



HAL
open science

Elaboration de particules composites silice-polyaniline en vue d'applications environnementales

Nicolas Roosz

► **To cite this version:**

Nicolas Roosz. Elaboration de particules composites silice-polyaniline en vue d'applications environnementales. Polymères. Université Bourgogne Franche-Comté, 2017. Français. NNT : 2017UBFCD083 . tel-01930706

HAL Id: tel-01930706

<https://theses.hal.science/tel-01930706>

Submitted on 22 Nov 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**THESE DE DOCTORAT DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE
PREPAREE A L'UNIVERSITE DE FRANCHE-COMTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES**

Ecole doctorale n°553

Carnot-Pasteur

Doctorat de Chimie

Par

Monsieur Roosz Nicolas

Élaboration de particules composites silice-polyaniline en vue d'applications environnementales

Thèse présentée et soutenue à Besançon, le 11 Décembre 2017

Composition du Jury :

Mme. Reynaud Stéphanie
Mme. Bourgeat-Lami Élodie
M. Schmaltz Bruno
Mme. Filiâtre Claudine
M. Lakard Boris
Mme. Viau Lydie

Chargé de Recherche, Université de Pau et des pays de l'Adour
Directeur de Recherche, Université de Lyon
Maître de Conférence, Université François-Rabelais de Tours
Professeur, Université de Bourgogne Franche-Comté
Professeur, Université de Bourgogne Franche-Comté
Chargé de Recherche, Université de Bourgogne Franche-Comté

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Présidente du jury
Directeur de thèse
Codirecteur de thèse



**THESE DE DOCTORAT DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE
PREPAREE A L'UNIVERSITE DE FRANCHE-COMTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES**

Ecole doctorale n°553

Carnot-Pasteur

Doctorat de Chimie

Par

Monsieur Roosz Nicolas

Élaboration de particules composites silice-polyaniline en vue d'applications environnementales

Thèse présentée et soutenue à Besançon, le 11 Décembre 2017

Composition du Jury :

Mme. Reynaud Stéphanie
Mme. Bourgeat-Lami Élodie
M. Schmaltz Bruno
Mme. Filiâtre Claudine
M. Lakard Boris
Mme. Viau Lydie

Chargé de Recherche, Université de Pau et des pays de l'Adour
Directeur de Recherche, Université de Lyon
Maître de Conférence, Université François-Rabelais de Tours
Professeur, Université de Bourgogne Franche-Comté
Professeur, Université de Bourgogne Franche-Comté
Chargé de Recherche, Université de Bourgogne Franche-Comté

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Présidente du jury
Directeur de thèse
Codirecteur de thèse

**Élaboration de particules composites silice-
polyaniline en vue d'applications environnementales**

Remerciements

Je souhaite dire, en tout premier lieu, un grand merci à mes parents ainsi que mon frère et ma sœur. Ils m'ont beaucoup aidé et appris et c'est grâce à eux que j'ai fait de longues études. Ils m'auront toujours soutenu et ne m'ont jamais empêché de suivre ma voie. J'ai également une pensée pour ma grand-mère que j'aime et tous les autres membres de ma famille. Merci à ma chérie qui m'a supporté et réconforté lorsque le doute s'est fait sentir.

Je me dois également de remercier très fort Mde Ada Chatelain qui m'a accueilli durant 6 longues années à Besançon et son fils Guy. Mes salutations en passant à Timothé, Benjamin, Arnaud, Romain et tous les autres colocataires qui sont passés par ici durant tout ce temps.

Je remercie également mon professeur de physique-chimie du Lycée George Cuvier à Montbéliard, Mde Ougier, qui m'a eu de la seconde jusqu'à la terminal (ainsi qu'en option Mesure Physique et Informatique en seconde et physique-chimie en terminal) et qui m'a donné envie de poursuivre dans cette voie. Merci aussi à mes professeurs qui sont ensuite devenus des collègues à l'Université des Sciences de Franche-Comté de Besançon et tout particulièrement à Jean-Baptiste Sanchez, Franck Berger, Claudine Filiâtre, Lydie Viau et Boris Lakard qui m'ont encadré, motivé et aidé jusqu'au doctorat. Merci également à Cédric Buron pour son aide et mes anciens collègues post-doctorants et doctorants avec qui nous avons bien rigolé. Merci à tous les autres que je ne cite pas, qu'ils soient de l'institut UTINAM ou du laboratoire Chrono-environnement.

Pour finir, je voudrais remercier les groupements Libgen et Scihub que me permettent d'avoir un accès toujours plus grand à des connaissances scientifiques plus anciennes les unes que les autres.

Je dédicace ces travaux à mon oncle qui nous a quitté et qui me manque.

Nicolas

Table des Matières

Introduction générale	5
Chapitre 1 : État de l'art	8
I. Les polymères conducteurs	9
I.A. Généralités et historique	9
I.B. La polyaniline	11
I.B.1. Historique et généralités sur la polyaniline	11
I.B.2. Synthèse par oxydation chimique.....	14
I.B.3. Mécanismes de polymérisation en présence d'APS	15
I.B.3.i Initiation.....	15
I.B.3.ii Dimérisation.....	17
I.B.3.iii Propagation.....	19
I.B.4. Cinétique de la réaction.....	19
I.B.5. Problématique	21
II. Les particules de silice	22
II.A. Le procédé sol-gel de type Stöber	22
II.B. La chimie de surface du dioxyde de silicium	24
II.C. Greffage chimique en surface	25
III. Composites silice-PANI	26
III.A. Généralités	26
III.B. Cœur@coquille – Silice@PANI	28
III.B.1. Synthèse en une étape	28
III.B.2. Synthèse avec additifs	30
Chapitre 2 : Matériels et méthodes	42
I. Caractérisations chimiques	43
I.A. Spectroscopie Infrarouge (IR)	43
I.B. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire en solution (RMN)	43
I.C. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire à l'état solide	43
I.D. Microanalyse élémentaire (AE)	44

I.E.	Analyse thermogravimétrique (ATG)	44
I.F.	Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)	44
II.	Caractérisations physiques	45
II.A.	Microscopie électronique à balayage (MEB)	45
II.B.	Microscopie électronique à transmission (MET).....	45
II.C.	Mesure du diamètre hydrodynamique des particules par diffusion dynamique de la lumière (DLS)	46
II.D.	Mesure du potentiel zêta	47
II.E.	Mesure de masse volumique.....	48
II.F.	Analyse structurale par volumétrie à l'azote.....	49
II.G.	Conductivité 4-pointes – Méthode van der Pauw.....	51
Chapitre 3 : Synthèse de particules de silice et élaboration de composites SiO₂-PANI ...		54
I.	Introduction	55
II.	Synthèse et caractérisation des particules de silice	56
II.A.	Protocole.....	56
II.B.	Caractérisations spectroscopiques.....	57
II.C.	Morphologie et taille des particules	60
II.D.	Propriétés des particules de silice.....	64
II.D.1.	Masse volumique.....	64
II.D.2.	Isotherme d'adsorption et surface spécifique B.E.T.	65
II.D.3.	Mesure du potentiel zêta	68
II.E.	Conclusions	69
III.	Élaboration des composites Silice-PANI	71
III.A.	Protocole.....	71
III.B.	Étude des cinétiques de réaction	73
III.B.1.	Effet du ratio [APS]/[Ani] et de la concentration en Aniline.....	73
III.B.2.	Effet de la taille et de la concentration en particules.....	74
III.C.	Caractérisations.....	77
III.D.	Étude morphologique	79
III.E.	Comparaison avec la synthèse de J.Jang	83
III.F.	Mesure de conductivité par la méthode de van der Pauw	85

IV. Conclusion du Chapitre 3	86
Chapitre 4 : Greffage chimique pour une encapsulation contrôlée	92
I. Introduction	93
II. Greffage de la N-propylaniline à la surface des particules.....	94
II.A. Protocole.....	94
II.B. Caractérisations du greffage.....	96
II.C. Propriétés des particules modifiées.....	103
II.D. Conclusions	105
III. Dépôt d'une épaisseur contrôlable de PANI	106
III.A. Démonstration de l'équation théorique.....	106
III.B. Protocole.....	107
III.C. Effet de la température.....	109
III.D. Encapsulation contrôlée.....	111
III.E. Discussion	121
III.F. Propriétés des cœur@coquilles	123
IV. Conclusion du Chapitre 4	127
Chapitre 5 : Perspectives d'applications	132
I. Introduction	133
II. Adsorption de métaux en solution.....	133
II.A. Introduction et généralités.....	133
II.B. Protocole.....	134
II.C. Résultats préliminaires	135
II.D. Conclusions et ouvertures sur l'adsorption de cuivre (II)	139
III. Détection de gaz à partir de surface résistive	140
III.A. Introduction et généralités.....	140
III.B. Préparation du substrat et montage expérimental.....	141
III.B.1. Élaboration de la surface sensible	141
III.B.2. Le montage expérimental.....	141
III.C. Résultats préliminaires	142
III.C.1. Détection de l'éthanol	142

III.C.2. Détection de l'ammoniac.....	143
III.C.3. Détection du taux d'humidité.....	146
III.D. Conclusions et ouvertures sur la détection de gaz.....	148
Conclusion générale	153

Introduction générale

Les équipes d'Alan MacDiarmid, Hideki Shirakawa et Alan J. Heeger ont découvert en 1976 les propriétés conductrices d'une famille de polymères baptisés **Polymères Conducteurs Intrinsèques (PCI)**^{1,2}. Les propriétés électriques naturelles de ces polymères les rendent très intéressants pour toutes les applications où il est nécessaire de rendre conductrices des surfaces isolantes. Ainsi, les polymères conducteurs sont maintenant régulièrement utilisés au sein de capteurs chimiques³ ou d'actuateurs⁴, dans les écrans utilisant des OLED⁵, les panneaux solaires⁶, comme système électrochrome⁷ ou pour des applications biomédicales (biocapteur⁸, muscle artificiel⁹). La polyaniline est l'un de ces polymères conducteurs les plus utilisés actuellement. Elle possède la capacité de changer de couleur selon son degré de protonation, possède une morphologie qui varie en fonction des conditions de synthèse et demeure généralement poreuse ce qui lui offre une surface réactive importante. De plus, sa non toxicité et son faible coût de fabrication la rendent compatible avec nombre d'applications et ce, même si elle souffre d'un manque de processabilité et qu'elle est difficile à disperser dans beaucoup de solvants. C'est ainsi que la recherche se développe autour de matériaux composites pour tenter d'améliorer ses performances.

En effet, les composites sont la symbiose de deux ou plusieurs matériaux dont l'objectif est principalement de combiner une ou plusieurs propriétés d'un matériau avec un autre. Mais, un matériau peut également servir de base à un autre pour modeler sa forme finale. Ainsi, nous allons nous intéresser à l'élaboration de composites de morphologie sphérique composés d'un cœur particulière "dur" qui servira de base à la formation d'une couronne de polymère de sorte à obtenir des composites de morphologie cœur@coquille. Le cœur servira ainsi de support à la formation de polyaniline conductrice tout en transférant ses propriétés de résistance mécanique

¹ Shirakawa, H. et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **0**, 578–580 (1977).

² Chiang, C. K. et al. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098–1101 (1977).

³ Bouhadid, M. et al. Polyaniline Composites for Chemical Sensors and Release Devices. *Sensor Letters* **6**, 548–557 (2008).

⁴ Smela, E. et al. Polyaniline actuators: Part 1. PANI(AMPS) in HCl. *Synth. Met.* **151**, 25–42 (2005).

⁵ P. Gaponik, N. et al. A light-emitting device based on a CdTe nanocrystal/polyaniline composite. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 1787–1789 (1999).

⁶ Bejbouji, H. et al. Polyaniline as a hole injection layer on organic photovoltaic cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94**, 176–181 (2010).

⁷ Shim, G. H. et al. Inkjet-printed electrochromic devices utilizing polyaniline–silica and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–silica colloidal composite particles. *J. Mater. Chem.* **18**, 594 (2008).

⁸ Dhand, C. et al. Polyaniline-based biosensors. *Nanobiosensors in Disease Diagnosis* **4**, 25 (2015).

⁹ Kaneto, K. et al. 'Artificial muscle': Electromechanical actuators using polyaniline films. *Synth. Met.* **71**, 2211–2212 (1995).

à la déformation. Pour accomplir cette fonction, nous avons choisi de travailler avec des particules de silice.

Si des suspensions colloïdales de silice commerciales de toutes sortes existent, les éléments chimiques ou stabilisants utilisés ne sont généralement pas spécifiés par le fournisseur. Or, ces composés chimiques peuvent avoir une grande influence sur les propriétés de la silice considérée de sorte que la préparation de nos composites particules / polymère peut être modifiée en fonction de ces additifs. C'est donc pour cette raison que nous allons synthétiser directement nos particules de silice au sein du laboratoire en utilisant le procédé mis au point par W. Stöber¹⁰ et qui permet d'aboutir à des diamètres de particules très précis en modifiant uniquement quelques paramètres de synthèse¹¹. Les particules de différentes tailles (300, 160 et 90 nm) synthétisées seront ainsi composées de dioxyde de silicium en leur cœur et de groupements hydroxyles et ponts siloxanes à leur surface. Il est possible de fabriquer des particules encore plus petites mais cela poserait des problèmes quant à la redispersion de celles-ci ainsi que pour la résolution des clichés obtenus par les techniques d'imagerie, techniques nécessaires pour l'évaluation morphologique des composites. Ensuite, en présence de ces particules, nous polymériserons l'aniline en solution par oxydation chimique¹² et nous tenterons d'encapsuler les particules de façon homogène en jouant sur les différents paramètres de la réaction. Le but est de favoriser l'attraction électrostatique et de ne pas empêcher l'approche de l'aniline à la surface des particules de silice pour que la polymérisation se fasse autour des particules.

Dans un second temps, nous allons modifier la surface des particules de silice déjà synthétisées en greffant un composé de structure proche de l'aniline. Cette étape produira des particules de silice fonctionnalisées avec, à leur surface, une espèce qui permettra la croissance future de la polyaniline greffée de façon covalente aux particules. La polymérisation de l'aniline sera optimisée suivant certains paramètres tels que la température du milieu réactionnel et la concentration initiale en aniline afin d'aboutir à un protocole simple permettant l'encapsulation de particules de silice de différentes tailles par la polyaniline d'épaisseur prédictible.

¹⁰ Stöber, W. et al. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J. Colloid Interface Sci.* **26**, 62–69 (1968).

¹¹ Bogush, G. H. et al. Preparation of monodisperse silica particles: control of size and mass fraction. *J. Non-Cryst. Solids* **104**, 95–106 (1988).

¹² Ćirić-Marjanović, G. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. *Synth. Met.* **177**, 1–47 (2013).

Pour finir, des applications dans le domaine environnemental seront envisagées comme l'adsorption d'ions métalliques pour la dépollution des eaux¹³ et l'adsorption de composés gazeux permettant leur détection¹⁴ pour l'analyse en temps réel de l'air. Les résultats obtenus permettront d'envisager des perspectives possibles de ces composites silice@PANI à la morphologie cœur@coquille.

Le présent mémoire de thèse est ainsi divisé en 5 chapitres. Le premier est une étude bibliographique sur la polyaniline, les particules de silice puis axée sur les composites cœur@coquilles à base de particules de silice et de polyaniline. Elle permet de comprendre les problèmes actuels et le contexte de cette recherche.

Le chapitre 2 présente toutes les méthodes d'analyse et de caractérisation mises en œuvre dans les deux chapitres suivants en expliquant leurs méthodes de fonctionnement ainsi que les protocoles utilisés pour les mesures.

Dans le chapitre 3 sont présentées la synthèse et l'étude des particules de silice de différentes tailles puis de l'étude cinétique et morphologique de la synthèse de polyaniline en présence de ces particules de silice.

Le chapitre 4 présente la modification de la surface des particules de silice puis de l'optimisation des conditions de synthèse de la polyaniline pour l'encapsulation homogène de ces particules fonctionnalisées.

Pour terminer, le chapitre 5 montre deux perspectives d'applications avec les résultats préliminaires sur l'adsorption d'ions cuivre(II) en solution et la détection de gaz (éthanol, ammoniac et taux d'humidité).

¹³ Mahmoud, M. E. et al. Nanocomposites of nanosilica-immobilized-nanopolyaniline and crosslinked nanopolyaniline for removal of heavy metals. *Chem. Eng. J.* **304**, 679–691 (2016).

¹⁴ Kukla, A. L. et al. Ammonia sensors based on sensitive polyaniline films. *Sens. Actuators, B* **37**, 135–140 (1996).

Chapitre 1

État de l'art

I. Les polymères conducteurs

I.A. Généralités et historique

Les **polymères** (du grec *polus* = plusieurs et *meros* = partie) sont des **macromolécules organiques** basées sur l'enchaînement d'un même motif plusieurs centaines jusqu'à des centaines de milliers de fois. Ils peuvent être obtenus synthétiquement par polymérisation du motif de répétition, appelé **monomère** (du grec *monos* = seul(e)), c'est-à-dire par la formation d'une liaison covalente (mise en commun d'électrons) entre chaque motif.

Les polymères conducteurs nommés également polymères conducteurs intrinsèques (PCI), sont des matériaux organiques possédant des propriétés conductrices ou semi-conductrices. Ils constituent un champ de recherche à part entière, en particulier depuis la mise en évidence de la conductivité du polyacétylène (ou polyéthène) en 1977¹, découverte récompensée par l'attribution d'un Prix Nobel à ses auteurs H. Shirakawa², A.G. MacDiarmid³ et A.J. Heeger⁴ en 2000.

Toutefois, d'autres polymères conducteurs avaient déjà été synthétisés avant cette date. Ainsi, la polyaniline (PANI) a été synthétisée dès le début du XX^{ième} siècle^{5,6}. Cependant, même si certains états d'oxydations étaient connus, le manque de méthodes de caractérisation et l'arrivée des deux grandes guerres ont alors empêché le développement de recherches dédiées à ce polymère. Les études furent ensuite reprises dans les années 1950 mais en se limitant aux caractères théoriques pour expliquer les effets bathochromes (déplacement vers le rouge du maximum d'absorption) et hyperchrome (augmentation du coefficient d'absorption) couplés avec des théories telles que le modèle d'électron libre, dans le cas du polyacétylène (PA). Par la suite, H. Shirakawa rejoignit l'équipe de S. Ikeda qui travaillait sur les mécanismes de synthèse du PA. C'est après une erreur de manipulation en 1977, en utilisant une concentration du catalyseur de Ziegler-Natta près de mille fois supérieure à la concentration habituellement utilisée à l'époque, qu'il obtint un film de PA collé à la paroi du récipient de synthèse. Après plusieurs analyses, la propriété unique de ce polymère à être dopé pour passer d'un état isolant à un état métallique est alors mise en évidence^{7,8}.

Depuis, les PCI ont été intensément étudiés, tant pour l'étude de leurs mécanismes de synthèse que pour celle de leurs propriétés ou leurs applications. Parmi les différents PCI (Figure 1-1) tels que le polyacétylène (PA), le polythiophène (PT), le polypyrrole (PPy), la polyaniline (PANI) et le polyéthylène dioxythiophène (PEDOT), nous avons choisi de nous

intéresser uniquement à la polyaniline. En effet, la PANI est particulièrement intéressante dans la mesure où elle présente une très bonne stabilité thermique (jusqu'à 180°C)⁹⁻¹¹ et ne se dégrade pas à l'air ambiant^{12,13}. De plus, elle possède une bonne conductivité¹⁴, un coût abordable et de nombreuses applications potentielles¹⁵⁻¹⁹, par exemple en électrorhéologie²⁰, pour la fabrication d'encre conductrices²¹ ou celle de sondes pH²².

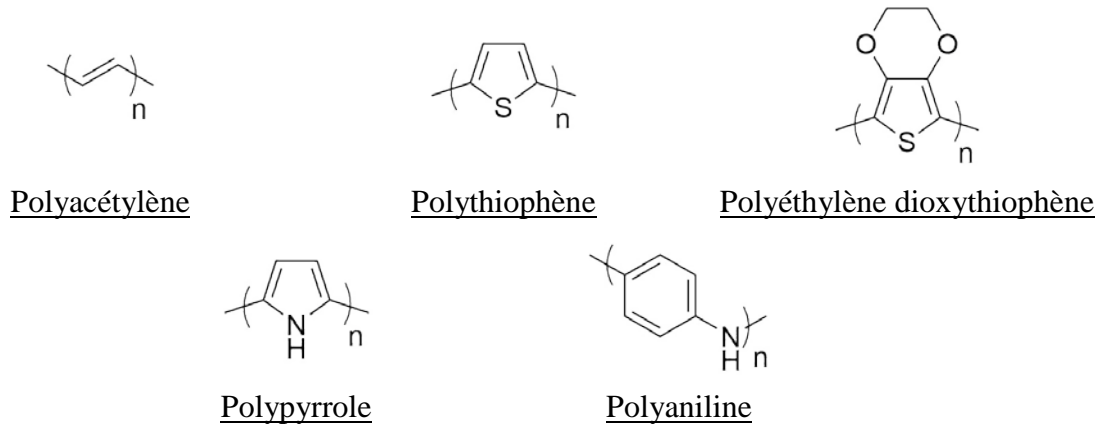


Figure 1-1 : Structures de divers polymères conducteurs intrinsèques.

