractéristiques reflètent l'effet des proportions relatives de PANI, de PVA et d'Al₂O₃ sur la structure du nanocomposite. Une concentration plus élevée en polyaniline favorise généralement l'augmentation des signaux associés au carbone et à l'azote, tandis que les contributions du PVA et des nanoparticules d'alumine se traduisent par une présence plus marquée de l'oxygène et de l'aluminium. Ces résultats confirment que la composition chimique de chaque échantillon est étroitement liée aux conditions de formulation adoptées lors de la préparation des nanocomposites.

III.1.6. Analyses électrochimie

Les mesures électrochimiques réalisées sur les différents nanocomposites PANI/PVA/Al₂O₃ mettent en évidence une influence significative de la vitesse de balayage sur le comportement électrochimique des échantillons. Lorsque la vitesse de balayage augmente.

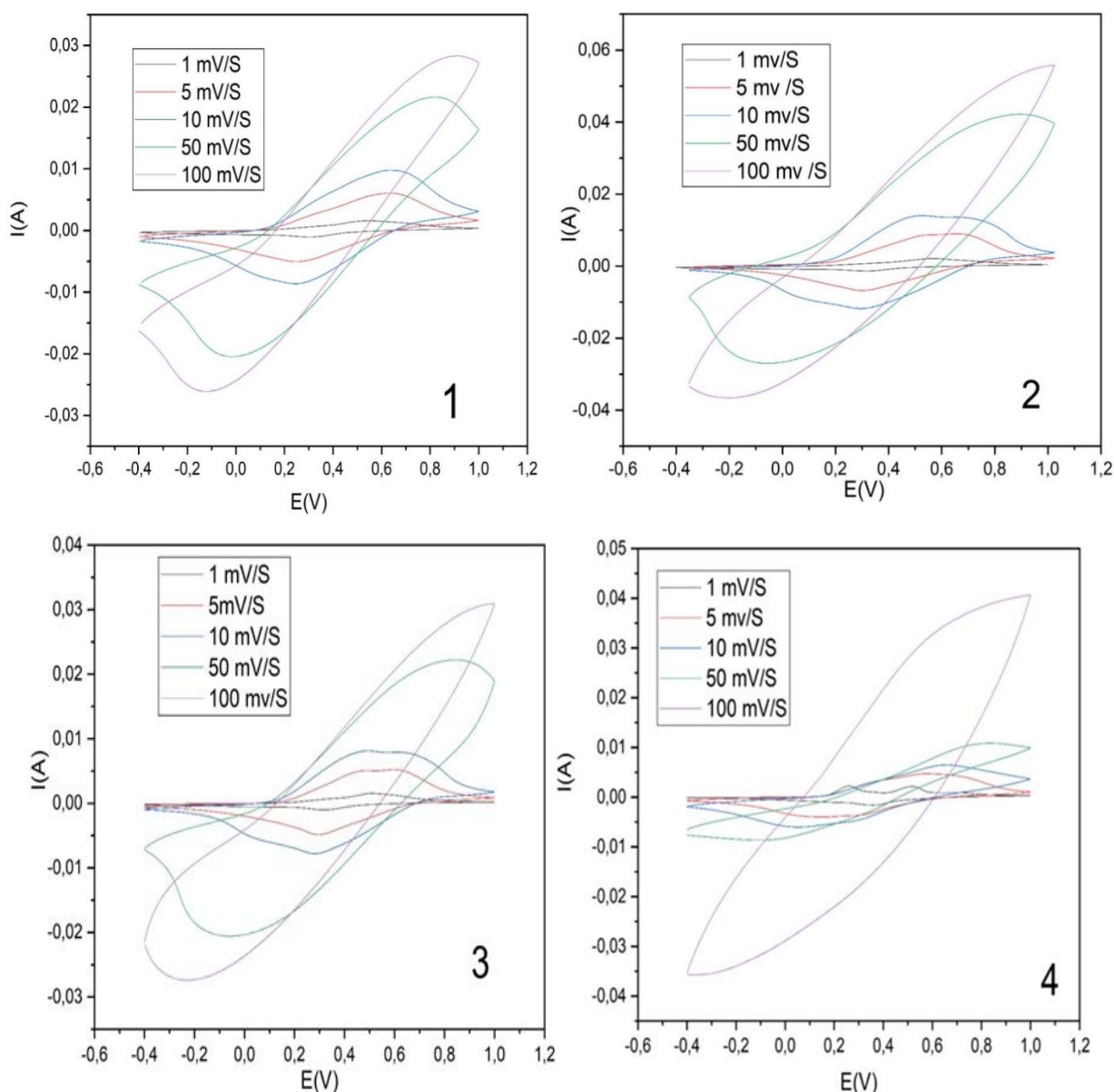


Figure III.12 . CV de différents nanocomposite PANI/PVA/ Al_2O_3 à différentes vitesses de balayage

✓ **Courbe 1** : Ce résultat traduit un comportement capacitif satisfaisant, bien que les performances électrochimiques demeurent relativement limitées par rapport aux autres compositions étudiées.

✓ **Courbe 2** : Ce résultat traduit un comportement capacitif satisfaisant, bien que les performances électrochimiques demeurent relativement limitées par rapport aux autres compositions étudiées.

✓ **Courbe 3** : En doublant la teneur en Al_2O_3 à 20%, les performances diminuent par rapport à l'échantillon 2. la courbe à 100 mV/s n'atteint que $\sim +0,031$ A, due à la présence d'une quantité excessive de Al_2O_3 qui présente une substance isolante qui pourrait affaiblir le réseau actif de PANI, ce qui entrave le passage des électrons et réduit la capacité effective.

✓ **Courbe 4** : Des concentrations élevées de PVA (20%) entraînent une augmentation de la résistance (une valeur importante de la résistance interne du matériau), qui est traduit par la pente caractéristique de la courbe VC. Cependant, le comportement de la boucle est asymétrique et atypique : à une vitesse de balayage de 100 mV/s, les intensités de courant atteignent des valeurs élevées dans les branches anodique et cathodique, traduisant une activité électrochimique notable du nanocomposite sous la forme d'une courbe ovale très allongée et inclinée qui traduit que le matériau fournit un courant satisfaisant. L'approche illustrée dans la courbe 2 offre les meilleures performances électrochimiques. Ainsi, une augmentation de la teneur en Al_2O_3 supérieure à 10% réduit les performances de transport électronique, tandis qu'une augmentation de la teneur en PVA supérieure à 10% entraîne une augmentation des phénomènes résistifs au sein du matériau. Elle offre ainsi un équilibre idéal entre la capacité pseudo-capacitive du PANI, l'effet synergique entre les nanoparticules d' Al_2O_3 et la matrice polymère favorise une meilleure organisation structurale tout en préservant les propriétés conductrices de la PANI. [5, 7]