Le caractère conducteur de ces matériaux peut être classé selon 3 catégories : isolant, conducteur et semi-conducteur. Ces trois catégories sont explicitées d'après la théorie des bandes de la physique des solides (Figure 1-2) : les électrons présents dans un matériau ne possèdent la possibilité de n'avoir qu'une énergie quantifiée comprise dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des bandes d'énergies interdites.

Les électrons possèdent les énergies des bandes de moindre énergie E_v appelées bandes de valence et restent situés autour du noyau atomique. Ils n'ont la possibilité de se déplacer que s'ils sont dans les niveaux de plus haute énergie E_c qui correspondent aux bandes de conduction. Par conséquent, la grandeur importante pour classer les matériaux selon leur conductivité électrique est la différence d'énergie, aussi appelée gap E_g , entre la plus haute bande de valence et la plus basse bande de conduction.

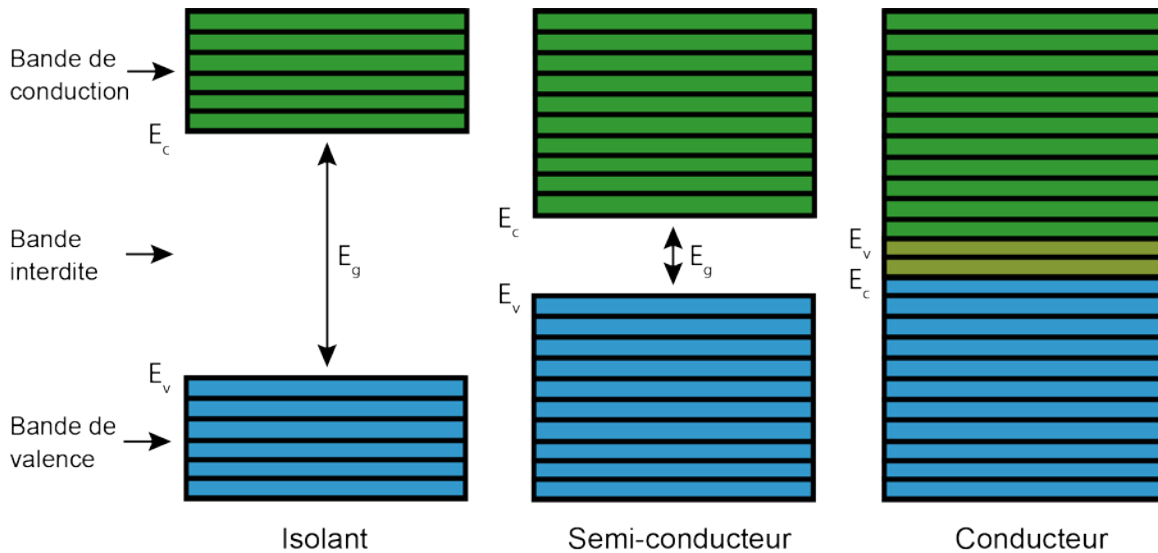


Figure 1-2 : Schéma de la théorie des bandes pour des matériaux isolants, semi-conducteurs et conducteurs.

Effectivement, si le gap est trop important, les électrons situés dans les bandes de valence ne pourront pas gagner suffisamment d'énergie pour aller dans les bandes de conduction et le matériau sera alors isolant. Au contraire, si le gap est inexistant, les électrons pourront aller des bandes de valence aux bandes de conduction naturellement et sans apport d'énergie. Les matériaux possédant cette propriété sont conducteurs. Par contre, si le gap est faible mais existant, les électrons pourront obtenir l'énergie nécessaire pour aller dans la bande de conduction mais en faible quantité. Ces matériaux pourront donc, suivant les contraintes extérieures, être plus ou moins conducteurs et sont appelés semi-conducteurs. Pour finir, il existe deux types de matériaux conducteurs/semi-conducteurs suivant l'entité se déplaçant pour conduire le courant. S'il s'agit d'un électron et donc d'une entité chargée négativement, le matériau sera de type-n. Mais si c'est une lacune électronique, c'est-à-dire un "trou positif", il sera de type-p.

I.B. La polyaniline

I.B.1. Historique et généralités sur la polyaniline

La polyaniline, obtenue après réaction de polymérisation de l'aniline (Figure 1-3), a d'abord été synthétisée en 1862 par H. Letheby par électropolymérisation en milieu sulfurique²³. On peut également lui attribuer l'observation de la polymérisation par oxydation chimique de l'aniline puisqu'il a constaté la formation d'un précipité noir lorsque l'aniline était soumise à de "l'oxygène naissant" en milieu acide²³. H. Letheby a aussi remarqué que le film

formé pouvait ensuite changer de couleur s'il est plongé dans une solution de pH différent : vert en milieu acide et violet en milieu basique. Durant les années 1875-1876, des chimistes organiciens de l'académie française tels que J.J. Coquillion^{24,25} et F. Goppelsoreder^{26,27} ont répété l'opération avec succès et le dépôt électrochimique a été nommé "Noir d'Aniline". Puis d'autres résultats montrèrent qu'il était possible de réaliser la réaction d'électropolymérisation en milieu hydrochlorique²⁸.

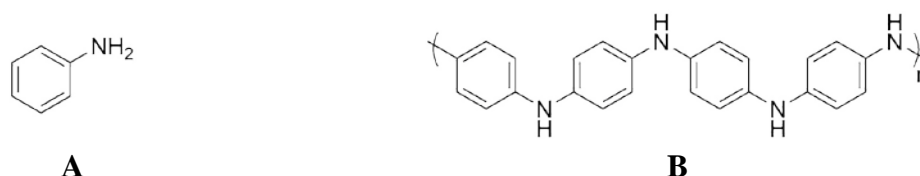


Figure 1-3 : Structures de l'aniline (A) et de la polyaniline (B).

C'est au début du XX^{ième} siècle que les premières propositions de structures chimiques de la PANI apparaissent avec l'équipe de R. Willstätter et S. Dorogi⁵. L'équipe de A.G. Green et A.E. Woodhead²⁹, en collaboration avec R. Willstätter, montrera que le Noir d'Aniline est un mélange entre les formes émeraude et nigraniline et formalisera en 1912 la nomenclature (Figure 1-4) des différents états d'oxydation de la PANI ainsi que leurs noms définitifs qui sont encore d'actualité aujourd'hui^{30,31}. Après un arrêt des recherches durant une quarantaine d'année, celles-ci reprennent avec N.E. Khomutov et S.V. Gorbachev* en URSS au début des années 1950. Ces derniers exposent alors les mécanismes des réactions aux électrodes. Durant les années 1960³², les recherches s'intensifient avec notamment R. De Surville et M. Jozefowicz^{33,34} mais elles restent théoriques et focalisées sur les diverses formes protonées de la PANI sans s'intéresser à l'aspect conducteur. Ce n'est ainsi que depuis les années 1977-1978^{1,7,8} que ces propriétés conductrices sont reconnues et que sa modulation par dopage est analysée.

La structure de la PANI consiste en la répétition d'unités réduites benzéniques [-C₆H₄-NH-C₆H₄-NH-] et d'unités oxydées quinoïdiques [-C₆H₄-N=C₆H₄=N-]^{12,35}. La proportion de ces unités réduites et oxydées caractérise les différents états d'oxydation de la PANI. Ces différentes structures sont liées par des équilibres d'oxydoréductions et peuvent également se protoner en présence d'acide. De plus, leur obtention dépend en majorité des conditions de

* Note de l'auteur : Les références datant du début de la guerre froide et publiées dans des revus d'ex-URSS, je n'ai pu les obtenir. Mais je considère important de les citer tout de même dans un cadre historique et de ne pas oublier leurs travaux. Références 11 à 15 contenues dans la référence³².

synthèse. Ainsi il est nécessaire d'optimiser tous les paramètres pour que la réaction produise l'espèce désirée (concentration en réactifs, température, pH).

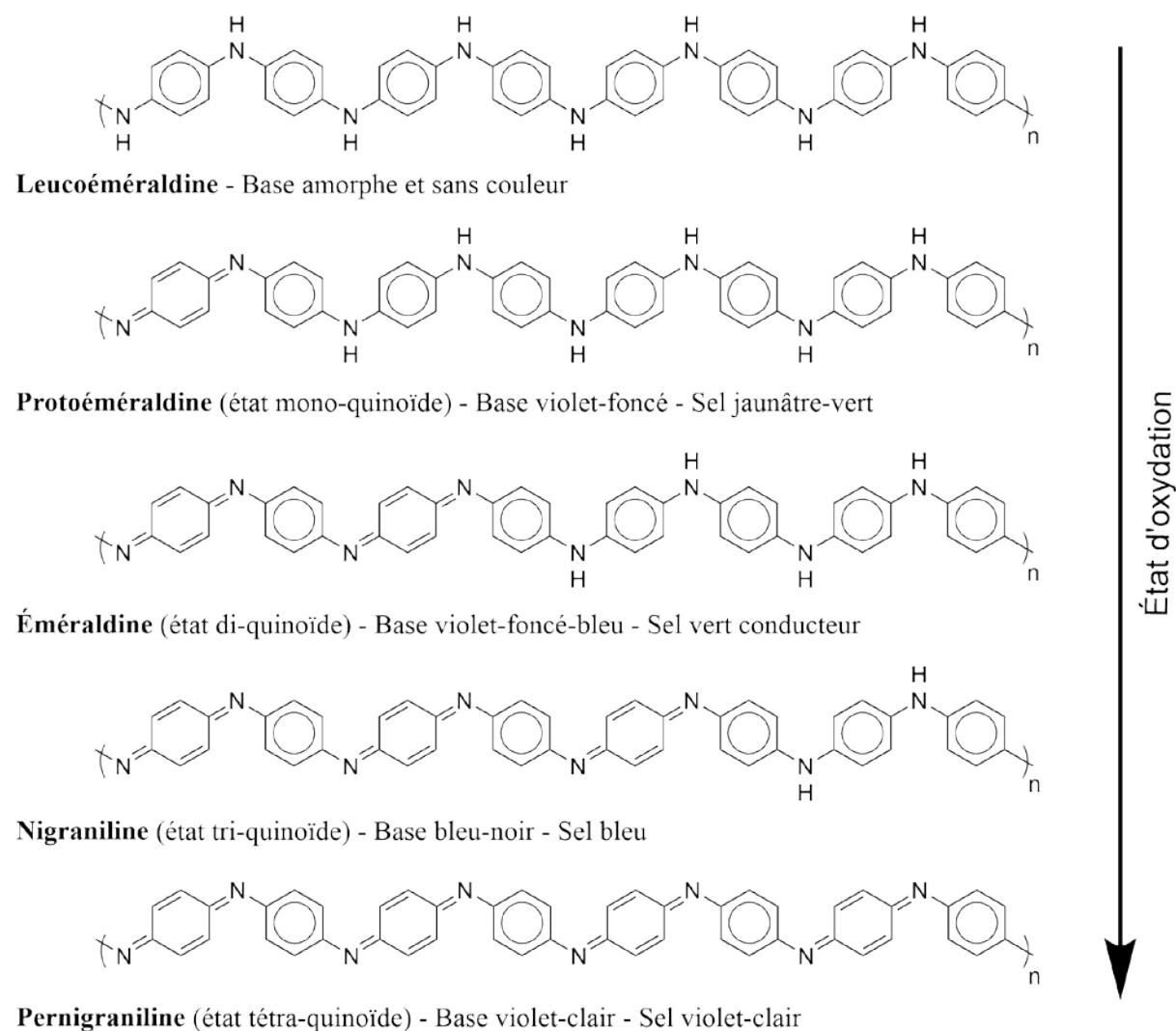


Figure 1-4 : Formules des différents états d'oxydation de la polyaniline d'après A.G. Green et A.E. Woodhead²⁹.

Parmi toutes les formes de la PANI, c'est l'éméraldine qui est la plus conductrice, tandis que la nigraniline et la pernigraniline sont isolantes. Néanmoins, l'éméraldine sous forme de base est également isolante et il est nécessaire de procéder à un dopage par un acide pour la rendre sous forme de sel conducteur. Les équilibres acido-basiques de l'éméraldine sont représentés sur la figure 1-5 et mettent en jeu 2 protons. Ainsi, il est possible d'obtenir la forme bipolaron de l'éméraldine à partir de la base d'éméraldine en utilisant 2 équivalents d'acide HA. Cette forme est conductrice de type-p et permet par équilibre d'obtenir la forme polaron avec deux électrons circulant au sein de la chaîne carbonée. Malheureusement, l'éméraldine est

sensible aux composés réducteurs et peut, par réduction, aboutir à la forme leucoéméraldine beaucoup plus isolante. Cependant, la forme leucoéméraldine est en équilibre d'oxydoréduction avec l'éméraldine et cette dernière peut être réobtenue après un dopage oxydant. Nous allons donc rechercher à obtenir la forme éméraldine lors de nos synthèses pour ses propriétés conductrices. D'une manière générale, la PANI est un polymère linéaire même si à des pH supérieurs à 2,0 des réactions additionnelles peuvent avoir lieu par addition de Michael produisant un polymère branché en β de l'azote^{16,36}. La réaction de polymérisation réalisée à pH acide (0-1), quant à elle, favorise les réactions de couplage³⁰ tête-queue et permet d'obtenir une meilleure conductivité^{37,38} en raison d'une meilleure conjugaison au sein de la chaîne polymérique.

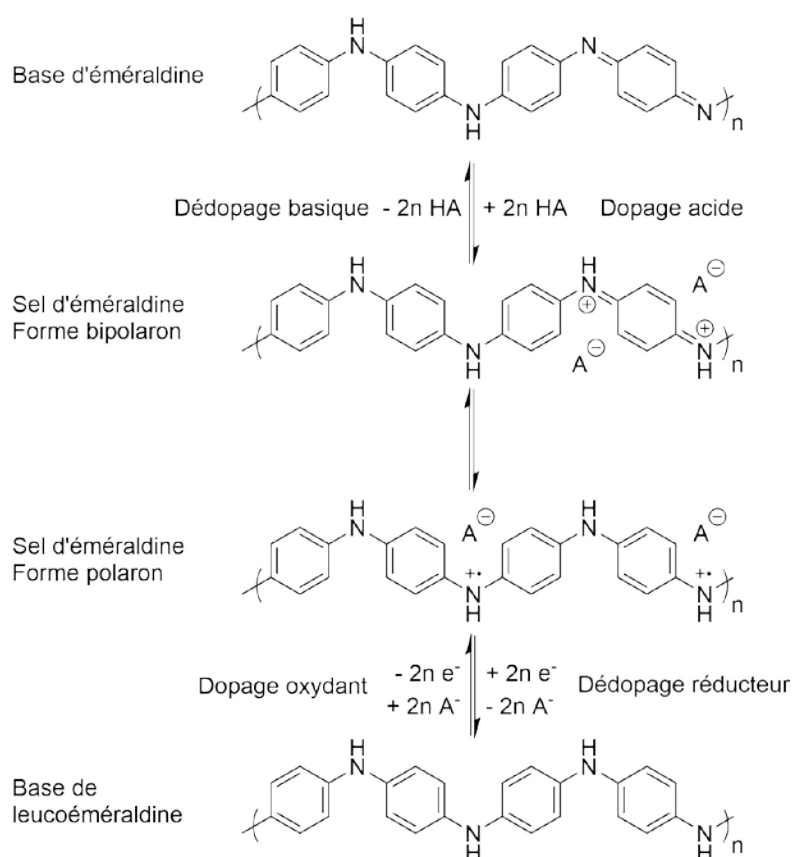


Figure 1-5 : Équilibre acido-basique de l'éméraldine avec la forme de bipolaron, polaron et base. Il est également possible par réduction d'obtenir la forme leucoéméraldine.

I.B.2. Synthèse par oxydation chimique

Les voies de synthèses les plus courantes de la PANI sont la polymérisation électrochimique^{39,40} et l'oxydation chimique en solution^{41,42}. De nombreuses autres possibilités existent telles que la polymérisation enzymatique⁴³, la photopolymérisation⁴⁴, le dépôt sous vide (C.V.D. pour Dépôt Chimique en phase Vapeur)^{45,46} ou encore la polymérisation

plasma^{47,48}. Le désavantage de la polymérisation électrochimique est qu'elle est limitée à des surfaces conductrices en raison de la nécessité de faire circuler un courant. Or, notre but est de déposer le polymère à la surface de particules en suspension, ce qui rend impossible l'utilisation de cette méthode. Notre choix s'est donc porté sur l'oxydation chimique pour polymériser l'aniline en milieu aqueux. L'aniline ayant un potentiel d'oxydo-réduction élevé, il est nécessaire d'utiliser un oxydant fort.

Simple à mettre en œuvre, l'oxydation chimique de l'aniline permet le dépôt quasi-spontané de la polyaniline à la surface de tout substrat présent dans la solution et permet donc de rendre conducteur un matériau normalement isolant. À la fin du XX^{ième} siècle, S.P. Armes^{49,50} a repris les protocoles de A.G. MacDiarmid^{12,13} et optimisé la polymérisation du pyrrole et de l'aniline en utilisant comme oxydants chimiques respectifs le chlorure de fer(III) (FeCl_3) et le persulfate d'ammonium (APS). Il est tout de même possible d'utiliser d'autres oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ou le persulfate de potassium (KPS). De plus, la morphologie de la PANI change selon l'oxydant en produisant des granules avec l'APS, des feuillettes avec du dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) et un polymère plus compact avec le FeCl_3 . Ces modifications morphologiques ont un impact direct sur les propriétés conductrices de la PANI⁵¹. Ainsi, même si le gap est plus élevé pour la PANI synthétisée par l'APS avec 2,7 eV ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 2,3$ eV et $\text{FeCl}_3 = 2,5$ eV), c'est celle-ci qui développe la plus haute conductivité électrique. Ceci est en partie associé à une stabilisation de la PANI par les contre ions SO_3^{2-} formés lors de l'oxydation chimique par l'APS⁵¹. Par conséquent, nous avons choisi de travailler avec l'APS comme oxydant pour obtenir les meilleures conductivités possibles.

I.B.3. Mécanismes de polymérisation en présence d'APS

I.B.3.i INITIATION

L'oxydation chimique de l'aniline dépend de plusieurs paramètres comme la concentration en aniline, le ratio molaire oxydant/aniline, le pH, la température, etc¹⁶. Ainsi, la réaction d'initiation est grandement dépendante du pH du milieu réactionnel car ce paramètre gouverne les différentes propriétés acido-basiques et d'oxydo-réduction des espèces produites par oxydation à simple ou à double électrons et guide les réactions de dimérisation. L'APS ($\text{E}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2,0$ V vs ESH¹⁶) peut, suivant la nature du réducteur, agir comme un oxydant à simple ou double électrons. Par conséquent, si la réaction d'oxydation ne met en jeu qu'un seul électron, seuls des radicaux de l'aniline peuvent être obtenus. En milieu acide, le radical

dication anilinium est produit à partir du cation anilinium (Figure 1-6-A), tandis qu'en milieu basique il est produit par protonation du radical cation anilinium préalablement formé par l'oxydation simple de l'aniline (Figure 1-6-B).

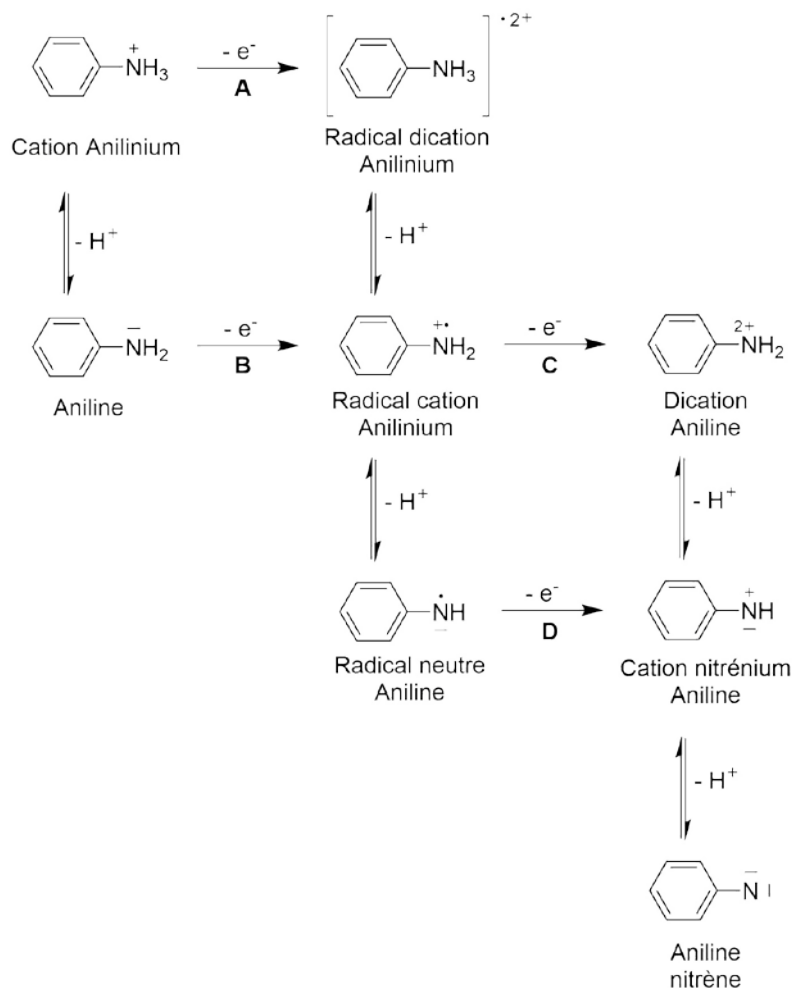
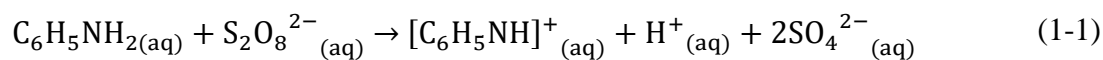


Figure 1-6 : États d'oxydations et équilibres acido-basiques impliquant l'aniline suivant le pH du milieu réactionnel en présence d'oxydant. Simple oxydation du cation anilinium à pH acide (A), simple oxydation de l'aniline à pH basique (B), double oxydation de l'aniline à pH acide (C) et double oxydation de l'aniline à pH basique (D).