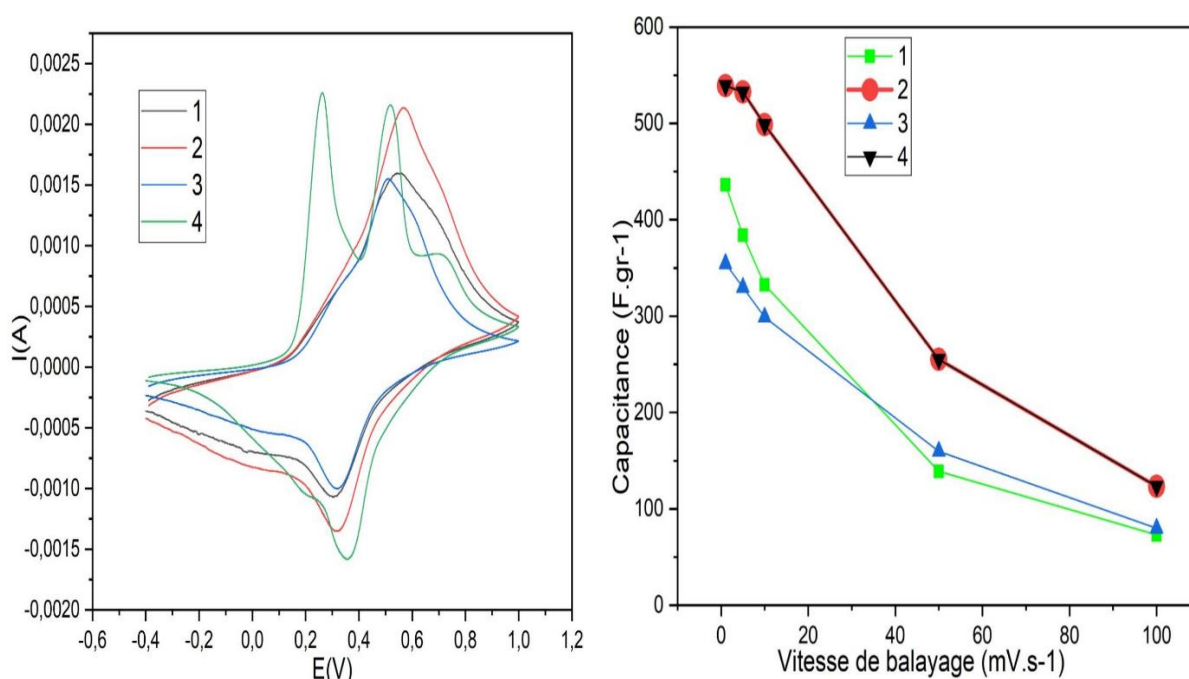


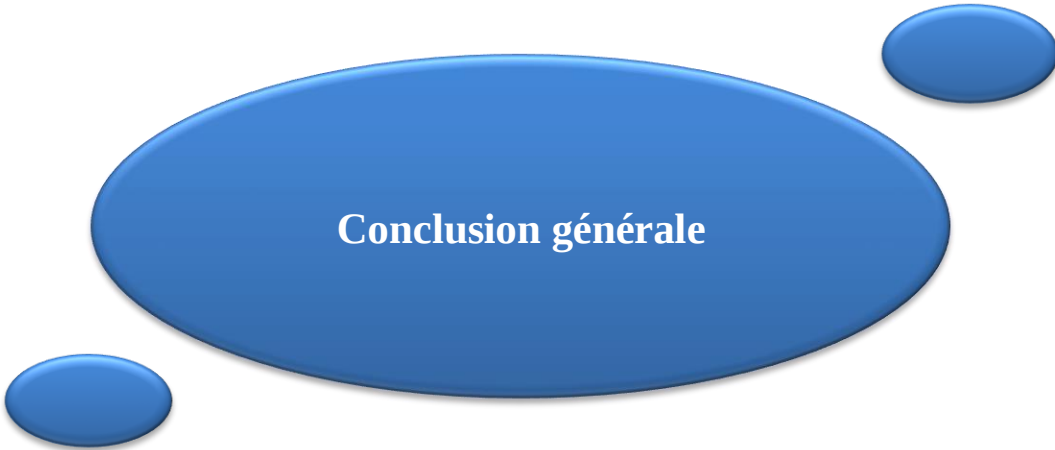
Figure III.13. (a) Courbe CV à 1mv/s et (b) évolution de la capacitance selon la rapidité de balayage du nanocomposite PANI/PVA/ Al_2O_3

L'analyse des deux figures révèle une excellente cohérence entre les propriétés de capacitance et le comportement électrochimique des échantillons. Dans la première figure, toutes les courbes montrent une diminution de la capacité spécifique (C_s) avec l'augmentation de la vitesse de balayage, un comportement caractéristique des supercondensateurs : à faible vitesse, les ions pénètrent profondément dans les pores, offrant des C_s élevées (jusqu'à $\sim 540 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ pour