Cependant, il a été montré qu'aucun radical n'est obtenu en utilisant l'APS comme oxydant et des calculs quantiques ont permis de déterminer la présence du cation nitrénium¹⁶ qui se forme selon l'équation (1-1) suivante :



Ces calculs, en faveur d'une oxydation à double électrons, plus favorable thermodynamiquement que celle à simple électron, sont toujours en discussion. L'obtention du cation nitrenium met effectivement en œuvre soit plusieurs étapes d'oxydation à un électron couplées à des déprotonations, soit un transfert de deux électrons suivi d'une déprotonation. Ainsi, la formation du cation nitrenium s'effectue par les voies B et C en milieu acide alors que ce sont les voies B et D qui ont lieu en milieu basique (Figure 1-6).

I.B.3.ii DIMERISATION

C'est lors de l'étape de dimérisation que les premiers oligomères comportant deux motifs sont formés. Des études sur la synthèse électrochimique de la PANI ont montré que le pH du milieu joue un rôle prépondérant sur la régio-sélectivité de la réaction et donc des espèces formées^{52,53}. Ainsi, de la benzidine (4,4'-diamino biphenyle) est formée par dimérisation queue-queue du cation anilinium en milieu très acide ($\text{pH} < 0$)⁵³, de la 4-aminodiphénylamine (4-ADPA) en milieu acide à médium par réaction tête-queue⁵³, tandis que de l'hydrazobenzène (*N,N'*-bianiline) ou de l'azobenzène est formé en milieu basique par dimérisation tête-tête⁵². Les conditions de formation de la benzidine et de l'hydrazobenzène ne sont pas totalement comprises et nous allons donc présenter uniquement quelques mécanismes aboutissant à la formation de la 4-ADPA, le dimère de base pour la réalisation de la PANI.

Parmi les mécanismes possibles, quatre d'entre eux sont reportés sur la figure 1-7. Le radical cation formé par une oxydation à simple électron de l'aniline en milieu légèrement acide peut réagir avec lui-même pour former du 4-ADPA (réaction A, Figure 1-7) mais il peut également réagir avec l'aniline (réaction D, Figure 1-7). En milieu basique, le radical neutre, formé après la déprotonation du radical cation, peut également réagir avec un homologue pour former du 4-ADPA (réaction B, Figure 1-7). Cependant, dans le cas de l'oxydation chimique par l'APS, ces radicaux ne sont pas obtenus et c'est donc la réaction du cation nitrenium avec l'aniline qui forme en majorité le 4-ADPA (réaction C, Figure 1-7).

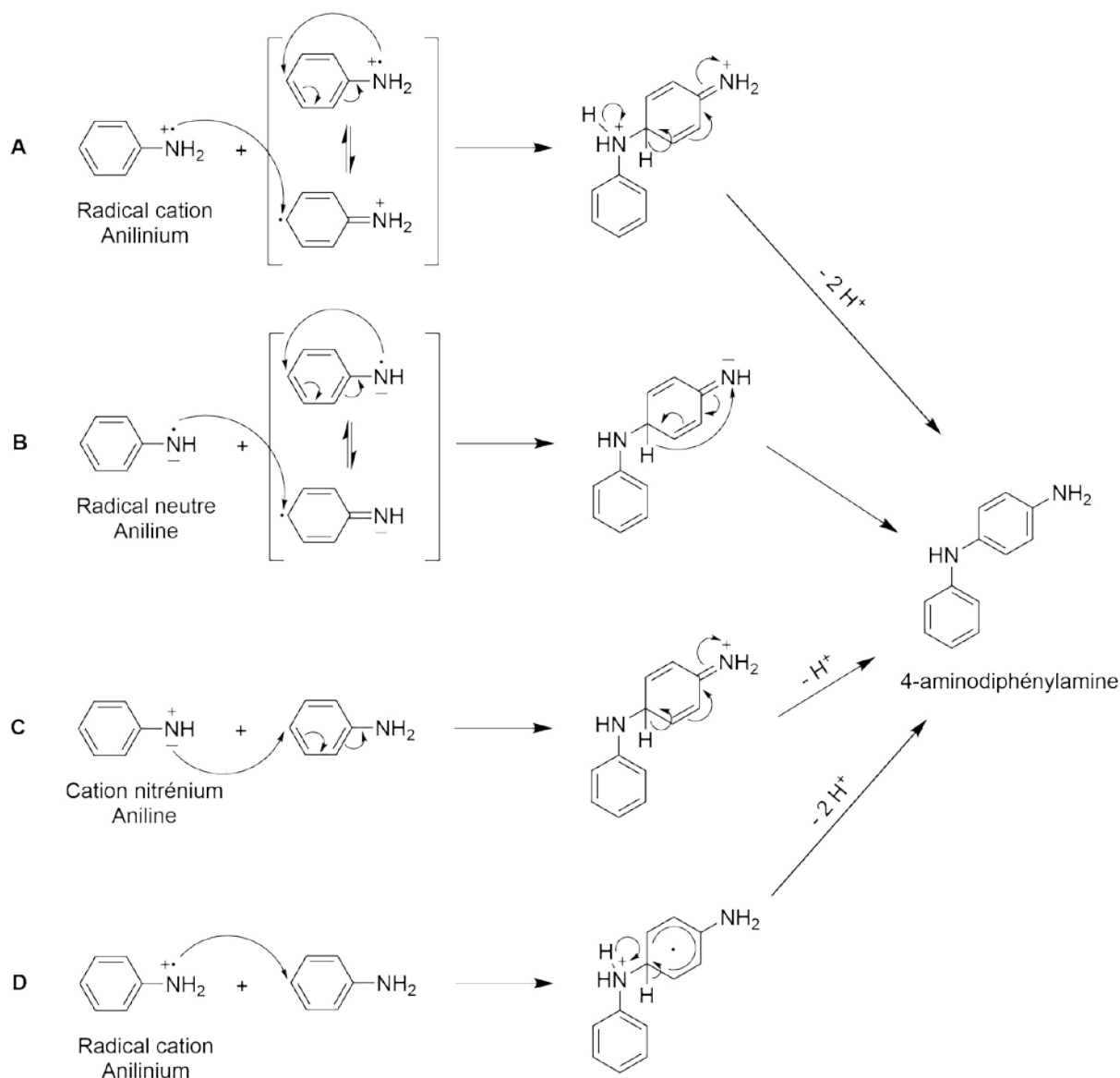


Figure 1-7 : Quelques réactions de dimérisation à partir de composés oxydés de l'aniline.

Par contre, l'oxydation de l'aniline par l'APS ne forme pas uniquement du 4-ADPA durant les premiers instants de la réaction mais également de l'ortho-aminophényle sulfate. En effet, des calculs semi-empiriques¹⁶ ont mis en évidence la possible addition en position ortho du cation nitrenium d'ions sulfates présents en solution produits lors de la double oxydation de l'aniline par l'APS (Figure 1-8).

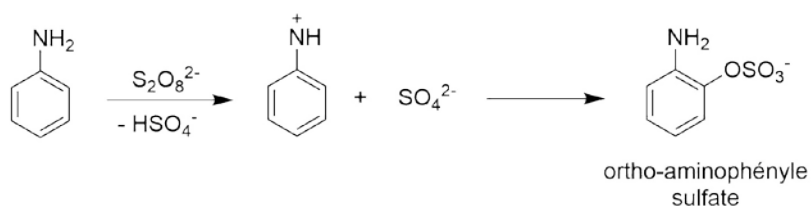


Figure 1-8 : Synthèse d'ortho-aminophényle sulfate lors de l'oxydation chimique de l'aniline avec l'APS.

I.B.3.iii PROPAGATION

La réaction de propagation prend part après la formation de dimères et induit l'allongement de la chaîne par ajout un par un de motifs aniline. Deux mécanismes différents peuvent avoir lieu en fonction du pH de la solution. Pour des pH supérieurs à 2, il est possible que des réactions se produisent en β d'un azote par addition de Michael pouvant conduire à des cyclisations intra-chaîne et aboutissant à la formation de polymères branchés. Pour des pH inférieurs à 2, la propagation débute par l'oxydation avec l'APS du 4-ADPA suivie d'une réduction avec l'aniline formant les espèces radicalaires nécessaires à la croissance du polymère par réaction tête-queue^{16,30} (Figure 1-9). Pour terminer, l'élimination de protons permet de stabiliser l'oligomère formé et entraîne la diminution du pH de la solution.

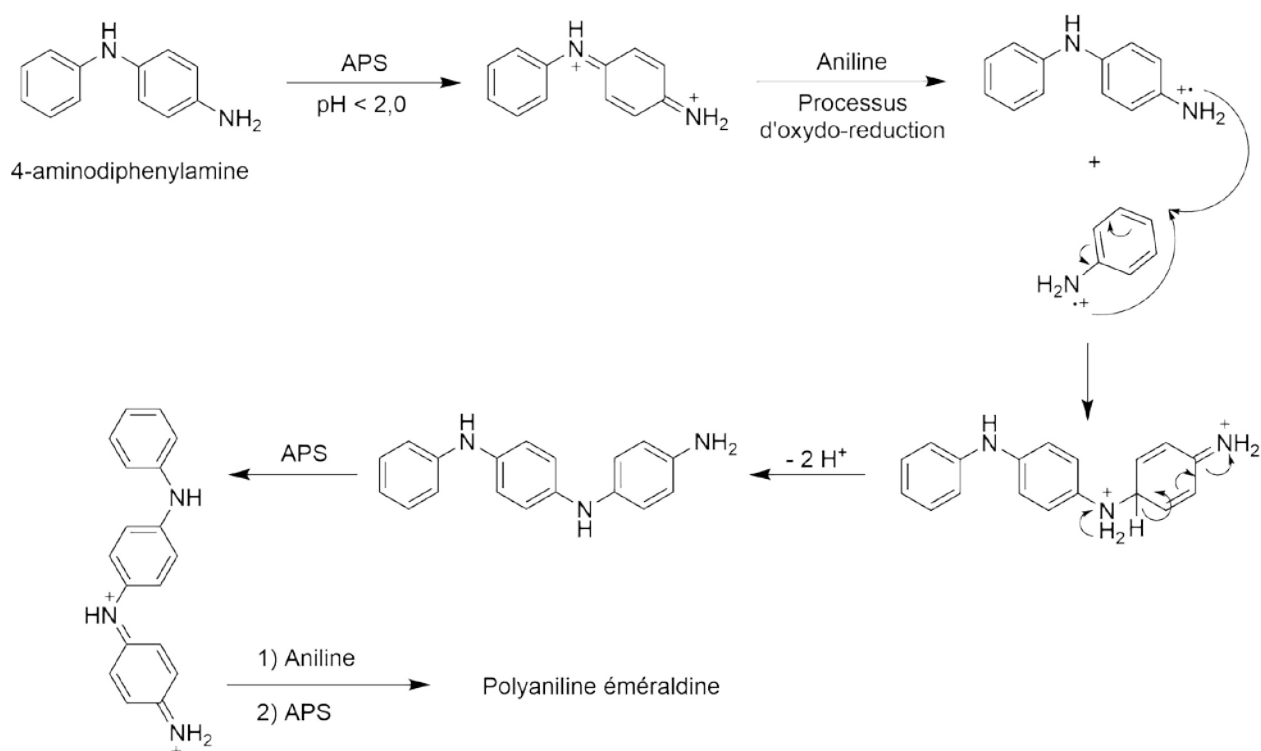


Figure 1-9 : Réaction de polymérisation de l'aniline en partant de 4-ADPA en présence d'APS à pH < 2.

I.B.4. Cinétique de la réaction

Les réactions de polymérisation de l'aniline étant exothermiques, leur avancement peut être suivi par mesure des variations de la température au cours du temps mais également par mesure des variations de pH. La figure 1-10 représente les cinétiques observées pour une réaction de polymérisation d'aniline réalisée en présence d'APS et en milieu acide (pH initial

voisin de 2,0). Au cours de l'étape d'initiation, le pH diminue tandis que la température varie peu (Figure 1-10)⁵⁴. Pour des pH inférieurs à 3,5, c'est la forme protonée de l'aniline qui prédomine à plus de 90 % avec $[C_6H_5NH_3^+] \geq 10 [C_6H_5NH_2]$ puisque le pKa de l'aniline est compris entre 4,60^{16,55} et 4,87⁵⁶. De plus, le sel d'anilinium est beaucoup moins oxydable^{55,57} que l'aniline donc sa prédominance en solution par rapport à l'aniline induit une lenteur lors de l'étape d'initiation. Cette période, aussi appelée période d'induction, représente le temps nécessaire à la production d'un intermédiaire réactionnel, le 4-ADPA, possédant un degré d'oxydation plus élevé que l'éméraldine mais moins que la pernigraniline⁵⁸. Après la formation d'oligomères lors de la période d'induction, la chaîne polymérique de PANI croît jusqu'à l'obtention du pic exothermique marquant la formation de la forme éméraldine⁵⁹.

Pour finir, la période de post-polymérisation prend place et dépend du rapport entre la concentration en oxydant et en monomère ($[APS]/[Ani]$). Effectivement, à ce stade de la réaction, il est possible d'oxyder encore plus la PANI en formes nigraniline ou pernigraniline indésirables car non conductrices. Autant la formation de nigraniline est réversible car elle est en équilibre avec la forme éméraldine, autant la forme pernigraniline est irréversible^{16,30}.

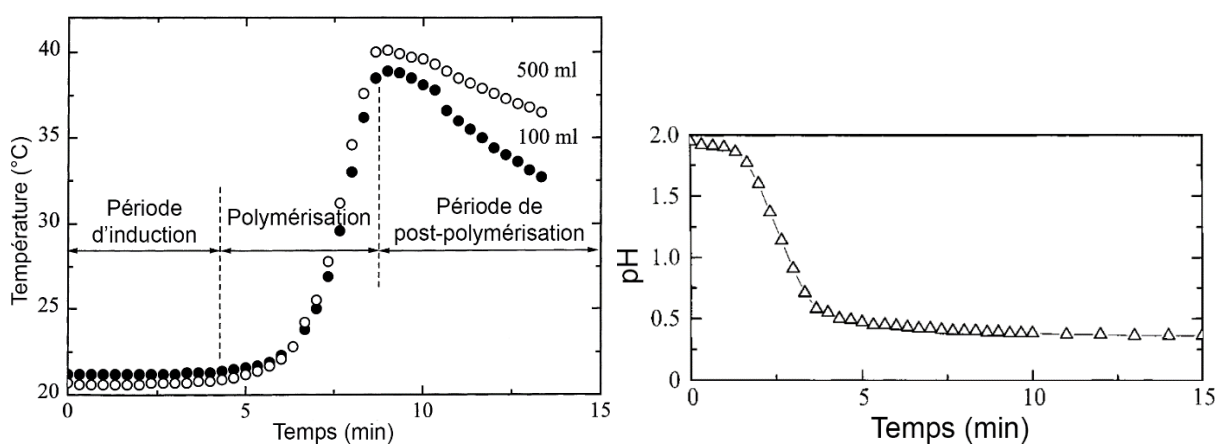


Figure 1-10 : À gauche : Profil de température typique d'une réaction de polymérisation de l'aniline. 0,2 M d'aniline-HCl oxydée par 0,25 M d'APS dans 100 mL et 500 mL en milieu aqueux (reproduit de la référence⁵⁹). À droite : Profil pH typique de la réaction de polymérisation d'aniline. 0,2 M d'aniline-HCl oxydée par 0,2 M d'APS (reproduit de la référence⁶⁰).

Pour contrôler la réaction, il est donc nécessaire de choisir judicieusement le ratio molaire APS/Aniline. Comme le montre la figure 1-11, la concentration en motifs aniline dans la polyaniline ne fait qu'augmenter jusqu'à un ratio APS/Ani de 1,0 alors que la conductivité est constante. Pour un ratio APS/Ani compris entre 1,0 et 1,5, la concentration en motifs aniline stagne puis chute pour des ratios supérieurs à 1,5. Quant à la conductivité, elle diminue grandement à partir d'un ratio de 1,25. Ceci est dû à une suroxydation de la PANI par l'APS

formant la forme pernigraniline isolante. Par conséquent, la quantité optimale en oxydant s'obtient en utilisant un ratio compris en 1,15 et 1,25, ratio permettant l'obtention à la fois d'une chaîne polymérique présentant un maximum de motifs aniline et d'une bonne conductivité⁴⁹.

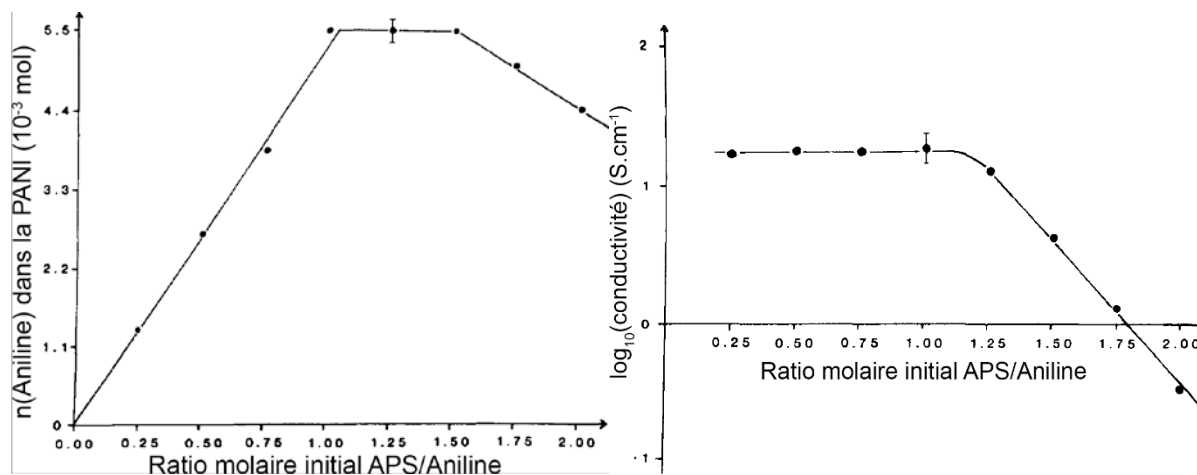


Figure 1-11 : À gauche : quantité de matière de motifs aniline dans la polyaniline en fonction du ratio molaire initial APS/Aniline (reproduit de la référence⁴⁹). À droite : Logarithme de la conductivité en fonction du ratio molaire initial APS/Aniline (reproduit de la référence⁴⁹).

I.B.5. Problématique

La principale difficulté concernant la polyaniline est son insolubilité^{21,42,61} dans la quasi-totalité des solvants existants ce qui rend complexe l'élaboration d'un dépôt ou son utilisation en solution. Des améliorations ont pu être réalisées en modifiant l'aniline avec des groupements sulfates ou alkyles sur le cycle benzénique en position ortho mais toujours au détriment de la conductivité du polymère⁶²⁻⁶⁴. Quelques solvants ont tout de même été utilisés avec succès comme le *N*-méthylpyrrolidone (NMP) et le propylène carbonate, où l'éméraldine base (la forme déprotonée et isolante de l'éméraldine) est dispersible^{21,65}. L'usage du NMP ajoute cependant 2 étapes à l'élaboration d'un film conducteur : la déprotonation du sel d'éméraldine en éméraldine base pour disperser la PANI dans le NMP, puis sa reprotonation en sel d'éméraldine pour la rendre de nouveau conductrice.

Aussi, de nombreuses recherches sont dédiées à la fabrication de matériaux composites alliant notamment des particules à ces polymères conducteurs pour en améliorer la processabilité, obtenir une synergie entre les deux matériaux mais également élaborer de nouvelles morphologies.

II. Les particules de silice

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration de particules de silice allant de la dizaine de nanomètres à plusieurs micromètres de diamètre. Parmi ces méthodes, les trois plus courantes sont : la pyrohydrolyse de précurseurs halogénés (tétrachlorure de silicium SiCl_4 ou tétrafluorure de silicium (SiF_4), l'hydrolyse/condensation de silicate de sodium (Na_2SiO_3) et l'hydrolyse/polycondensation d'alcoxyde de silicium ($\text{Si}(\text{OR})_4$)⁶⁶.

La synthèse par pyrolyse s'effectue en voie gazeuse à des températures élevées dépendantes du précurseur et du gaz utilisé. Avec du SiCl_4 , la température de travail peut aller jusqu'à 1200 °C en utilisant du dioxygène et du dihydrogène comme réactifs. Les particules grandissent par collision pour atteindre des diamètres allant de 15 à 100 nm et une très grande surface spécifique ($S > 100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$)^{67,68}. Cette méthode est cependant difficile à mettre en œuvre⁶⁹, nécessite des températures très élevées et de l'utilisation de précurseurs halogénés très sensibles à l'eau.

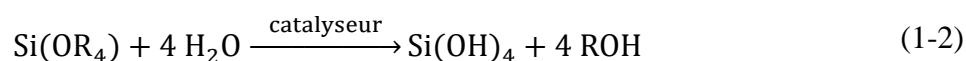
La seconde méthode, l'hydrolyse/condensation de silicate de sodium se réalise quant à elle en milieu aqueux. Elle met en jeu des réactions sol-gels avec des mécanismes différents en pH acide ou basique. Cependant, elle nécessite également une température supérieure à 300°C^{66,70} pour la dissolution hydrothermique du silicate de sodium. De plus, le sol final obtenu est un oxyde de silicium qui ne peut pas être modifié avec des réactions simples mettant en jeu, par exemple, des alcoxydes de silicium.

Pour finir, la troisième méthode est également un procédé sol-gel mais il nécessite des alcoxydes de silicium comme précurseurs. Cette réaction est effectuée en milieu alcoolique et à température ambiante, le sol de silice est réalisé après hydrolyse, condensation et polymérisation du précurseur⁶⁶. Ce sol a également la caractéristique d'être facilement fonctionnalisable en condensant à sa surface d'autres alcoxydes possédant les fonctions désirées. C'est pour la simplicité de la réaction et la possibilité de pouvoir modifier la surface que nous avons décidé d'utiliser cette méthode sol-gel.

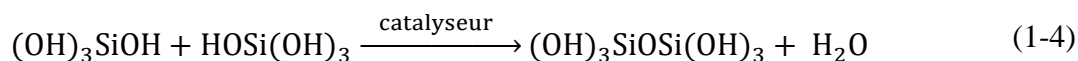
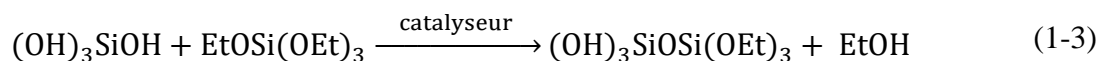
II.A. Le procédé sol-gel de type Stöber

Le procédé sol-gel à base d'alcoxyde de silicium $\text{Si}(\text{OR})_4$, où R est habituellement un groupement éthyle ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ou Et) ou méthyle ($-\text{CH}_3$ ou Me), permet la synthèse d'un réseau tri-dimensionnel à basse température ($T < 150 \text{ }^\circ\text{C}$) dans un mélange éthanol-eau. La réaction est une suite d'hydrolyses et de condensations du précurseur qui permet de faire croître la

matrice inorganique. L'hydrolyse nécessite un catalyseur acide, basique ou nucléophile suivant l'équation générale (1-2) et produit des fonctions silanol.



Ensuite, deux réactions différentes de polycondensation prennent part simultanément grâce à ces fonctions silanols : les réactions d'oxolation et d'olation. La première, la réaction d'oxolation, forme des liaisons siloxanes Si-O-Si entre un site Si-OEt du précurseur et un groupement silanol de sa forme hydrolysée (1-3). La seconde, quant à elle, forme également des liaisons siloxanes mais entre deux entités hydrolysées (1-4).



Ce procédé sol-gel est applicable pour réaliser n'importe quel matériau à base de dioxyde de silicium. Dans le cadre de la synthèse de particules, W. Stöber a développé en 1968⁷¹ un protocole particulier en utilisant un catalyseur basique, l'ammoniaque (NH₃). L'ammoniaque, en milieu aqueux déprotone, l'eau pour former l'ion ammonium NH₄⁺ et l'ion hydroxyde HO⁻. Ce dernier va attaquer le silicium d'après un mécanisme nucléophile (Figure 1-12) avec élimination d'éthanolate EtO⁻, si le précurseur utilisé est de l'orthosilicate de tétraéthyle. Pour finir, le silanol étant plus acide que l'éthanolate, il se fait déprotomer par celui-ci pour donner naissance à un groupement silanolate.

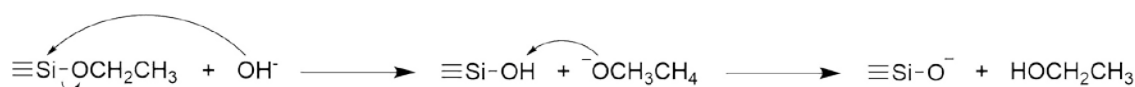
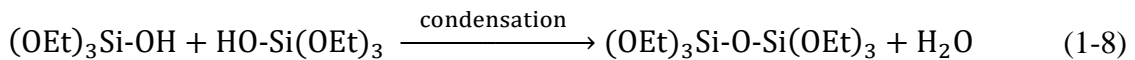
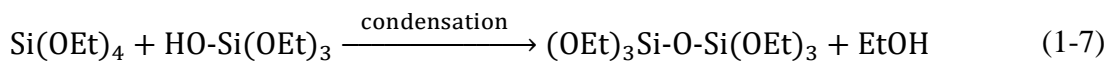
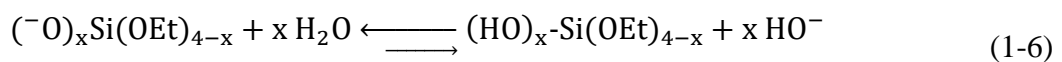
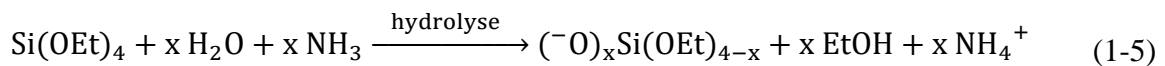


Figure 1-12 : Mécanisme de l'hydrolyse basique d'un alcoxyde d'éthyle.

Après hydrolyse (1-5), le précurseur alcoxysilane va pouvoir se condenser (1-7), (1-8). En milieu très basique, comme dans le cas du procédé Stöber, la quantité élevée d'hydroxyle rend l'étape d'hydrolyse la plus rapide. De plus, la forte concentration en OH⁻ leur permet d'attaquer le réseau de dioxyde de silicium en coupant les ponts siloxanes en bout de chaîne. Ce processus de murissement met en jeu des réactions de dissolution et recombinaison du réseau et

engendre la formation d'agrégats très denses. Ce protocole aboutit, dans un milieu éthanoïque à faible teneur en eau, à la formation de particules de dioxyde de silicium⁷².

Cette synthèse, simple à mettre en œuvre, a été largement optimisée⁷³⁻⁷⁶. Elle permet, en contrôlant la concentration en précurseur, eau et ammoniacque, de prédire le diamètre final des particules de silice. De plus, elle ne nécessite aucun additif comme des stabilisants ou des tensioactifs et peut être réalisée à température ambiante. Les diamètres finaux obtenus après seulement 24 à 48 h de synthèse sont monodisperses et compris entre 50 et 800 nm.



II.B. La chimie de surface du dioxyde de silicium

La silice amorphe est constituée d'un réseau tridimensionnel d'unités tétraédriques [SiO₄] où chaque atome de silicium est lié à 4 atomes d'oxygène^{66,77}. À la surface de la silice, on distingue deux groupements chimiques principaux : les silanols qui peuvent être simples ou géminés et les siloxanes (Figure 1-13). Il est à noter que les silanes triols ne sont pratiquement jamais présents⁶⁶.

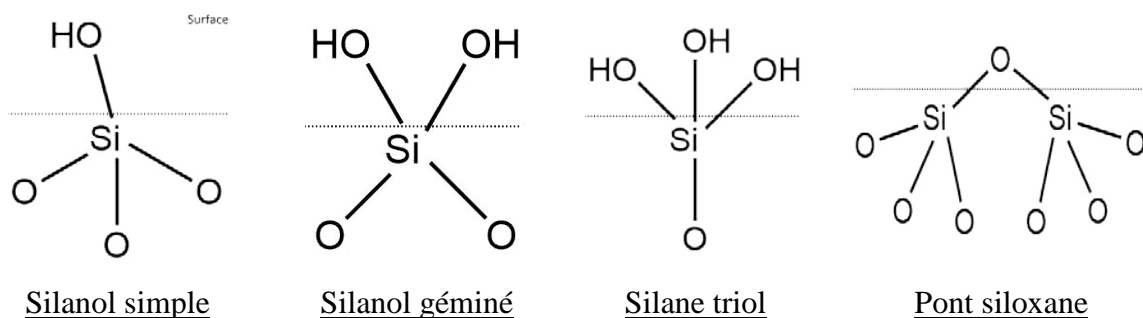


Figure 1-13 : Les différents types de silanols et siloxanes présents à la surface du dioxyde de silicium.

Si deux silanols sont assez proches on parlera de silanols liés ou vicinaux car ils peuvent former des liaisons hydrogènes entre eux. Par contre s'ils n'ont aucun voisin proche, on parlera de silanols isolés. Les groupements silanols ont également une très forte affinité avec l'eau.

Ainsi, l'eau peut venir s'adsorber à la surface par liaisons hydrogène créant des silanols hydratés (Figure 1-14). Cette eau physisorbée peut être éliminée par traitement thermique au-delà de 100°C.

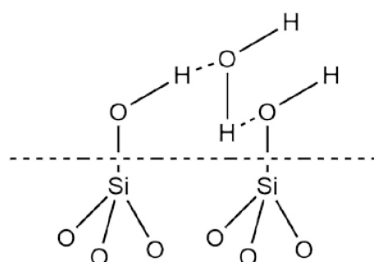
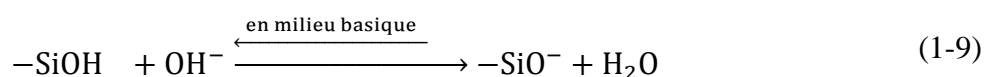


Figure 1-14 : Représentation de silanols vicinaux hydratés.

L'eau peut également déprotoner ou protoner les groupements hydroxyles de surface selon qu'elle agit comme accepteur (1-9) ou donneur (1-10) de protons respectivement. Ce phénomène, gouverné par le pH du milieu, contribue au potentiel zêta de la surface.

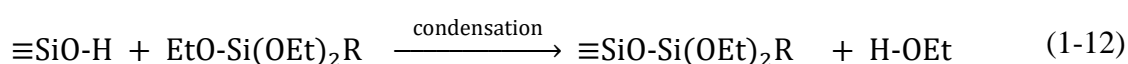
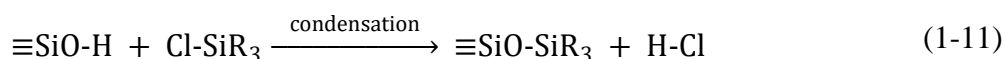


La densité moyenne des silanols de surface est d'environ 5 groupements par nanomètre carré⁷⁸ et dépend grandement du degré d'hydratation de la surface. Cette valeur peut diminuer de 5 groupements/nm² pour une surface complètement hydratée⁷⁸ à 2 groupements/nm² pour une silice pyrogénique non-hydratée⁷⁹ et même chuter à 1 groupement/nm² après un traitement thermique supérieur à 450°C⁸⁰. Pour des gels de silice ou des silices précipitées⁸¹, il est possible que la densité atteigne les 30 groupements/nm² mais elle peut rechuter à 5 groupements/nm² après des traitements thermiques, un vieillissement ou un rinçage intensif⁸⁰.

II.C. Greffage chimique en surface

Comme nous l'avons vu précédemment, la surface est majoritairement constituée de ponts siloxanes relativement non-réactifs et de silanols. Deux familles de composés peuvent être utilisées pour réaliser le greffage d'une espèce carbonée à la surface de dioxyde de silicium : les chlorosilanes (Cl-SiR₃) et les alcoxysilanes (RO-SiR'₃). Le principe de la réaction est pratiquement équivalent pour les deux et consiste à provoquer la condensation du composé avec un groupement silanol de la surface. Cependant, comme pour les précurseurs de silice, les

alcooxysilanes et les chlorosilanes peuvent s'hydrolyser en présence d'eau et se condenser entre eux plutôt qu'avec les groupements silanols de surface. Ainsi, pour favoriser la réaction avec les hydroxydes de surface, on effectue la réaction dans un solvant anhydre en chauffant. Le greffage de particules de silice par des chlorosilanes est plus difficile à réaliser du fait de leur forte réactivité avec l'eau et la formation d'acide chlorhydrique (1-11). L'utilisation d'alcooxysilanes est donc souvent privilégiée car leur hydrolyse ne forme que de l'alcool (1-12).



Le greffage d'un composé organique s'effectuera donc à la surface par condensation avec la formation d'une liaison chimique entre la silice et un composé organique. Malgré la densité de silanols de surface de 5 OH/nm² en moyenne⁸², cela ne signifie pas que des taux de greffage de 5 groupements/nm² pourront être obtenus. En effet, le groupement organique à greffer présente un certain encombrement stérique qui limite, après les premières réactions de greffage, l'accessibilité aux autres groupements silanols de surface.

W. Stöber, G. Bauer et K. Thomas⁸³ ont autoclavé des particules de silice avec des alcools anhydres à 250 °C durant 6 heures et ont ensuite mesuré les quantités maximales de groupements alcoxy greffées sur une surface de 1 nm². Les valeurs ainsi déterminées sont de 4,7 CH₃O/nm², 3,7 C₂H₅O/nm², 3,5 *n*-C₃H₇O/nm² et 3,2 *n*-C₄H₉O/nm². D'autres auteurs tels que S. Kitahara et T. Asano ont pu obtenir, après condensation à l'éthanol ou au propanol à 200 °C, une densité de 3 groupements C₂H₅O ou C₃H₇O par nanomètre carré⁸⁴.

III. Composites silice-PANI

III.A. Généralités

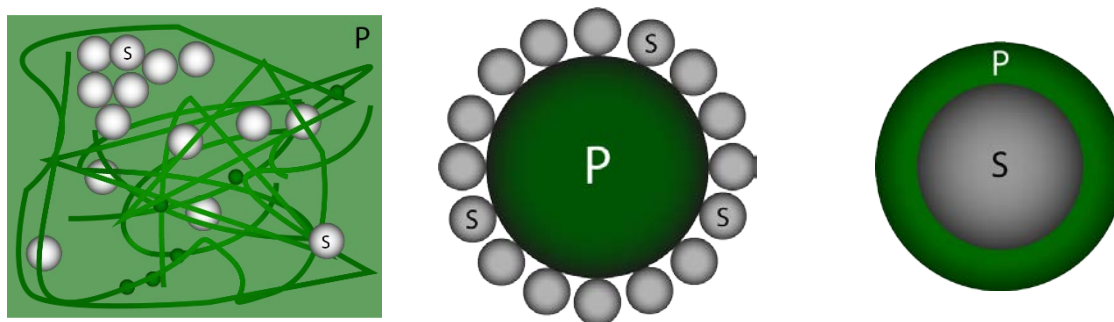
Un composite est un matériau contenant plusieurs composants. Les matériaux composites font partie de la famille des matériaux hybrides composés d'un mélange intime de composés organiques, inorganiques ou les deux⁸⁵. Lorsqu'un polymère constitue une des phases d'un matériau composite, on peut parler aussi de polymère composite⁸⁶.

Les particules de silice peuvent être obtenues de différentes tailles de façon contrôlée. Elles présentent une très bonne stabilité thermique et chimique et peuvent facilement être

modifiées chimiquement. D'un autre côté, la PANI est un polymère non-toxique, stable thermiquement (jusqu'à environ 180 °C), peu coûteux et possédant une bonne conductivité ainsi que différents états d'oxydation permettant de répondre à des stimuli extérieurs. Cependant la PANI se présente naturellement sous forme d'une matrice désordonnée et sa très faible solubilité la rend difficile à manipuler après sa synthèse. Aussi, des composites PANI-silice ont été élaborés afin de bénéficier des propriétés de chaque composant tout en essayant de rendre la PANI processable.

De nombreuses morphologies, plus ou moins complexes, peuvent être obtenues en combinant de la PANI et des particules de silice sphériques. Elles sont classables en 3 catégories (Figure 1-15) :

- Les particules sont dispersées aléatoirement dans la matrice de PANI. Ni les particules, ni le polymère ne guident l'assemblage de l'ensemble. Par conséquent, la morphologie du composite est complètement désordonnée et difficilement contrôlable (Figure 1-15-A).
- La morphologie finale est guidée par le polymère qui conduit les particules à se placer à sa surface. Dans le cas de la formation de particules de polymère sphériques, la morphologie finale est de type "framboise" (Figure 1-15-B).
- Les particules guident la formation du polymère et sont recouvertes et encapsulées par celui-ci. L'utilisation de particule sphérique permettra la formation de composite à la morphologie de type cœur@coquille (Figure 1-15-C) même si des variantes sont envisageables comme des morphologies de type oursin⁸⁷.



A) Matrice désordonnée

B) Framboise (Raspberry)

C) Cœur@Coquille

Figure 1-15 : Représentation de trois types de morphologie de composites binaires de particules de silice (S – gris) et de PANI (P – vert).

D'autres morphologies sont également envisageables par post-traitement des composites. En effet, la dissolution des particules est facilement réalisable⁸⁸⁻⁹⁰ en milieu très

acide ou très basique. L'acide (ou la base) rompt les ponts siloxanes Si-O-Si pour former des tétrahydroxysilanes Si-(OH)₄ solubles mais cela reste une réaction d'équilibre. En neutralisant l'acide (ou la base), les équilibres de réaction favorisent de nouveau la formation des liaisons siloxanes. Seul l'utilisation d'acide fluorhydrique (HF) permet une réaction irréversible avec rupture des liaisons siloxanes et élimination de tétrafluorure de silicium (SiF₄) gazeux⁹⁰. Dissoudre la silice dans le cas de morphologies cœur@coquille permet de ne récupérer que la PANI qui gardera les empreintes creuses des particules^{91,92}. Si la formation d'une matrice désordonnée est simple à mettre en œuvre, la structure cœur@coquille est la plus difficile à obtenir. Dans notre cas, nous souhaitons garder les propriétés conductrices du polymère tout en insérant des particules de silice. En effet, il a été démontré que la présence de particules de silice isolantes n'affecte pas les propriétés électriques de la PANI. Au contraire, des améliorations de la conductivité ont même été observées^{91,93}. Nous nous sommes alors fixés comme challenge d'obtenir des particules de type cœur@coquille de silice@PANI d'épaisseurs de PANI variables et contrôlées.

III.B. Cœur@coquille – Silice@PANI

III.B.1. Synthèse en une étape

S.P. Armes fut le premier à publier, au début des années 1990, la synthèse et la caractérisation de colloïdes composites Silice-PANI obtenus par oxydation chimique de l'aniline en présence de très petites particules de silice ($D \approx 20$ nm). Ils ont effectué la polymérisation en milieu acide (1,2 M HCl) de $1,1 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹ d'aniline avec un ratio APS/Ani de 1,25. Leur but était alors d'obtenir des composites de morphologie cœur@coquille où le cœur est une particule de silice et la coquille, la PANI. Cependant, les composites ainsi formés présentent des diamètres beaucoup plus grands ($D \approx 250 \pm 50$ nm) que ceux attendus. Ainsi, ils ont montré qu'une morphologie dite "framboise" avec des particules de silice engluées autour de la PANI⁹⁴⁻⁹⁶ est obtenue à la place des cœur@coquilles (Figure 1-16). Parallèlement, il a été montré que la polymérisation de l'aniline survient principalement à la surface d'un matériau (gel de silice, particules de polymère) plutôt qu'en solution comme cela a été observé en catalyse hétérogène. L'adsorption des oligomères, à la surface des particules de silice, produit donc des centres initiateurs de la réaction de polymérisation où débute préférentiellement la croissance des chaînes de PANI⁹⁷⁻¹⁰⁰.

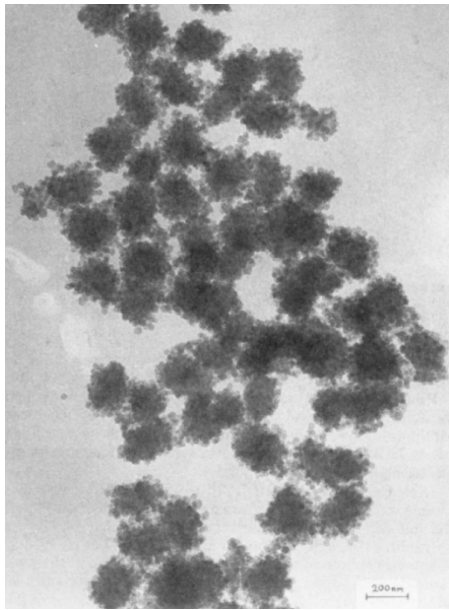


Figure 1-16 : Image MET de composites obtenus par S.P. Armes en 1992 (reproduit de la référence⁹⁴).

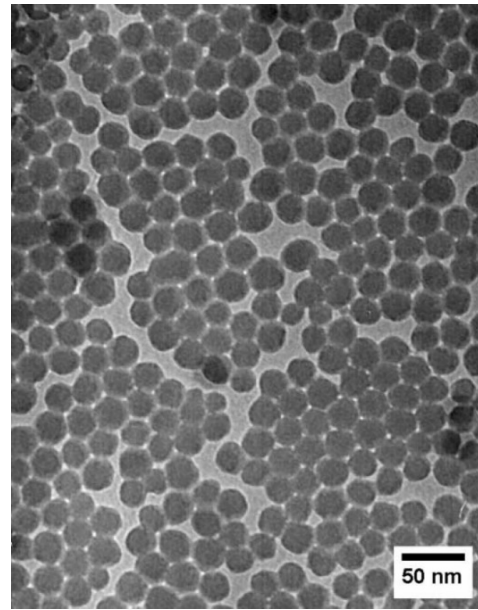


Figure 1-17 : Image MET des composites obtenus par J. Jang en 2006 (reproduit de la référence¹⁰¹).