l'échantillon 2), tandis qu'à vitesse élevée, seule la surface externe est exploitée, ce qui réduit la C_s (jusqu'à $\sim 70 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ pour l'échantillon 1). On peut classer les échantillons ainsi : le 2 ($\sim 540 \rightarrow 125 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$) et le 4 ($\sim 535 \rightarrow 120 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$) présentent les meilleures rétentions, suivis du 1 ($\sim 435 \rightarrow 70 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, compétence modérée) et du 3 ($\sim 350 \rightarrow 80 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, valeur initiale plus faible). Dans la deuxième figure (cycles courant-tension), les courbes affichent des pics d'oxydoréduction distincts (environ 0,3–0,5 V), témoignant d'une action pseudo-capacitive (réactions faradiennes) en complément de la double couche électrique. L'échantillon 4 se distingue avec les pointes les plus marquées ($\sim 2,2 \text{ mA}$ anodique / $-1,7 \text{ mA}$ cathodique), suivi de l'échantillon 2, tandis que les échantillons 1 et 3 montrent l'activité la plus faible. Ainsi, le lien entre les deux graphiques est clair : les matériaux 2 et 4, qui affichent les meilleures C_s et les meilleures rétentions, présentent également les courants CV les plus élevés, confirmant leur supériorité électrochimique et une accessibilité ionique supérieure.

Références bibliographiques :

- [1] M. A. Sangamesha, K. Rajanna, V. K. Shivaraju, and B. S. Madhukar, "Preparation and characterization of down-converting poly(vinyl alcohol)/PANI@CuS hybrid nanocomposites for optoelectronic application," **Chem. Inorg. Mater.**, vol. 1, p. 100025, 2023.
- [2] M. H. Seifi, M. Sharifzadeh Baei, M. Ghorbani, and M. R. Omidkhah, "Study on synthesis of doped polyaniline with alumina and its anticorrosion properties as an additive in paint coating," **Iran. J. Chem. Chem. Eng.**, vol. 42, no. 10, pp. 3257–3266, 2023.
- [3] M. H. Seifi, M. Sharifzadeh Baei, M. Ghorbani, and M. R. Omidkhah, "Study on synthesis of doped polyaniline with alumina and its anticorrosion properties as an additive in paint coating," **Iran. J. Chem. Chem. Eng.**, vol. 42, no. 10, pp. 3257–3266, 2023.
- [4] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers," **J. Am. Chem. Soc.**, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938.
- [5] J. E. Park, S. G. Park, A. Koukitu, O. Hatozaki, and N. Oyama, "Synthetic metals," **Synth. Met.**, vol. 141, p. 265, 2004.
- [6] N. S. Hondow, Y. H. Chou, K. Sader, R. E. Douthwaite, R. Brydson. Electron microscopy of cocatalyst nanostructures on semiconductor photocatalysts. *ChemCatChem*, 2011, 3 (6), 990–998, doi: 10.1002/cctc.201000443.
- [7] S. Daikh, "Synthèse, caractérisation et fonctionnalisation de matériaux hybrides conducteurs à base de l'aniline et l'aniline substituée avec des oxydes métalliques," Thèse de doctorat, Univ. Mustapha Stambouli, Mascara, Algérie, 2019.



Conclusion générale

Conclusion Général :

Le but de ce travail était d'élaborer et de caractériser des matériaux hybrides PANI/PVA/ Al_2O_3 par polymérisation oxydative en milieu acide chlorhydrique (HCl 1M), en faisant varier les proportions de PVA et d' Al_2O_3 dans la matrice de polyaniline. nous avons préparé quatre formulations qui ont été soumises à une série de techniques de caractérisation physicochimique et électrochimique afin d'identifier la composition optimale offrant le meilleur compromis entre conductivité électronique, capacité de stockage de charge et stabilité du matériau.

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a validé la formation du matériau hybride pour les quatre échantillons, en mettant en évidence les bandes caractéristiques de la polyaniline (liaisons C=C des structures benzoïde et quinoïde, liaisons C-N et N-H), de l'alcool polyvinylique (liaisons O-H et C-O) ainsi que de l'alumine (liaisons Al-O). Les différences d'intensité observées d'un échantillon à l'autre traduisent les variations de composition et d'interactions entre les phases organique et inorganique, témoignant d'une bonne intégration des trois constituants au sein du matériau hybride.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a montré, sur les diffractogrammes des échantillons calcinés à 800 °C et 850 °C, la présence des pics caractéristiques de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), confirmant ainsi que la phase cristalline de l'alumine subsiste dans le composite final. la taille moyenne des cristallites, mesurée par la méthode de Debye Scherrer, est de l'ordre de 90 nm, ce qui est caractéristique d'une structuration nanométrique. On a, en outre, observé que la présence d'un taux élevé d' Al_2O_3 favorise la cristallisation et la condensation du matériau, ce qui souligne le rôle structurant des nanoparticules céramiques.