S.P. Armes a également réalisé la polymérisation *in situ* d'aniline en présence de particules de silice micrométriques en utilisant une faible concentration en oxydant ainsi qu'une faible concentration en monomère pour ralentir la réaction et promouvoir la polymérisation à la surface des particules de silice¹⁰². Dans ce cas, les images de microscopie électronique à balayage ont montré que les particules n'étaient pas recouvertes uniformément par la PANI. En 2006, J. Jang a rapporté la formation de nanoparticules SiO₂@PANI de diamètres inférieurs à 30 nm comportant une fine couche de PANI (2 nm) en surface (Figure 1-17) en polymérisant $4,3 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ d'aniline dans une solution aqueuse à un pH_{initial} de 3,0 (ratio molaire APS/Ani de 0,5)¹⁰¹. Plus tard, les mêmes auteurs ont également obtenu une structure cœur@coquille en utilisant une polymérisation par dispersion auto-stabilisée dans un système liquide organique/milieu aqueux à -30 °C. Des composites allant de 18 à 130 nm de diamètre ont été obtenus, cette variation de taille dépendant des particules de silice utilisées⁹³. Les chaînes de PANI auraient grandi parallèlement à la surface des particules de silice conduisant à une augmentation de la conductivité électrique.

En prenant en compte cette littérature, il semble que la polymérisation de l'aniline en présence de très petites particules de silice et pour des conditions de synthèse similaires conduit à des composites de morphologies différentes. Les travaux de S.P. Armes, K. Müllen et T. Asefa se ressemblent beaucoup¹⁰²⁻¹⁰⁴ et conduisent à des structures framboise tandis que J. Jang a décrit la formation d'une structure cœur@coquille¹⁰¹. Cette dernière étude nous a intrigué¹⁰¹.

Effectivement, la formation de la morphologie cœur@coquille a été attribuée au fait que le monomère anilinium (chargé positivement) s'adsorbe à la surface négativement chargée des particules de silice. La synthèse a été réalisée à $\text{pH} = 3,0$ et les auteurs ont spécifié que le potentiel zêta des silices Ludox TM-40 utilisées à ce pH était de $-50,3 \text{ mV}$. Cette valeur est beaucoup plus grande que celle classiquement mesurée pour ce type de particules (-5 mV)^{103,105}. Dans la majorité des travaux, des suspensions colloïdales commerciales sont utilisées, toutefois, ces sols de silice sont stabilisés en ajoutant des contre-cations tels que NH_4^+ , Na^+ , Li^+ à des pH où les particules sont chargées négativement. La quantité et la nature des stabilisants sont la plupart du temps difficiles à déterminer et pourraient expliquer la forte différence de potentiel zêta. C'est pour cette raison que nous avons choisi de synthétiser nos propres particules de silice de manière à contrôler et à connaître toutes les espèces chimiques en présence. Afin de pouvoir imager nos composites par MEB, nous avons focalisé notre travail sur trois populations de diamètres visés : 300, 160 et 90 nm. Dans la première partie de notre étude nous avons utilisé le protocole de synthèse décrit par J. Jang et réalisé une étude cinétique en faisant varier différents paramètres de synthèse dans le but d'obtenir une morphologie cœur@coquille.

III.B.2. Synthèse avec additifs

La voie de synthèse conduisant à la structure cœur@coquille en une étape sans l'utilisation d'additifs (c'est-à-dire en utilisant des particules de silice, du monomère et de l'oxydant uniquement) est délicate et difficilement reproductible. Pour répondre à ces problèmes, deux autres méthodes ont été décrites dans la littérature :

- L'interaction physique avec l'utilisation de stabilisant stérique hydrophobe ou de tensioactif durant la synthèse pour à la fois stabiliser les espèces en solution mais surtout pour diriger la polymérisation en surface des particules. Ce sont des interactions faibles, en majorité électrostatiques, qui vont guider la réaction.
- La modification chimique des particules de silice par greffage covalent sur la surface des particules d'un composé initiateur de la polymérisation.

L'utilisation de tensioactifs ou de longues chaînes hydrophobes pour favoriser le dépôt d'une espèce chimique (métallique ou non-métallique) à la surface d'une particule est courante¹⁰⁶⁻¹⁰⁸. De plus, la polymérisation du pyrrole est similaire à celle de l'aniline mais elle est moins complexe car moins dépendante du pH . Ainsi, même si au début des années 1990 il est aisé de trouver des études comparatives entre le polypyrrole (PPY) et la PANI qui sont deux

polymères relativement proches, la PANI est très rapidement délaissée au profit du PPY. En 1995, l'équipe de G.P. Funkhouser a utilisé du dodécylsulfate de sodium (SDS) pour recouvrir une surface d'aluminium avec du PPY¹⁰⁹. En 1996, C. Perruchot en collaboration avec S.P. Armes ont quant à eux utilisé du poly(N-vinylpyrrolidone) (PVP) comme stabilisant hydrophobe pour la formation de cœur@coquille polystyrène@PPY. Le manque de résolution des méthodes de microscopie les a amenés alors à utiliser la spectroscopie de photoélectron à rayons X (XPS). Cette méthode donne la composition chimique de l'extrême surface en pourcentage atomique et la très faible présence d'atomes de silicium leur a permis de conclure sur la formation de ce type de composite¹¹⁰⁻¹¹². Des composites SiO₂@PPY ont ensuite été réalisés à partir de ces protocoles¹¹³⁻¹¹⁵. Ce n'est que récemment que l'équipe de D. Das a utilisé cette méthode pour préparer des composites silice@PANI en utilisant du dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS) comme tensioactif anionique pour l'adsorber à la surface des particules de silice chargées positivement à pH acide par attraction électrostatique. Le tensioactif présente alors sa tête anionique à la surface des silices et sa longue chaîne carbonée dirigée vers l'extérieur. Les particules rendues hydrophobes dirigent préférentiellement vers leur surface la partie benzénique hydrophobe des cations aniliniums¹¹⁶. Malheureusement, cette méthode a le désavantage de piéger le stabilisant entre la particule et la couche déposée et ne peut être éliminé lors des étapes de rinçage et même après dissolution du cœur¹¹³. Il existe par conséquent un risque de pollution par relargage du tensioactif lors des utilisations futures du composite.

La modification chimique du cœur par greffage covalent d'une molécule organique permet de se soustraire à ce problème. Dès la fin des années 1990, C. Perruchot a utilisé de l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES) comme agent de greffage pour l'élaboration de composites SiO₂@PPY. Il faudra attendre 2004 pour que ce protocole soit adapté par P. Liu avec la réalisation de composites SiO₂@PANI. Jusqu'à nos jours, peu de publications ont décrit la formation de structures SiO₂@PANI après greffage. Les résultats les plus probants ont été obtenus en utilisant comme alcoxyasilane l'APTES^{117,118} et la *N*-[3-(triméthoxysilyl)propyle]aniline (3TMSPA ou PAPTMOs)¹¹⁹⁻¹²¹ ou même des particules modifiées en plusieurs étapes en partant d'un greffage de trichlorosilane de 3-bromopropyle¹²². Cette méthode est utilisée après formation des particules et peut donc être utilisée sur des particules commerciales. La méthode en une étape, qui consiste à former les particules conjointement à leur modification en utilisant des mélanges de tétraalcoxyasilane et d'organosilane, a également été utilisée mais dans ce cas les tailles finales des composites sont plus difficiles à maîtriser^{120,121,123}. Il est

également possible d'ajouter l'alcoxysilane à la fin du procédé Stöber pour fonctionnaliser leur surface^{124,125}.

En 1997, S.F. Lascelles et S.P. Armes ont formalisé une équation dans le but de prévoir l'épaisseur d'une coquille de PPY déposée autour de particules micrométriques de polystyrène en utilisant du PVP comme stabilisant. Cette équation s'applique pour des composites cœur@coquille de surface lisse et une coquille d'épaisseur uniforme. En 2014, S.P. Armes et J.R. Lovett ont réutilisé cette équation dans le cas de particules de silice de 0,5 μm à 1 μm de diamètre, modifiées chimiquement avec du 3-(triméthoxysilyl)propyl méthacrylate pour l'encapsulation avec du PPY. Ils sont ainsi parvenus à réaliser une encapsulation probante sans toutefois obtenir de résultats pouvant être rationalisés au moyen de leur équation car le PPY forme des granules à la surface des particules¹²⁶. D'un autre côté, en 2013, l'équipe de C.-F. Dai a montré qu'en utilisant des particules de silice de 600 nm de diamètre modifiées chimiquement par du 3TMSPA, il est possible de changer l'épaisseur de la coquille de PANI en changeant la quantité initiale d'aniline. Ainsi, ils ont obtenu des épaisseurs de PANI variant de 60 nm à 120 nm en doublant la quantité d'aniline initiale (Figure 1-18)¹²¹.

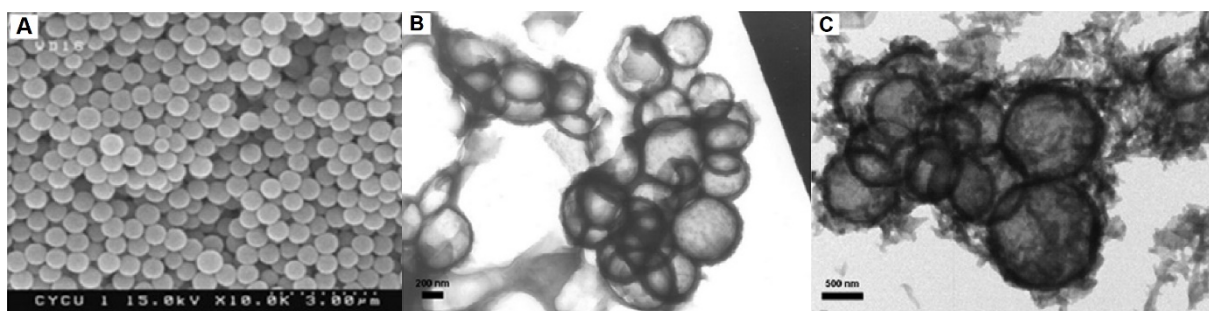


Figure 1-18 : A) Image MEB des particules de silice de $\phi_{\text{MET}} = 615,8 \pm 45,0$ nm. B) Image MET des coquilles de PANI d'épaisseur $66,9 \pm 12,6$ nm. C) Image MET des coquilles de PANI d'épaisseur $117,3 \pm 24,6$ nm. (Reproduit de la publication de C.-F. Dai¹²¹).

Ces travaux récents nous ont paru très intéressants mais restent cantonnés à des tailles de particules de silice supérieures à 500 nm. Dans la seconde partie de mon travail, nous avons donc décidé d'adapter ces protocoles pour des particules de silice de 300, 160 et 90 nm de diamètre afin de nous rapprocher des dimensions nanométriques (< 100 nm). Pour rester dans des conditions similaires à celles décrites par C.-F. Dai, nous avons choisi d'utiliser le 3TMSPA pour la modification chimique des surfaces des particules de SiO_2 et l'équation utilisée par S.P. Armes sera ré-établie et explicitée¹¹².

Bibliographie du Chapitre 1 :

1. Shirakawa, H. *et al.* Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **0**, 578–580 (1977).
2. Shirakawa, H. The Discovery of Polyacetylene Film: The Dawning of an Era of Conducting Polymers. *Nobel Lectures* (2000).
3. MacDiarmid, A. G. 'Synthetic Metals': A Novel Role for Organic Polymers. *Nobel Lectures* (2000).
4. Heeger, A. J. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials. *Nobel Lectures* (2000).
5. Willstätter, R. & Dorogi, S. Über Anilinschwarz. III. *Chem. Ber.* **42**, 4118–4135 (1909).
6. Datta, R. L. & Sen, J. N. Neutral Potassium Persulfate as a Reagent in Organic Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **39**, 747–750 (1917).
7. Chiang, C. K. *et al.* Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098–1101 (1977).
8. Chiang, C. K. *et al.* Synthesis of highly conducting films of derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1013–1015 (1978).
9. Rannou, P. & Nechtschein, M. Aging studies on polyaniline : conductivity and thermal stability. *Synth. Met.* **84**, 755–756 (1997).
10. Brožová, L. *et al.* The stability of polyaniline in strongly alkaline or acidic aqueous media. *Polym. Degrad. Stab.* **93**, 592–600 (2008).
11. Joubert, M. *et al.* Conducting polyaniline composite: From syntheses in waterborne systems to chemical sensor devices. *Polymer* **51**, 1716–1722 (2010).
12. Macdiarmid, A. G. *et al.* 'Polyaniline': Interconversion of Metallic and Insulating Forms. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **121**, 173–180 (1985).
13. Chiang, J.-C. & MacDiarmid, A. G. 'Polyaniline': Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime. *Synth. Met.* **13**, 193–205 (1986).
14. Blinova, N. V. *et al.* Polyaniline and polypyrrole: A comparative study of the preparation. *Eur. Polym. J.* **43**, 2331–2341 (2007).
15. Bhadra, S. *et al.* Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Prog. Polym. Sci.* **34**, 783–810 (2009).
16. Ćirić-Marjanović, G. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. *Synth. Met.* **177**, 1–47 (2013).

17. Liana, D. D. *et al.* Toward Paper-Based Sensors: Turning Electrical Signals into an Optical Readout System. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 19201–19209 (2015).
18. Dhand, C. *et al.* Recent advances in polyaniline based biosensors. *Biosens. Bioelectron.* **26**, 2811–2821 (2011).
19. Dhand, C. *et al.* Polyaniline-based biosensors. *Nanobiosensors in Disease Diagnosis* **4**, 25–46 (2015).
20. Choi, H. J. *et al.* Electrorheological characterization of polyaniline dispersions. *Eur. Polym. J.* **33**, 699–703 (1997).
21. Shim, G. H. *et al.* Inkjet-printed electrochromic devices utilizing polyaniline–silica and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–silica colloidal composite particles. *J. Mater. Chem.* **18**, 594–601 (2008).
22. Lakard, B. *et al.* Potentiometric pH sensors based on electrodeposited polymers. *Polymer* **46**, 12233–12239 (2005).
23. Letheby, H. XXIX.-On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. *J. Chem. Soc.* **15**, 161–163 (1862).
24. Coquillion, J. J. Sur la formation du noir d'aniline, obtenu par l'électrolyse de ses sels. *Comptes Rendus de L'Académie des Sciences* **81**, 408 (1875).
25. Coquillion, J. J. Sur la synthèse du noir d'aniline. *Comptes Rendus de L'Académie des Sciences* **82**, 228 (1876).
26. Goppelsroeder, M. F. Analyse élémentaire du noir d'aniline électrolytique. *Comptes Rendus de L'Académie des Sciences* **82**, 1392 (1876).
27. Goppelsroeder, M. F. Sur le noir d'aniline électrolytique. *Comptes Rendus de L'Académie des Sciences* **82**, 331 (1876).
28. Gilchrist, L. The Electrolysis of Acid Solutions of Aniline. *J. Phys. Chem.* **8**, 539–547 (1903).
29. Green, A. G. & Woodhead, A. E. CXVII.-Aniline-black and allied compounds. Part II. *J. Chem. Soc., Trans.* **101**, 1117–1123 (1912).
30. Lux, F. Properties of electronically conductive polyaniline: a comparison between well-known literature data and some recent experimental findings. *Polymer* **35**, 2915–2936 (1994).
31. Kang, E. T. *et al.* Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states. *Prog. Polym. Sci.* **23**, 277–324 (1998).

32. Mohilner, D. M. *et al.* Investigation of the Kinetics and Mechanism of the Anodic Oxidation of Aniline in Aqueous Sulfuric Acid Solution at a Platinum Electrode. *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3618–3622 (1962).
33. De Surville, R. *et al.* Electrochemical chains using protolytic organic semiconductors. *Electrochim. Acta* **13**, 1451–1458 (1968).
34. Jozefowicz, M. *et al.* Propriétés Nouvelles des Polymères Semiconducteurs. *J. Polym. Sci., C Polym. Symp.* **22**, 1187–1195 (1969).
35. Tran, H. D. *et al.* The oxidation of aniline to produce ‘polyaniline’: a process yielding many different nanoscale structures. *J. Mater. Chem.* **21**, 3534–3550 (2011).
36. Ćirić-Marjanović, G. *et al.* Chemical oxidative polymerization of anilinium sulfate versus aniline: Theory and experiment. *Synth. Met.* **158**, 200–211 (2008).
37. Cao, Y. *et al.* Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline. *Polymer* **30**, 2305–2311 (1989).
38. Venancio, E. C. *et al.* The azanes: A class of material incorporating nano/micro self-assembled hollow spheres obtained by aqueous oxidative polymerization of aniline. *Synth. Met.* **156**, 357–369 (2006).
39. Buron, C. C. *et al.* Elaboration and characterization of polyaniline films electrodeposited on tin oxides. *Synth. Met.* **161**, 2162–2169 (2011).
40. Jamadade, V. S. *et al.* Studies on electrosynthesized leucoemeraldine, emeraldine and pernigraniline forms of polyaniline films and their supercapacitive behavior. *Synth. Met.* **160**, 955–960 (2010).
41. Fong, Y. & Schlenoff, J., B. Polymerization of aniline using mixed oxidizers. *Polymer* **36**, 639–643 (1995).
42. Armes, S. P. Conducting polymer colloids. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1**, 214–220 (1996).
43. Liu, W. *et al.* Enzymatically Synthesized Conducting Polyaniline. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 71–78 (1999).
44. de Barros, R. A. *et al.* Photo-induced polymerization of polyaniline. *Mater. Charact.* **50**, 131–134 (2003).
45. Dixit, V. Carbon monoxide sensitivity of vacuum deposited polyaniline semiconducting thin films. *Sens. Actuators, B* **104**, 90–93 (2005).
46. Kim, J.-Y. *et al.* The manufacture and properties of polyaniline nano-films prepared through vapor-phase polymerization. *Synth. Met.* **157**, 336–342 (2007).

47. Nastase, C. *et al.* Thin film composites of nanocarbons-polyaniline obtained by plasma polymerization technique. *Composites Part A* **36**, 481–485 (2005).
48. Nastase, F. *et al.* Synthesis and characterization of PANi–SiO₂ and PTh–SiO₂ nanocomposites' thin films by plasma polymerization. *Prog. Solid State Chem.* **34**, 191–199 (2006).
49. Armes, S. P. & Miller, J. F. Optimum reaction conditions for the polymerization of aniline in aqueous solution by ammonium persulphate. *Synth. Met.* **22**, 385–393 (1988).
50. Armes, S. P. Optimum reaction conditions for the polymerization of pyrrole by iron(III) chloride in aqueous solution. *Synth. Met.* **20**, 365–371 (1987).
51. Ashokan, S. *et al.* Comparative study of pure polyaniline with various oxidants by a template free method. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **30**, 494–501 (2015).
52. Wawzonek, S. & McIntyre, T. W. Electrolytic oxidation of aromatic amines. *J. Electrochem. Soc.* **114**, 1025–1029 (1967).
53. Bacon, J. & Adams, R. N. Anodic oxidations of aromatic amines. III. Substituted anilines in aqueous media. *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 6596–6599 (1968).
54. Konyushenko, E. N. *et al.* Polyaniline nanotubes: conditions of formation. *Polym. Int.* **55**, 31–39 (2006).
55. Gospodinova, N. & Terlemezyan, L. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline. *Prog. Polym. Sci.* **23**, 1443–1484 (1998).
56. Lide, D. R. *Handbook of Chemistry and Physics 84th ed.* (CRC Press, USA, 2003).
57. Ćirić-Marjanović, G. *et al.* Theoretical study of the oxidative polymerization of aniline with peroxydisulfate: Tetramer formation. *Int. J. Quantum Chem* **108**, 318–333 (2008).
58. Madathil, R. *et al.* Evidence of a redox equilibrium assisted chain propagation mode for aniline polymerization: in situ spectral investigation in dodecylbenzene sulfonic acid based system. *Polymer* **45**, 5465–5471 (2004).
59. Stejskal, J. & Gilbert, G. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **74**, 857–867 (2002).
60. Sulimenko, T. *et al.* Conductivity of colloidal polyaniline dispersions. *Eur. Polym. J.* **37**, 219–226 (2001).
61. Gregory, R. V. *et al.* Conductive textiles. *Synth. Met.* **28**, 823–835 (1989).
62. Wei, Y. *et al.* Synthesis and electrochemistry of alkyl ring-substituted polyanilines. *J. Phys. Chem.* **93**, 495–499 (1989).
63. Leclerc, M. *et al.* Synthesis and characterization of poly(alkylanilines). *Macromolecules* **22**, 649–653 (1989).

64. Yue, J. & Epstein, A. J. Synthesis of self-doped conducting polyaniline. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 2800–2801 (1990).
65. Irimia-Vladu, M. & Fergus, J. W. Suitability of emeraldine base polyaniline-PVA composite film for carbon dioxide sensing. *Synth. Met.* **156**, 1401–1407 (2006).
66. Legrand, A. P. *The surface properties of silicas*. (John Wiley & Sons, New York, 1998).
67. Tanaka, J. & Kato, A. Study on the Preparation of Ultrafine Ceramics by Vapor Phase Reaction II. *Journal of the Ceramic Association, Japan* **81**, 179–183 (1973).
68. Brinker, C. & Scherer, G. W. Chapter 4: Particulate Sols and Gels. in *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* 235–301 (Academic Press, London, 1990).
69. Pratsinis, S. E. Flame aerosol synthesis of ceramic powders. *Prog. Energy Combust. Sci.* **24**, 197–219 (1998).
70. Kearby, K. *et al.* Aerogel Catalyst : Conversion of Alcohols to Amines. *Ind. Eng. Chem.* **30**, 1082–1086 (1938).
71. Stöber, W. *et al.* Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J. Colloid Interface Sci.* **26**, 62–69 (1968).
72. Beganskienė, A. *et al.* FTIR, TEM and NMR investigations of Stöber silica nanoparticles. *Mater. Sci. (Medžiagotyra)* **10**, 287–290 (2004).
73. Tan, C. G. *et al.* Production of monodisperse colloidal silica spheres: Effect of temperature. *J. Colloid Interface Sci.* **118**, 290–293 (1987).
74. Bogush, G. H. *et al.* Preparation of monodisperse silica particles: control of size and mass fraction. *J. Non-Cryst. Solids* **104**, 95–106 (1988).
75. Matsoukas, T. & Gulari, E. Dynamics of growth of silica particles from ammonia-catalyzed hydrolysis of tetra-ethyl-orthosilicate. *J. Colloid Interface Sci.* **124**, 252–261 (1988).
76. Van Blaaderen, A. *et al.* Monodisperse colloidal silica spheres from tetraalkoxysilanes: Particle formation and growth mechanism. *J. Colloid Interface Sci.* **154**, 481–501 (1992).
77. Iler, R. K. *The Chemistry of Silica : Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*. (John Wiley & Sons, New York, 1979).
78. Zhuravlev, L. T. Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas. *Langmuir* **3**, 316–318 (1987).
79. Yates, D. E. & Healy, T. W. The structure of the silica/electrolyte interface. *J. Colloid Interface Sci.* **55**, 9–19 (1976).
80. Foissy, A. & Persello, J. Chapter 4B: Surface Group Ionization on Silicas. in *The surface properties of silicas* (ed. Legrand, A. P.) 364–414 (John Wiley & Sons, New York, 1998).

81. Tadros, T. F. & Lyklema, J. Adsorption of potential-determining ions at the silica-aqueous electrolyte interface and the role of some cations. *J. Electroanal. Chem.* **17**, 267–275 (1968).
82. Brinker, C. & Scherer, G. W. Chapter 10: Surface Chemistry and Chemical Modification. in *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* 617–672 (Academic Press, London, 1990).
83. Stöber, W. *et al.* Chemisorption von Alkoholen an Amorphem Siliciumdioxid. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **604**, 104–110 (1957).
84. Asano, T. & Kitahara, S. The Dissolution of Heat-treated Silica Gel Powders and Change of their Surface Induced by Treatment with Methanol at 150-250°C. *Nippon Kagaku Zasshi* **91**, 109–117 (1970).
85. Alemán, J. V. *et al.* Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007). *Pure Appl. Chem.* **79**, (2007).
86. Work, W. J. *et al.* Definition of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials (IUPAC Recommendations 2004). *Pure Appl. Chem.* **76**, 1985–2007 (2004).
87. Wang, J. *et al.* A Template-Free Method toward Urchin-Like Polyaniline Microspheres. *Macromol. Rapid Commun.* **30**, 604–608 (2009).
88. Chen, Y. *et al.* Engineering Inorganic Nanoemulsions/Nanoliposomes by Fluoride-Silica Chemistry for Efficient Delivery/Co-Delivery of Hydrophobic Agents. *Adv. Funct. Mater.* **22**, 1586–1597 (2012).
89. Zhang, Q. *et al.* Self-templated synthesis of hollow nanostructures. *Nano Today* **4**, 494–507 (2009).
90. Chen, Y. *et al.* Construction of Homogenous/Heterogeneous Hollow Mesoporous Silica Nanostructures by Silica-Etching Chemistry: Principles, Synthesis, and Applications. *Acc. Chem. Res.* **47**, 125–137 (2014).
91. Niu, Z. *et al.* Polyaniline–Silica Composite Conductive Capsules and Hollow Spheres. *Adv. Funct. Mater.* **13**, 949–954 (2003).
92. Fu, G. D. *et al.* Conductive Hollow Nanospheres of Polyaniline via Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization of 4-Vinylaniline and Oxidative Graft Copolymerization of Aniline. *Macromolecules* **40**, 2271–2275 (2007).

93. Kim, M. *et al.* Controllable Synthesis of Highly Conductive Polyaniline Coated Silica Nanoparticles Using Self-Stabilized Dispersion Polymerization. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**, 4603–4609 (2012).
94. Gill, M. *et al.* Particle size distributions of polyaniline-silica colloidal composites. *Langmuir* **8**, 2178–2182 (1992).
95. Butterworth, M. D. *et al.* Zeta Potential Measurements on Conducting Polymer-Inorganic Oxide Nanocomposite Particles. *J. Colloid Interface Sci.* **174**, 510–517 (1995).
96. Stejskal, J. *et al.* Polyaniline dispersions. 6. Stabilization by colloidal silica particles. *Macromolecules* **29**, 6814–6819 (1996).
97. Riede, A. *et al.* In Situ Polymerized Polyaniline Films. 2. Dispersion Polymerization of Aniline in the Presence of Colloidal Silica. *Langmuir* **16**, 6240–6244 (2000).
98. Fedorova, S. & Stejskal, J. Surface and precipitation polymerization of aniline. *Langmuir* **18**, 5630–5632 (2002).
99. Riede, A. *et al.* In Situ Polymerized Polyaniline Films. *J. Colloid Interface Sci.* **248**, 413–418 (2002).
100. Stejskal, J. *et al.* Surface Polymerization of Aniline on Silica Gel. *Langmuir* **19**, 3013–3018 (2003).
101. Jang, J. *et al.* Synthesis and characterization of monodisperse silica–polyaniline core–shell nanoparticles. *Chem. Commun.* **0**, 1622–1624 (2006).
102. Armes, S. P. *et al.* Conducting polymer-colloidal silica composites. *Polymer* **32**, 2325–2330 (1991).
103. Wang, G. *et al.* Controlled Synthesis of N-Doped Carbon Nanospheres with Tailored Mesopores through Self-Assembly of Colloidal Silica. *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 15191–15196 (2015).
104. Huang, X. *et al.* Monodisperse Mesoporous Carbon Nanoparticles from Polymer/Silica Self-Aggregates and Their Electrocatalytic Activities. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 18891–18903 (2016).
105. Chen, X. Y. *et al.* Synthesis of Hydrophilic Polymer-Grafted Ultrafine Inorganic Oxide Particles in Protic Media at Ambient Temperature via Atom Transfer Radical Polymerization: Use of an Electrostatically Adsorbed Polyelectrolytic Macroinitiator. *Langmuir* **20**, 587–595 (2004).
106. Li, J.-F. *et al.* Core–Shell Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy. *Chem. Rev.* **117**, 5002–5069 (2017).

-
107. An, Y. *et al.* Dual-shell hollow polyaniline/sulfur-core/polyaniline composites improving the capacity and cycle performance of lithium–sulfur batteries. *Appl. Surf. Sci.* **375**, 215–222 (2016).
108. Rossetto, A. L. de O. F. *et al.* Synthesis, characterization and toxicological evaluation of a core–shell copper oxide/polyaniline nanocomposite. *Chemosphere* **108**, 107–114 (2014).
109. Funkhouser, G. P. *et al.* Solubilization and Adsolubilization of Pyrrole by Sodium Dodecyl Sulfate: Polypyrrole Formation on Alumina Surfaces. *Langmuir* **11**, 1443–1447 (1995).
110. Perruchot, C. *et al.* Surface Characterization of Polypyrrole-Coated Polystyrene Latex by X-ray Photoelectron Spectroscopy. *Langmuir* **12**, 3245–3251 (1996).
111. Lascelles, S. F. & Armes, S. P. Synthesis and characterization of micrometersized polypyrrole-coated polystyrene latexes*. *Adv. Mater.* **7**, 864–866 (1995).
112. Lascelles, S. F. & Armes, S. P. Synthesis and characterization of micrometre-sized, polypyrrole-coated polystyrene latexes. *J. Mater. Chem.* **7**, 1339–1347 (1997).
113. Hao, L. *et al.* Fabrication of silica core–conductive polymer polypyrrole shell composite particles and polypyrrole capsule on monodispersed silica templates. *Synth. Met.* **139**, 391–396 (2003).
114. Yang, F. *et al.* Preparation of uniform silica/polypyrrole core/shell microspheres and polypyrrole hollow microspheres by the template of modified silica particles using different modified agents. *J. Colloid Interface Sci.* **301**, 470–478 (2006).
115. Yang, X. *et al.* Synthesis of novel sunflower-like silica/polypyrrole nanocomposites via self-assembly polymerization. *Polymer* **47**, 441–447 (2006).
116. Das, D. *et al.* Synthesis and characterization of SiO₂/polyaniline/Ag core–shell particles and studies of their electrical and hemolytic properties: multifunctional core–shell particles. *RSC Adv.* **5**, 2360–2367 (2015).
117. Lee, S. *et al.* Synthesis and electrical response of polyaniline/poly(styrene sulfonate)-coated silica spheres prepared by seed-coating method. *J. Colloid Interface Sci.* **398**, 33–38 (2013).
118. Liu, B.-T. *et al.* Conductive polyurethane composites containing polyaniline-coated nano-silica. *J. Colloid Interface Sci.* **393**, 138–142 (2013).
119. Wheelwright, W. V. K. *et al.* A Novel Low Solvent Method for Grafting Polyaniline to Silylated Silica. *Macromol. Symp.* **298**, 51–56 (2010).
120. Weng, C.-J. *et al.* Preparation of gold decorated SiO₂@polyaniline core–shell microspheres and application as a sensor for ascorbic acid. *Electrochim. Acta* **95**, 162–169 (2013).
-

121. Dai, C.-F. *et al.* Using silane coupling agents to prepare raspberry-shaped polyaniline hollow microspheres with tunable nanoshell thickness. *J. Colloid Interface Sci.* **394**, 36–43 (2013).
122. Ruckenstein, E. & Li, Z. F. Surface modification and functionalization through the self-assembled monolayer and graft polymerization. *Adv. Colloid Interface Sci.* **113**, 43–63 (2005).
123. Marini, M. *et al.* Functionally modified core-shell silica nanoparticles by one-pot synthesis. *Colloids Surf., A* **317**, 473–481 (2008).
124. Bourgeat-Lami, E. & Lang, J. Encapsulation of Inorganic Particles by Dispersion Polymerization in Polar Media: 1. Silica Nanoparticles Encapsulated by Polystyrene. *J. Colloid Interface Sci.* **197**, 293–308 (1998).
125. Bourgeat-Lami, E. & Lang, J. Encapsulation of Inorganic Particles by Dispersion Polymerization in Polar Media: 2. Effect of Silica Size and Concentration on the Morphology of Silica–Polystyrene Composite Particles. *J. Colloid Interface Sci.* **210**, 281–289 (1999).
126. Lovett, J. R. *et al.* One-Pot Preparation of Conducting Polymer-Coated Silica Particles: Model Highly Absorbing Aerosols. *Adv. Funct. Mater.* **24**, 1290–1299 (2014).

Chapitre 2

Matériels et méthodes

Ce chapitre recense toutes les méthodes de caractérisation mises en œuvre dans le cadre de cette thèse ainsi que les protocoles effectués. Il est divisé en deux parties, la première dédiée aux caractérisations chimiques (composition atomique, type de groupements, etc...) et la seconde aux caractérisations physiques (morphologie, surface spécifique, etc...). Les synthèses ont été répétées de multiple fois pour s'assurer de la répétabilité.

I. Caractérisations chimiques

I.A. Spectroscopie Infrarouge (IR)

Les spectres infrarouges à transformées de Fourier (FTIR ou IR) sont réalisés sur un appareil BRUKER VERTEX 70 en utilisant le module BRUKER Platinum ATR (réflectance totale atténuée) équipé d'un cristal de diamant [Institut UTINAM UMR 6213 – Besançon]. L'avantage de ce module est qu'il ne nécessite qu'une faible quantité d'échantillon ainsi que peu de préparation. Quelques milligrammes de l'échantillon en poudre à analyser sont déposés sur une fenêtre en cristal d'indice de réfraction élevé puis une pointe en platine est appliquée pour comprimer l'échantillon et permettre une réflexion totale du laser. La mesure est assistée par ordinateur par l'intermédiaire du logiciel OPUS©. Les spectres sont enregistrés entre 4000 et 400 cm^{-1} avec 64 scans et une résolution de 2 cm^{-1} .

I.B. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire en solution (RMN)

L'acquisition de spectres RMN ^{13}C liquide est réalisée grâce à un appareil ASCEND 400 BRUKER [Institut UTINAM UMR 6213 – Besançon] dans du chloroforme deutéré (CDCl_3) en utilisant les signaux résiduels du solvant deutéré comme référence.

I.C. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire à l'état solide

Les analyses ont été effectuées sur un appareil VARIAN solide VNMRS 300 MHz [Institut Charles Gerhardt UMR 5253 – Montpellier]. Afin d'améliorer le rapport signal/bruit, des turbines de 7,5 mm de diamètre ont été utilisées. Pour cela, une masse de 500 mg d'échantillon est nécessaire. Les spectres ont été enregistrés avec rotation à l'angle magique (MAS). La rotation à l'angle magique permet de supprimer certaines interactions (dipolaires et quadripolaires entre autres) qui perturbent l'acquisition.

Les spectres RMN ^{29}Si -MAS ont été obtenus en utilisant une séquence de type « simple impulsion ». Ce mode permet d'obtenir des spectres quantitatifs. Ainsi, la déconvolution du signal permet d'accéder au pourcentage des différents types d'atomes de silicium. La déconvolution est obtenue à l'aide du logiciel dmfit2015 (nmr.cemhti.cnrs-orleans.fr/dmfit/).

Les spectres RMN ^{13}C -MAS ont quant à eux été obtenus en mode polarisation croisée. Utilisée en raison de la faible abondance du carbone 13 ainsi que de sa faible polarisation, la polarisation croisée permet le transfert de polarisation du proton ^1H qui est fortement polarisé vers le carbone.

I.D. Microanalyse élémentaire (AE)

La microanalyse élémentaire permet l'analyse quantitative des éléments C, H, N, S et O. L'appareil utilisé est un Flash EA 1112 ayant une précision absolue de $\pm 0,3\%$ [SRSMC UMR 7565 – Nancy]. Une masse d'échantillon comprise entre 10 et 20 mg est introduite puis vaporisée à 940°C . La première étape de la manipulation consiste en la minéralisation des différents éléments chimiques en utilisant des catalyseurs pour former quantitativement les espèces chimiques suivantes : CO_2 , H_2O , N_2 , SO_2 et CO . Ces espèces sont, dans une seconde étape, dosées par chromatographie en phase gazeuse. Au moins deux essais sont réalisés pour valider le résultat.

I.E. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les mesures d'analyse thermogravimétrique sont effectuées sur un TA INSTRUMENTS SDT Q600 (V20.9 Build 20) piloté par ordinateur avec le logiciel Universal V4,5A de TA Instruments [ESIREM UMR 6303 – Dijon]. Une quantité d'échantillon, sous forme de poudre, allant de 5 à 15 mg est introduite dans un creuset en alumine. L'analyse est ensuite réalisée sous air de 30 à 800°C en utilisant une rampe de température de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. En relevant la perte de masse en fonction du temps, il est possible de remonter aux différents pourcentages massiques des différents constituants de l'échantillon.

I.F. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique X permet l'analyse de l'extrême surface d'un échantillon (jusqu'à 10 nm, maximum de profondeur). Les spectres sont obtenus sur un

VERSAPROBE PHI 5000 [Laboratoire Interdisciplinaire Carnot Bourgogne UMR 6303 – Dijon]. Une source incidente monochromatique de rayons X Al K α (1487.6 eV) est focalisée sur l'échantillon, puis par interaction rayonnement-matière, excite et arrache des électrons de l'échantillon selon le modèle de la poire d'interaction. Ceux-ci sont ensuite récupérés et leurs énergies mesurées. Puisque l'énergie des rayons X incidents est connue et constante (monochromatique), les énergies des électrons arrachés résultantes sont directement liées aux atomes et groupements d'atomes de l'échantillon.

II. Caractérisations physiques

II.A. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les échantillons sous forme de poudres sont soit apposés sur un scotch carbone soit redispersés dans de l'éthanol puis déposés sur un wafer de silicium par drop-casting qui est ensuite collé sur un plot équipé préalablement de scotch carbone. La métallisation par pulvérisation d'or n'est réalisée que si le bruit de l'image est trop élevé. De la laque d'argent peut également être appliquée pour améliorer le contact entre le substrat et le plot. En fonction de la taille des échantillons et de la difficulté à les imager avec une bonne résolution, deux microscopes sont utilisés :

- Un MEB classique : FEI Quanta 450W, Institut Femto-ST UMR 6174, Besançon
- Un MEB FEG : FEI Quanta FEG 200, Institut Européen des Membranes UMR 5635, Montpellier

En effet, un MEB FEG (pour Field Emission Gun) permet d'émettre un faisceau d'électrons de faible énergie cinétique, ce qui permet d'obtenir des résolutions d'images environ mille fois supérieures au MEB classique.

II.B. Microscopie électronique à transmission (MET)

Les clichés MET sont effectués sur un JEOL CM200 possédant une résolution de 0,3 nm [Institut IS2M - Mulhouse]. Les composites sont dispersés par ultrasons dans de l'éthanol pour

obtenir une concentration de 3 g.L⁻¹ puis déposés sur des grilles MET de 3,05 mm de diamètre. Le solvant est évaporé à température ambiante.

II.C. Mesure du diamètre hydrodynamique des particules par diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Le but de la diffusion dynamique de la lumière (DLS pour Dynamic Light Scattering), aussi appelée spectroscopie de corrélation de photons, est la mesure du diamètre hydrodynamique de suspensions colloïdales. Cette mesure est effectuée sur un appareil MALVERN NANO ZS équipé du logiciel Zetasizer Software (version 7.12) et d'un laser He-Ne (4 mW – 632,8 nm) [QUALIO – Besançon]. Lors de la mesure, l'appareil va analyser la lumière diffusée par les particules grâce à un détecteur. La solution étant stable dans le temps, la seule force gouvernant le mouvement des colloïdes est le mouvement brownien dû aux chocs entre les molécules du solvant avec les colloïdes. Ainsi plus la particule est petite et plus elle se déplacera rapidement et inversement comme défini par la relation de Stokes-Einstein (2-1) :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi r \mu} \quad (2-1)$$

Avec D le coefficient de diffusion, k_B la constante de Boltzmann, T la température, r le rayon des particules et μ la viscosité dynamique. L'appareil corrèle donc l'évolution du pattern de diffusion dans le temps : plus le taux de corrélation reste élevé longtemps, plus les particules se déplacent lentement et donc plus elles sont volumineuses.

Les échantillons de mesure sont préparés comme suit : une solution concentrée à 0,5 g.L⁻¹ est préparée dans un pilulier en plastique en dispersant les particules sous forme de poudre dans de l'eau milli-Q (doublement distillée) à l'aide d'ultrasons. Puis, dans une cuve de mesure en polystyrène de 12 mm (DTS0012), 2 ou 3 gouttes de la solution de particules sont mélangées à 1 mL d'eau milli-Q. Les bulles d'air éventuellement présentes sont éliminées. L'acquisition est faite à une température stabilisée à 25,0°C sur 20 sub-runs minimum en utilisant un angle de détection de 175°. Les autres données spécifiées sont : pour l'eau, indice de réfraction $n = 1,330$ et viscosité $\eta = 0,8872$ cP à 25,0°C ; pour la silice $n = 1,400$ et un coefficient d'absorption de 0,010.

II.D. *Mesure du potentiel zêta*

Le potentiel zêta (ζ) d'une particule est le potentiel au plan de cisaillement qui ne doit pas être confondu avec la charge de surface puisqu'il prend en compte la couche de solvant adsorbée nommée couche de Stern. Le potentiel zêta est mesuré à partir de la mobilité électrophorétique. Les mesures ont été réalisées sur un appareil MALVERN NANO ZS équipé du logiciel Zetasizer Software (version 7.12) et d'un laser He-Ne (4 mW – 632,8 nm) [QUALIO – Besançon]. Le potentiel zêta est dépendant du pH mais également de la force ionique du milieu qui conditionne l'épaisseur de la double couche électrique. Il est par conséquent nécessaire de travailler avec une force ionique constante et de mesurer le pH juste avant la mesure du potentiel zêta qui est déduit de la mesure de la mobilité électrophorétique en appliquant l'équation d'Henry (2-2) :

$$U_E = \frac{2\varepsilon\zeta f(\kappa a)}{3\eta} \quad (2-2)$$

Avec U_E la mobilité électrophorétique, ε la permittivité, η la viscosité, ζ le potentiel zêta et $f(\kappa a)$ la fonction de Henry comprise entre 1,0 et 1,5. Pour cela, une suspension est préparée à un pH et à une force ionique donnés et est insérée dans une cuve spéciale possédant un capillaire en "U" avec une électrode d'alliage cuivre/béryllium plaqué or de chaque part (DTS1070). Lors de la mesure, une tension est appliquée entre les électrodes pour obtenir le mouvement des espèces présentes dans la solution par effet électrophorétique. Ainsi, un laser, centralisé en bas de la cellule en "U", voit sa lumière diffusée au contact des composés dans la solution et le détecteur (placé à 12,8°) recombine le laser diffusé avec le signal laser de référence. Pour retrancher les effets de l'électroosmose, le sens de la tension appliqué est inversé périodiquement. L'intensité du signal fluctue alors à une fréquence proportionnelle à la vitesse des particules et donc de leur mobilité électrophorétique.