L'analyse optique par spectrophotométrie UV-Visible et la méthode du diagramme la permis de déterminer selon Tauc. les valeurs de L'énergie du gap optique (E_g) des quatre composites. Selon la composition, les valeurs obtenues varient de 4,0 à 4,7 eV, ce qui correspond au caractère semi-conducteur à large bande interdite du matériau hybride. L'augmentation progressive de la proportion d' Al_2O_3 et de PVA a été associée à un élargissement du gap optique, en raison de la nature isolante des deux composants qui modifient la structure électronique de la matrice PANI et restreignent la délocalisation des porteurs de charge.

Les micrographies MEB ont révélé une morphologie hétérogène caractérisée par des agglomérats et des zones poreuses, confirmant l'intégration des particules d' Al_2O_3 dans la matrice polymère. Les analyses EDS ont corroboré ces observations en mettant en évidence la

prédominance du carbone et de l'azote issus de la polyaniline, ainsi que la présence d'oxygène et d'aluminium témoignant de l'apport du PVA et de l'oxyde d'aluminium.

D'un point de vue électrochimique, nos observations ont révélé que tous les échantillons présentent une diminution de la capacité spécifique avec l'augmentation de la vitesse de balayage, comportement typique des supercondensateurs. Les échantillons 2 et 4 se distinguent par les meilleures capacités et rétentions, tandis que l'échantillon 1 montre une compétence modérée et l'échantillon 3 les performances les plus faibles. La voltamétrie cyclique a révélé des pics d'oxydoréduction caractéristiques d'un comportement pseudo-capacitif, avec une supériorité nette des échantillons 2 et 4. Cependant, lorsque la teneur en Al_2O_3 dépasse les 10 % (échantillon 3 : 70%PANI/10 %PVA/20% Al_2O_3), on observe une baisse des performances électrochimiques, car l'excès de cette phase isolante perturbe le réseau conducteur de PANI et gêne le transfert électronique. De même, une teneur élevée en PVA dans le cas de l'échantillon 4 (70%PANI/20%PVA/10% Al_2O_3) entraîne une augmentation de la résistance série équivalente (ESR), associée à des pertes résistives et à une déformation des courbes CV. Ces résultats sont conformes à l'existence d'un optimum de composition au-delà duquel l'ajout de composants non conducteurs diminue les propriétés électrochimiques du matériau.

En résumé, ce travail a montré que l'on pouvait préparer des matériaux hybrides PANI/PVA/ Al_2O_3 par une méthode de synthèse simple et peu coûteuse, et qu'il est essentiel de contrôler la composition pour obtenir des composites ayant des propriétés optiques, structurales et électrochimiques. La combinaison optimale trouvée (80%PANI/10%PVA/10% Al_2O_3) permet d'obtenir un bon compromis entre une capacité pseudo-capacitive élevée, une bonne conductivité électronique et la stabilité du matériau ; elle constitue donc un candidat très prometteur pour les applications dans les supercondensateurs et les systèmes de stockage d'énergie électrochimique.

Perspectives

Il serait intéressant, en perspective d'approfondir l'étude de la stabilité cyclique de ces matériaux sur un grand nombre de cycles charge/décharge, d'explorer l'effet de la taille des nanoparticules d' Al_2O_3 sur les propriétés du composite et d'étudier l'intégration de ces matériaux hybrides dans des dispositifs de supercondensateurs réels.

En outre, la recherche sur d'autres polymères liants ou sur d'autres oxydes métalliques combinés avec la PANI représente une voie ouverte qui pourrait encore élargir le champ des applications possibles.