Pour procéder à l'analyse, des solutions à 0,5 g.L⁻¹ en particules sont préparées en dispersant des particules sous forme de poudre dans de l'eau milli-Q (doublement distillée). La force ionique est stabilisée par ajout de 10⁻² mol.L⁻¹ de chlorure de sodium (NaCl). Le pH des échantillons est ensuite ajusté par ajout de faibles quantités de solutions d'acide chlorhydrique ou de soude dans une gamme de pH allant de 3,0 à 9,0 à l'aide d'un pH-mètre Mettler Toledo SevenEasy. Les cuves de mesure sont remplies avec 2,0 mL de solution (pH préalablement mesuré) et 2 acquisitions de 20 sub-runs minimum (mode automatique) sont effectuées,

séparées par 10 secondes de repos. La température est maintenue à 25°C et l'approximation de Smoluchowski est utilisée. Les autres données spécifiées sont : pour l'eau $n = 1,330$, $\eta = 0,8872$ cP et $\varepsilon = 78,5$ F.m⁻¹ à 25,0°C ; pour la silice $n = 1,400$ et une adsorption de 0,010.

L'approximation de Smoluchowski signifie que $f(\kappa a) = 1,5$ et n'est valable pour des particules que si leur rayon (a) est plus grand que la longueur de Debye (κ^{-1}) qui elle-même dépend de la force ionique. Les solutions ayant une concentration de 10^{-2} mol.L⁻¹ en NaCl, la force ionique I est de :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \quad (2-3)$$

Avec C_i la concentration en ion "i" et z_i la charge de ce même ion "i". Seul NaCl est considéré ici car effectivement, au maximum nous serons en présence de 10^{-3} mol.L⁻¹ en HCl (pour pH = 3). La force ionique résultante en tenant compte d'HCl serait alors de $1,1 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ ce qui induit donc une différence négligeable. La longueur de Debye κ^{-1} est alors de :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 R T}{2 F^2 I}} = 3,07 \text{ nm} \quad (2-4)$$

Où T est la température en Kelvin, R la constante des gaz parfaits, ε_0 la permittivité du vide, ε_r la permittivité du milieu et F la constante de Faraday. Pour des diamètres de particules de 90, 160 et 300 nm les κa sont alors de 14,7, 26,1 et 48,9 respectivement. Dans tous les cas, κa étant grandement supérieur à 1 ($a \gg \kappa^{-1}$), l'approximation de Smoluchowski peut être utilisée.

II.E. Mesure de masse volumique

La mesure de masse volumique est effectuée au moyen d'un pycnomètre à hélium ACCUPYC II 1340 (V2.00) [Laboratoire Interdisciplinaire Carnot Bourgogne UMR 6303 – Dijon]. L'hélium est injecté avec une pression connue P_0 dans une enceinte de référence de volume connu V_0 . On détend ensuite le gaz dans l'enceinte de mesure de volume V_1 connu, contenant l'échantillon de masse mesurée précisément m_E , en reliant les deux enceintes. En mesurant la nouvelle pression P_1 du gaz compris dans les deux enceintes, on peut appliquer la loi de Mariotte (2-5) et ainsi déterminer le volume V_E de l'échantillon :

$$P_0 * V_0 = P_1 (V_0 + V_1 - V_E) \Rightarrow V_E = V_1 - V_0 \left(\frac{P_0}{P_1} - 1 \right) \quad (2-5)$$

On en déduit ensuite facilement la masse volumique de l'échantillon telle que $\rho_E(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}) = m_E/V_E$. Par conséquent, après une pesée précise de la masse m_E d'échantillon introduite dans la cavité de mesure à l'aide d'une balance de précision METTLER TOLEDO XA204, un dégazage de 12 heures à 100°C est effectué. Ce dégazage est nécessaire car il permet d'éliminer toutes les substances encore présentes en surface et dans les pores de l'échantillon. L'évolution de la pression P_1 est suivie dans le temps et la moyenne de celle-ci est relevée lorsqu'un palier de stabilisation est atteint pour déterminer V_E .

II.F. Analyse structurale par volumétrie à l'azote

Les valeurs de surface spécifique ont été déterminées par des mesures d'adsorption d'azote à 77 K sur un sorptomètre à gaz MICROMERITICS Tristar II. Après une pesée précise sur une balance METTLER TOLEDO XA204, les échantillons sont dégazés sur un appareillage MICROMERITICS Smart Vacprep [Laboratoire Interdisciplinaire Carnot Bourgogne UMR 6303 – Dijon] sous vide primaire à une température de 120°C durant 2h30. Des isothermes d'adsorption-désorption d'azote dites complètes ($0,05 \leq p/p_0 \leq 1$) ont été réalisées afin d'analyser la porosité des matériaux. Les valeurs de surface spécifique sont obtenues d'après l'équation B.E.T. (du nom de Brunauer, Emmett et Teller). Si l'épaisseur de la couche s'adsorbant à la surface du matériau ne peut pas dépasser une valeur limite N alors l'équation générale de la B.E.T.¹ est sous la forme (2-6).

$$v = \frac{v_m C x}{(1-x)} \left\{ \frac{1 - (N+1)x^N + Nx^{N+1}}{1 + (C-1)x - Cx^{N+1}} \right\} \quad (2-6)$$

Avec $x = p/p_0$ où p est la pression et p_0 la pression de saturation, v le volume adsorbé et v_m le volume de gaz adsorbé quand la totalité de la surface du matériau est recouverte d'une monocouche complète. Le coefficient C est directement relié à la différence entre la chaleur d'adsorption de la première couche E_1 et la chaleur de liquéfaction E_L du gaz d'après l'équation (2-7) :

$$C = Z \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (2-7)$$

Avec Z une constante, R la constante des gaz parfaits et T la température. Le coefficient C permet d'obtenir des informations concernant la mouillabilité du matériau. Ainsi, plus C est proche de 0 et plus la surface est hydrophobe. L'équation générale (2-6) étant relativement compliquée à résoudre, l'équation B.E.T. peut prendre la forme de l'équation (2-8) suivante qui est une modification de l'équation de Langmuir :

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C - 1}{v_m C} \frac{p}{p_0} \quad (2-8)$$

Cette équation est valable uniquement pour des pressions relatives p/p_0 comprises entre 0,05 et 0,30 où tracer $p/v(p_0 - p)$ en fonction de p/p_0 doit donner une droite. Il est ainsi aisé d'obtenir C et v_m ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) d'après le coefficient directeur et l'intercepte de la régression linéaire. Par conséquent, pour des mesures où seule la surface spécifique est recherchée, les isothermes d'adsorption complètes n'ont pas été réalisées. La surface spécifique S ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) est ensuite déduite de l'équation (2-9) :

$$S_{B.E.T.} = N_A \times \sigma_m \times V \times v_m = 4,35 v_m \quad (2-9)$$

Avec N_A le nombre d'Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), σ_m la section occupée par une seule molécule de gaz ($0,126 \text{ nm}^2$ pour N_2 à 77 K) et V le volume d'un gaz parfait ($22,414 \times 10^3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). Pour finir, la porosité peut être visible grâce à l'isotherme d'adsorption, notamment les mésopores (2 à 50 nm) et macropores ($> 50 \text{ nm}$). Néanmoins, il est possible que les micropores ($< 2 \text{ nm}$) ne soient pas détectables. Dans ce cas, il faut faire un graphique de comparaison, nommé t-plot, pour constater leur présence. Pour cela, la quantité de gaz adsorbée sur notre échantillon est tracée en fonction d'une référence qui traduit l'adsorption de ce même gaz sur une surface totalement non poreuse (2-10). Pour cette référence, nous avons choisi l'épaisseur statistique "t" donnée par l'équation d'Harkins-Jura (2-11) :

$$v = f(t) \quad (2-10)$$

$$t = \left(\frac{0,1399}{0,034 - \log(p/p_0)} \right)^{1/2} \quad (2-11)$$

On cherche ensuite une partie linéaire pour $t < 0,5 \text{ nm}$ et son coefficient directeur 'a' est lié à la surface spécifique (S_t) par la relation simple (2-12) :

$$S_t (m^2 \cdot g^{-1}) = 1,544 * a (cm^3 \cdot g^{-1} \cdot nm^{-1}) = 34,61 * a (mmol \cdot g^{-1} \cdot nm^{-1}) \quad (2-12)$$

Où la valeur $34,61 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ représente le volume molaire de N_2 à 77K et $1,544 \text{ cm}^3 \cdot \text{L}^{-1}$ le rapport du volume molaire de N_2 à 77K avec le volume molaire d'un gaz parfait à 273K ($22,414 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$). Les unités des constantes sont réglées avec l'unité de la pente "a" pour que le résultat soit en $m^2 \cdot g^{-1}$. La comparaison entre $S_{B.E.T.}$ et S_t permet finalement de déterminer si le matériau est microporeux. Si $S_{B.E.T.} = S_t$ alors le matériau est non-poreux et à contrario, si $S_{B.E.T.} > S_t$ le matériau présente une microporosité.

II.G. Conductivité 4-pointes – Méthode van der Pauw

Le montage utilisé pour mesurer la conductivité de nos échantillons est un montage 4-pointes. Il s'agit plus précisément d'un appareillage de laboratoire construit par l'équipe de N. Martin suivant les recommandations NIST (<https://tinyurl.com/ybdddxdnm>) [Institut Femto-ST UMR 6174 – Besançon]. L'échantillon est pastillé par application d'une pression de 5 tonnes grâce à une presse hydraulique SPECAC sur le piston d'un appareil à pastillage SPECAC 13 mm. L'épaisseur visée de la pastille est comprise entre 0,2 et 0,5 mm. La pastille est ensuite placée au centre du montage et 4 pointes en or sont positionnées aux extrémités de celle-ci. La méthode van der Pauw nous affranchit de l'obligation de positionner les pointes selon une géométrie définie, seul le placement proche des bords, une petite zone de contact ainsi qu'un matériau homogène sont requis. En effet, L.J. van der Pauw^{2,3} a développé un protocole pour mesurer la conductivité d'un matériau de forme quelconque en apposant 4 contacts A, B, C et D sa circonférence. En définissant $R_{AB,CD}$ comme la différence de potentiel $V_D - V_C$ entre les contacts D et C par unité de courant entrant par le contact A et sortant par le contact B et en définissant $R_{BC,DA}$ de la même manière, il a démontré la relation (2-13) :

$$\exp\left(\frac{-\pi d R_{AB,CD}}{\rho}\right) + \exp\left(\frac{-\pi d R_{BC,DA}}{\rho}\right) = 1 \quad (2-13)$$

Avec ρ la résistance spécifique du matériau et d l'épaisseur de l'échantillon. Il a ensuite démontré les égalités (2-14), (2-15) et (2-16) entre certaines résistances :

$$R_{AB,CD} = R_{CD,AB} \quad (2-14)$$

$$R_{BC,DA} = R_{DA,BC} \quad (2-15)$$

$$R_{AC,BD} = R_{BD,AC} \quad (2-16)$$

Par conséquent, pour la mesure de la résistivité spécifique d'une surface plate, il suffit de faire 4 contacts assez petits à sa circonférence et d'effectuer la mesure des deux résistances $R_{AB,CD}$ et $R_{BC,DA}$ d'après l'équation (2-13) en plus de la mesure de l'épaisseur de l'échantillon. Pour faciliter la détermination de la résistivité ρ d'après l'équation (2-13), L.J. van der Pauw a donné la forme modifiée (2-17) suivante :

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \times \frac{(R_{AB,CD} + R_{BC,DA})}{2} f \quad (2-17)$$

Où f est une fonction du ratio $R_{AB,CD}/R_{BC,DA}$ uniquement et satisfait la relation (2-18) :

$$\left(\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \right) = f \operatorname{arccosh} \left\{ \frac{\exp(\ln 2 / f)}{2} \right\} \quad (2-18)$$

Si, par contre, un point de symétrie existe, alors $R_{AB,CD} = R_{BC,DA}$ et donc une seule mesure suffit et la résistivité du matériau est facilement calculable d'après l'équation (2-19) :

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} R_{AB,CD} \quad (2-19)$$

Un programme Labview a été écrit à FEMTO-ST (Besançon) pour permettre la mesure en direct des différentes résistances, s'assurer qu'il y a bien un contact et que toutes les résistances sont du même ordre de grandeur. Dans le cas contraire, la pression sur les pointes ou leur position est corrigée. Un second programme Labview permet la mesure automatisée de la conductivité avec contrôle de la température. Les conditions expérimentales consistent à effectuer des mesures durant environ 20 minutes (1 mesure par minute) à une température de 25°C. Seules les mesures vérifiant la loi d'Ohm et ayant un coefficient de corrélation supérieur à 0,95 sont conservées. L'épaisseur de l'échantillon est finalement mesurée avec un pied à coulisse.

Bibliographie du Chapitre 2 :

1. Brunauer, S. *et al.* Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319 (1938).
2. van der Pauw, L. J. A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape. *Philips Res. Repts.* **13**, 1–9 (1958).
3. van der Pauw, L. J. A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae of Arbitrary Shape. *Philips Technical Review* **20**, 220–224 (1958).

Chapitre 3

Synthèse de particules de silice et élaboration de composites SiO_2 -PANI

I. Introduction

L'objectif du travail décrit dans cette partie a été de synthétiser et de caractériser différentes populations de particules de silice monodisperses afin de les encapsuler avec un polymère conducteur. Cette encapsulation aurait pu être réalisée avec des particules commerciales mais deux problèmes majeurs sont rencontrés avec ce type de particules : lorsqu'elles sont vendues sous forme de poudre, elles sont difficilement redispersables en solution, et lorsqu'elles sont disponibles en suspensions, la nature des ions utilisés pour les stabiliser est parfois difficile à connaître. Or, ces ions sont susceptibles de perturber les synthèses. Pour éviter ces problèmes, plusieurs populations de particules ont été synthétisées au laboratoire afin de maîtriser les réactifs mis en jeu et donc leur composition tout en obtenant des poudres pouvant être redispersées en solution.

Parmi les différentes voies de synthèses possibles énoncées dans le chapitre 1, notre choix s'est porté sur celle décrite dans la thèse de C. Gehin¹, basée sur les travaux de W. Stöber². La synthèse s'effectue selon un procédé sol-gel par réaction d'hydrolyse en milieu ammoniacal et alcoolique de tétraéthoxysilane (TEOS), suivie de la condensation des espèces en solution. Différents paramètres de synthèse peuvent jouer sur la taille des particules²⁻⁵ comme les concentrations en TEOS et en ammoniac. Ainsi, pour une concentration en eau de 6 mol.L⁻¹, le diamètre final des particules vérifie, en fonction de la concentration en TEOS et NH₃, l'équation phénoménologique¹ suivante (3-1) :

$$\text{Diamètre} = -373,9184 + 650,675[\text{TEOS}] + 3546,86[\text{NH}_3] - 474,348[\text{NH}_3]^2 - 5928,34[\text{NH}_3][\text{TEOS}] + 6077,06[\text{NH}_3]^3 \quad (3-1)$$

C. Gehin a également déterminé un domaine où le diamètre augmente linéairement¹ avec la concentration en ammoniac pour une concentration fixée en TEOS et en eau à 3,17 et 0,2 mol.L⁻¹ respectivement. À concentrations en TEOS et NH₃ constantes, le diamètre change lorsque la concentration en H₂O augmente en décrivant une parabole³ où le maximum atteint 800 nm. Nous avons donc choisi de synthétiser trois diamètres de particules : 90, 160 et 300 nm, en ne jouant que sur la concentration en NH₃. Il aurait été intéressant de synthétiser des particules plus petites mais celles-ci sont difficiles à purifier et à récupérer par des étapes de centrifugation.

La seconde partie de ce chapitre sera consacrée à la formation de composites silice-PANI avec comme objectif l'élaboration d'une morphologie cœur@coquille. Comme nous

l'avons vu dans l'état de l'art, des résultats très divergents ont été décrits dans la littérature quant à la morphologie des composites silice-PANI obtenus après polymérisation de l'aniline en présence de particules. D'un côté, S.P. Armes et ses collaborateurs⁶ ont obtenu une morphologie cœur@coquille en utilisant des particules de silice de diamètres supérieurs à 1 µm. Par contre, en utilisant des particules de silice de diamètres inférieurs à 100 nm, ils ont toujours abouti à une morphologie framboise⁷⁻⁹, l'inverse du cœur@coquille, où la polyaniline constitue le cœur. D'un autre côté, J. Jang et ses collègues ont décrit en 2006 la formation de composites silice@PANI composés d'une fine épaisseur de PANI en surface (2 nm) en utilisant des suspensions de particules de silice commerciales de type LUDOX-TM40¹⁰. Ils ont également décrit quelques années plus tard le même type de composites en réalisant cette fois la polymérisation chimique d'une dispersion auto-stabilisée en milieu liquide aqueux/organique à -30°C. Des composites de 18 à 130 nm ont été obtenus suivant les tailles des silices initiales¹¹.

Parmi ces résultats, ceux obtenus par Jang nous ont paru les plus ambigus. En effet, leurs synthèses étaient réalisées à un pH initial de 3,0, afin de favoriser les attractions électrostatiques entre les cations anilinium chargés positivement et les particules de SiO₂ chargées négativement. A ce pH, ces auteurs ont mesuré un potentiel zêta de - 50,3 mV pour leur suspension colloïdale, ce qui est très éloigné du potentiel zêta classique de ce genre de particules (- 5 mV environ¹²). Devant ces résultats surprenants, nous avons décidé de reprendre la méthode de synthèse des composites décrite par J. Jang en 2006¹⁰ en utilisant les particules que nous avons synthétisé et en effectuant des études cinétiques en faisant varier plusieurs paramètres : température, concentration en aniline, ratio molaire APS/aniline, concentration en silice.

II. Synthèse et caractérisation des particules de silice

II.A. Protocole

La procédure utilisée pour l'obtention des particules de silice est la même quel que soit le diamètre visé, seules les concentrations en ammoniacque varient. Le volume d'éthanol change pour que le volume total soit proche de 150 mL. Pour exemple, le mode opératoire utilisé pour les particules de 300 nm de diamètre est le suivant : un mélange composé de 124,5 mL (2,13 mol) d'éthanol (EtOH), de 8,6 mL (0,50 mol) d'eau (H₂O) et de 8,3 mL (0,15 mol) d'ammoniacque (NH₃) à 35% est préparé dans un erlenmeyer de 250 mL. Le pH de la solution est alors supérieur à 12 et après 20 minutes d'agitation à 250 rpm à température ambiante, la réaction d'hydrolyse/condensation est initiée par l'ajout goutte à goutte au centre de la solution

de 6,6 mL (0,03 mol) de TEOS. La solution est laissée sous agitation durant 24 heures à température ambiante. Les quantités de réactifs et de solvants utilisées pour la synthèse des autres tailles de particules sont reportées dans le tableau 3-1 avec un rendement attendu de 1,8 g si la réaction est totale. À la fin de la réaction, la suspension blanche est centrifugée et le surnageant est éliminé. Le dépôt blanc ainsi obtenu est redispersé 3 fois dans l'éthanol et plusieurs fois dans de l'eau distillée¹³ jusqu'à ce que le pH de la solution atteigne 8,5 - 9. De faibles ajouts d'acide chlorhydrique (1 M) ont été effectués pour accélérer la diminution du pH. Les particules sont ensuite séchées à 80°C durant une nuit et stockées dans un pilulier en verre jusqu'à leur utilisation ultérieure.

Tableau 3-1 : Quantités de réactifs utilisées pour la synthèse des particules de silice suivant le diamètre final visé.

Échantillon	Diamètre visé (nm)	EtOH (± 0,2 mL)	H ₂ O (± 0,1 mL)	NH ₃ , 35 % (± 0,1 mL)	TEOS (± 0,2 mL)	V _{Total} (± 0,6 mL)
S300	300	124,5	8,6	8,3	6,6	148,0
S160	160	124,5	8,6	3,3	6,6	143,0
S90	90	132,3	8,6	2,4	6,6	149,9

II.B. Caractérisations spectroscopiques

Le spectre infrarouge (Figure 3-1) de la population S300 montre plusieurs pics caractéristiques de la silice. On retrouve respectivement à 1062 et 796 cm⁻¹ les bandes de vibration asymétrique et symétrique de cœur des liaisons Si-O-Si, mais également à 950 et 447 cm⁻¹ la vibration asymétrique des liaisons Si-OH et de bascule des liaisons Si-O-Si^{14,15}, respectivement. Ensuite, les bandes à 1630 cm⁻¹ et à 2350 cm⁻¹, caractéristiques respectivement de la vibration de déformation d'angle avec rotation dans le plan de la molécule d'eau et de la vibration d'élongation antisymétrique caractéristique du dioxyde de carbone, montrent la présence des deux polluants atmosphériques communs. La large bande centrée à 3300 cm⁻¹, qui est caractéristique des liaisons -OH libres, indique également la présence d'eau adsorbée en surface. Pour finir, en zoomant sur cette large bande vers 3300 cm⁻¹, on peut distinguer deux très petites bandes à 3650 et 3630 cm⁻¹ qui seraient caractéristiques des groupements -OH internes liés par liaisons hydrogènes. Ces deux bandes laissent présager de la présence d'une porosité au sein des particules¹⁶.

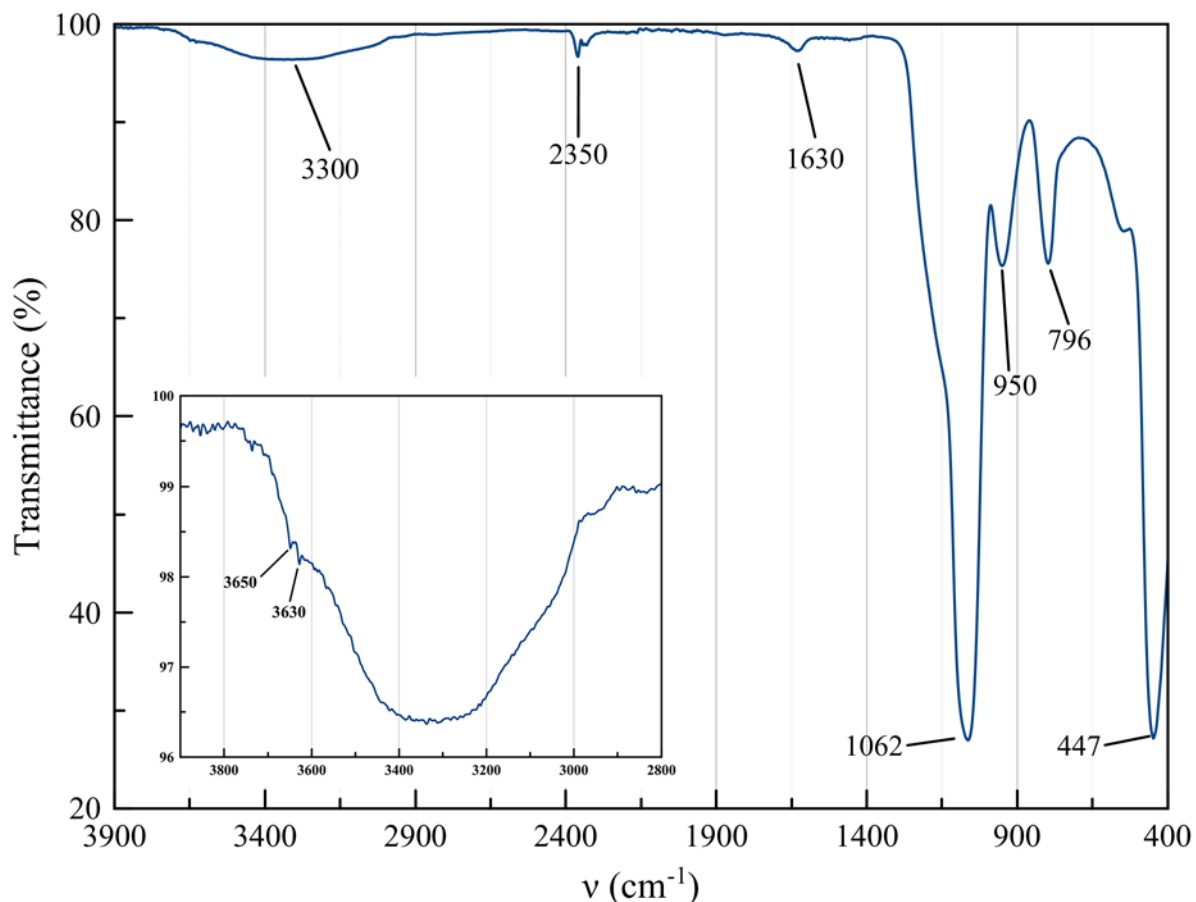


Figure 3-1 : Spectre ATR-FTIR de la population S300. L'encadré en bas à gauche est un zoom de la zone située entre 3900 et 2800 cm⁻¹.

Des mesures d'analyse élémentaire ont également été effectuées sur nos poudres de silice. L'analyse n'a révélé aucune trace de carbone et d'azote (< 0,05 % en masse). De plus, une quantité moyenne de 0,81 % en masse d'hydrogène serait présente dans les particules de silice due à la présence des groupements silanols mais aussi de l'eau physisorbée. Le protocole de rinçage constitué de 3 cycles de dispersion/centrifugation à l'éthanol puis à l'eau mis en place est donc efficace pour le lavage des particules.

Nous avons ensuite utilisé la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire en phase solide du silicium (²⁹Si-RMN) pour quantifier les différents types d'atomes de silicium constituant la silice. Pour cela, l'expérience ²⁹Si-RMN a été réalisée en mode simple impulsion (découplage ¹H) pour pouvoir déconvoluer le signal et en déduire la proportion de chaque type de silicium présent¹⁷. La terminologie Qⁿ est utilisée en RMN du ²⁹Si pour qualifier les atomes de silicium entourés de 4 oxygènes, où n est le nombre de liaisons Si-O-Si liées à un atome central de silicium. Si uniquement des sites Q⁴ sont observés, cela signifie qu'aucun silanol de

surface n'est présent. Les différents types de silicium pouvant être formés sont représentés sur la figure 3-2 suivante :

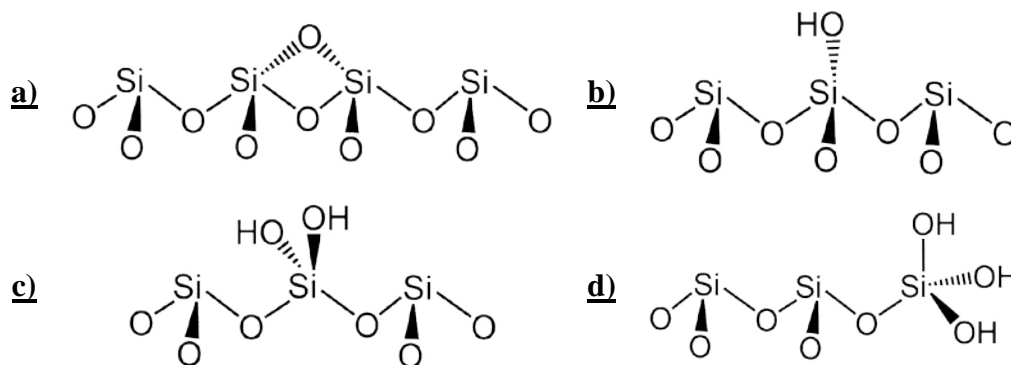


Figure 3-2 : Structures des différents types de silicium, a) ponts siloxanes Q⁴, b) silanols isolés Q³, c) silanols géminés Q² et d) silanols triols Q¹.

Le spectre ²⁹Si-RMN de l'échantillon S300 est représenté sur la figure 3-3. La déconvolution des pics révèle trois pics à $\delta = -112$ ppm (Q⁴), -102 ppm (Q³) et -92 ppm (Q²) pour respectivement 69,3 %, 26,1 % et 4,6 %. La surface possède par conséquent 35,3 % de sites -OH pouvant interagir avec le milieu (par exemple en se protonant/déprotonant selon le pH) ou avec d'autres espèces pour donner lieu à des interactions physiques faibles telles que des liaisons hydrogènes. Le taux de condensation C a ainsi été déterminé par la formule (3-2) suivante et vaut 91,2 %. Nous sommes donc en présence de particules pratiquement totalement condensées avec sûrement une très faible porosité. Par conséquent, le protocole de synthèse des particules de silice permet la formation de dioxyde de silicium possédant environ 35,3 % molaire de sites Si-OH comptabilisant 0,81 % maximum en masse d'hydrogène mesuré en analyse élémentaire.

$$C (\%) = 100 \times \frac{(4Q^4 + 3Q^3 + 2Q^2)}{4} \quad (3-2)$$

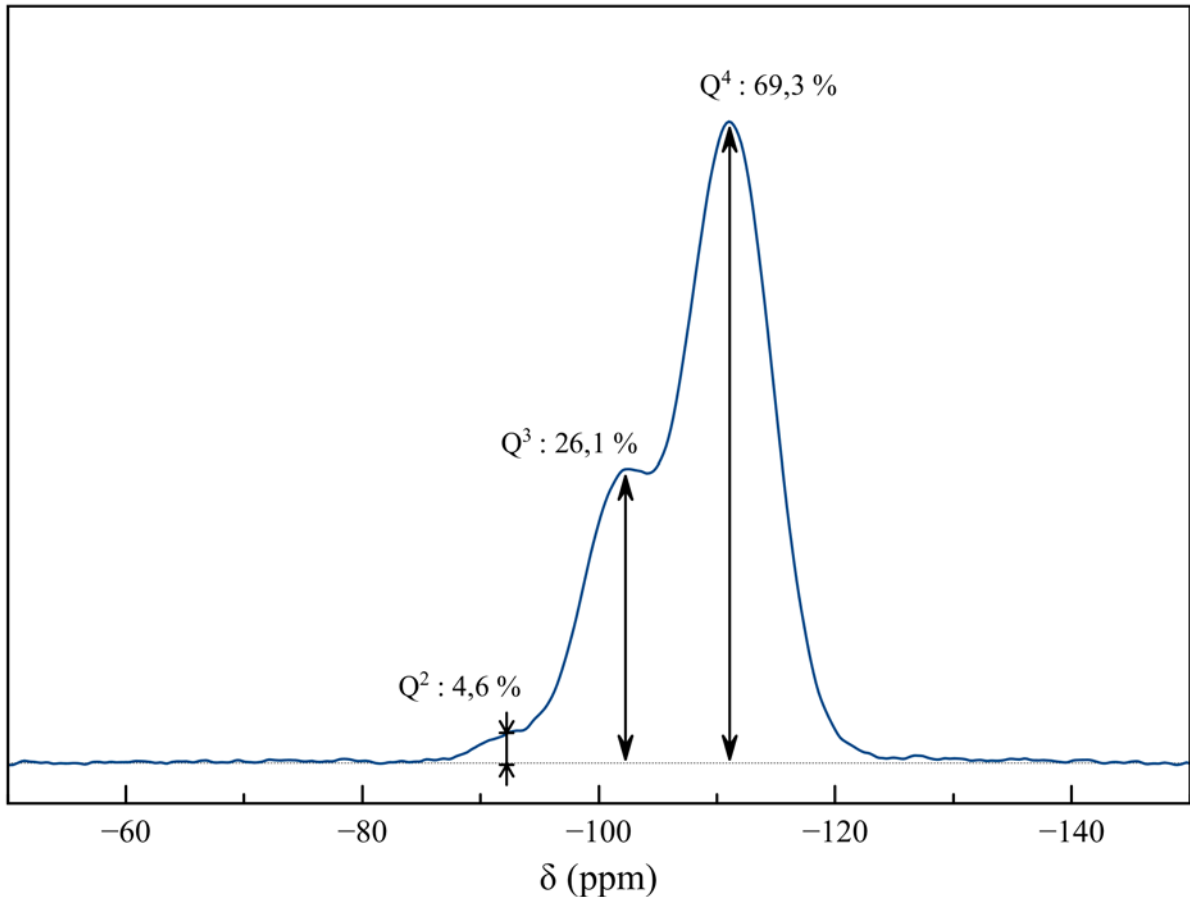


Figure 3-3 : Spectre RMN MAS du ²⁹Si du solide sur l'échantillon S300 réalisé en mode simple impulsion, $\omega_0 = 59,60$ MHz.

II.C. Morphologie et taille des particules

Les poudres ont été déposées sur des scotchs carbone pour être imagées en microscopie électronique à balayage (MEB). Les images des particules S300 sont représentées sur la figure 3-4. L'aspect sphérique est bien visible ainsi que leur homogénéité en taille. De plus, il est aussi possible d'apprécier l'agencement hexagonal des particules réalisé fortuitement car déposées aléatoirement sur le scotch carbone. En regardant cette fois ci la figure 3-5 et la figure 3-6 qui correspondent respectivement aux échantillons S160 et S90, il est aussi possible de visualiser la géométrie sphérique des particules de silice.

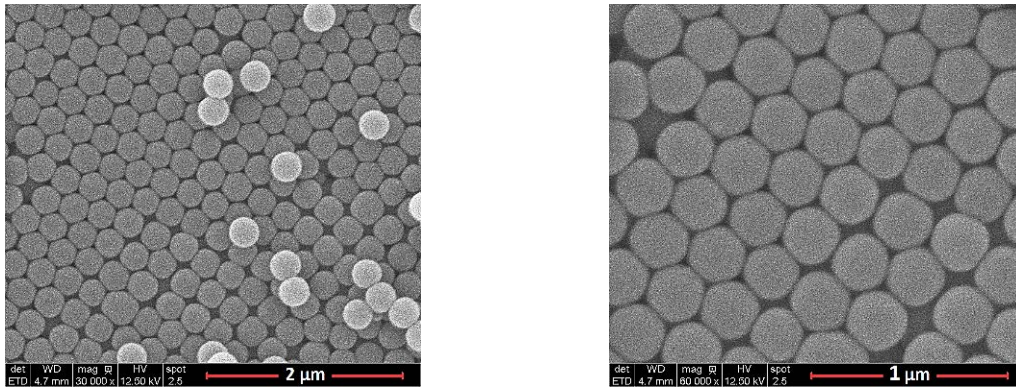


Figure 3-4 : Images MEB de particules de 300 nm de diamètre hydrodynamique (S300) : zoom x30 000 à gauche et x60 000 à droite.

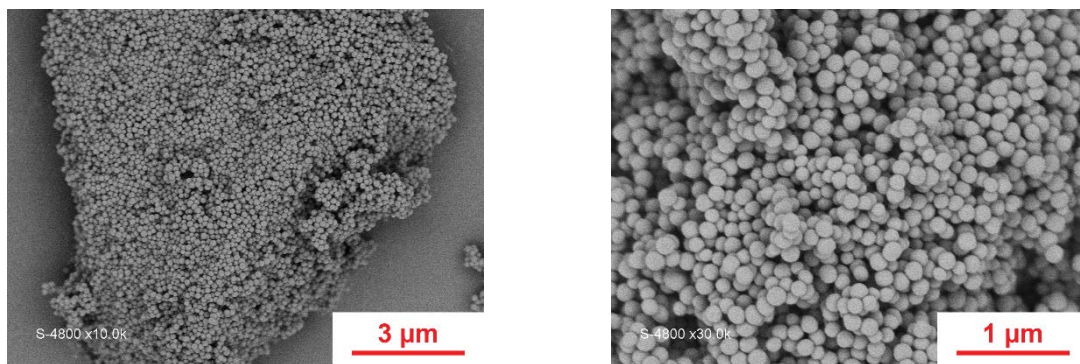


Figure 3-5 : Images MEB de particules de 160 nm de diamètre hydrodynamique (S160) : zoom x10 000 à gauche et x30 000 à droite.

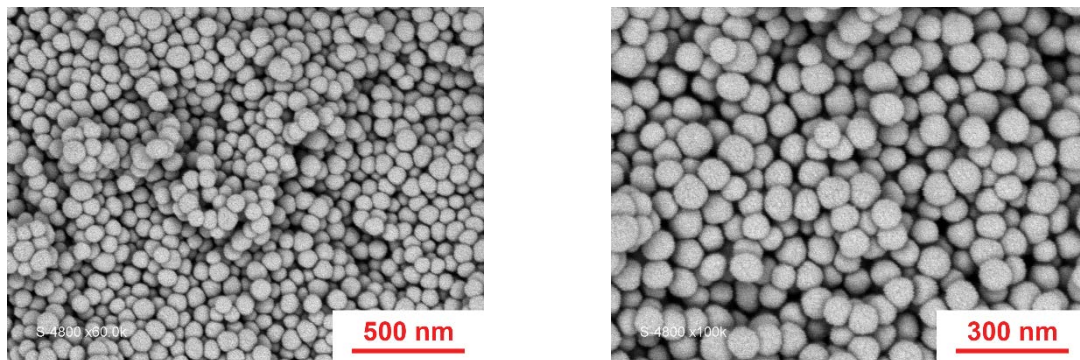


Figure 3-6 : Images MEB de particules de 90 nm de diamètre hydrodynamique (S90) : zoom x60 000 à gauche et x100 000 à droite.

Les déformations visibles et l'apparente disparité en taille qui peuvent être observées sont directement dues à la technique d'imagerie. Le faisceau d'électrons incidents étant dirigé perpendiculairement à un échantillon composé de particules sphériques, deux effets apparaissent. D'une part, les électrons incidents ont une probabilité élevée de traverser les premières particules de l'échantillon en arrivant de manière tangentielle à celles-ci. D'autre part, si les électrons secondaires produits sur les bords ressortent sous la particule, ils n'auront plus

assez d'énergie pour aller jusqu'au détecteur. Au final, un effet dit « de bord » en découle avec une perte d'information sur les bords de chaque particule occasionnant la déformation. Les mesures de distribution de taille sur les clichés MEB ne font alors qu'approximer le diamètre réel des particules. Cela nous renseigne tout de même sur l'homogénéité des différentes populations. Ainsi, la distribution en taille des particules (réalisée sur la base d'une mesure d'une centaine de particules de chaque échantillon) est représentée sur la figure 3-7. La dispersion est étroite pour tous les échantillons et les diamètres secs (sans couche d'hydratation à cause du vide secondaire de la chambre du MEB) mesurés sont de $\phi_{\text{MEB}}(\text{S300}) = 285 \pm 15 \text{ nm}$, $\phi_{\text{MEB}}(\text{S160}) = 150 \pm 15 \text{ nm}$ et $\phi_{\text{MEB}}(\text{S90}) = 80 \pm 10 \text{ nm}$ pour S300, S160 et S90 respectivement.

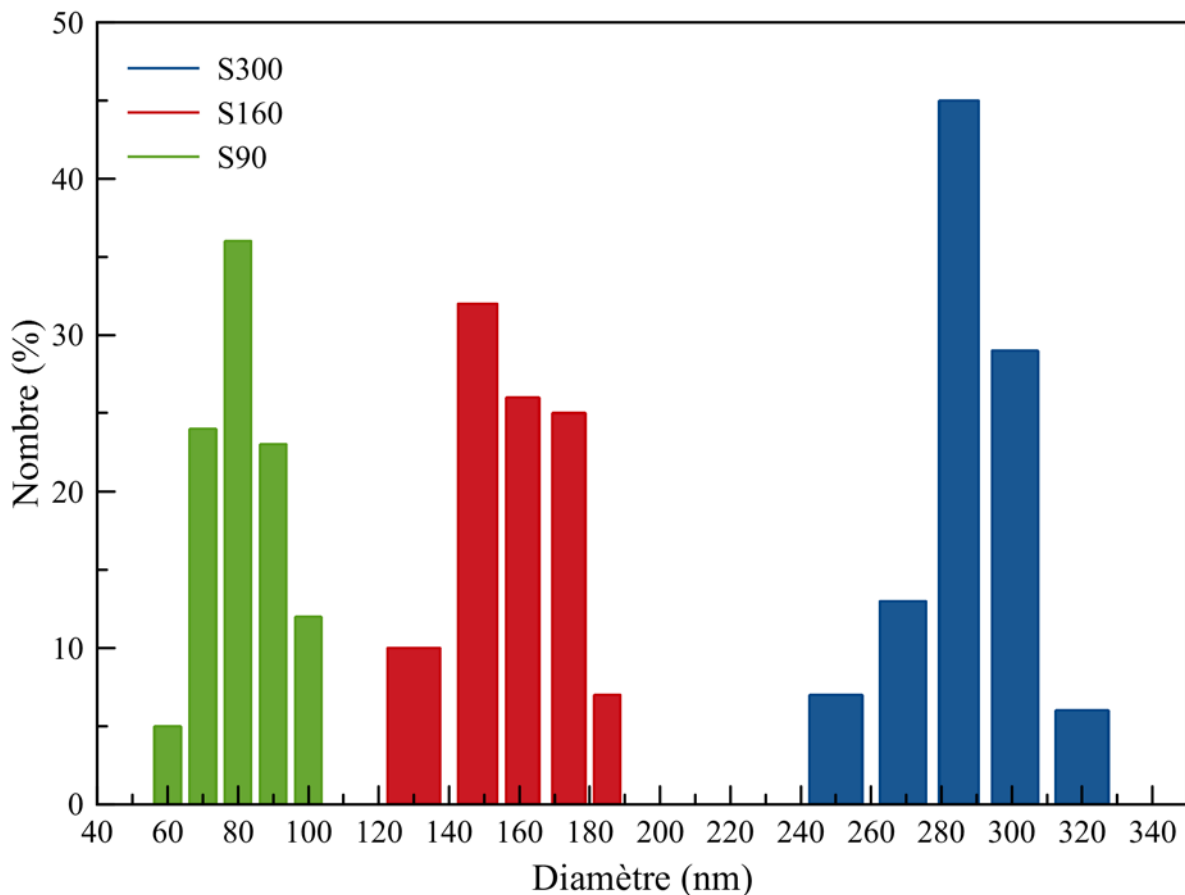


Figure 3-7 : Distribution en taille des différentes populations de particules mesurées sur les images MEB. Population S300 à droite (bleu), S160 au milieu (rouge) et S90 à gauche (vert).

Les poudres obtenues en fin de synthèse ont été redispersées dans de l'eau par ultrasons et ont également été analysées par diffusion dynamique de la lumière (DLS) pour obtenir leur diamètre hydrodynamique. La superposition des résultats obtenus pour les trois tailles de particules est présentée sur la figure 3-8.

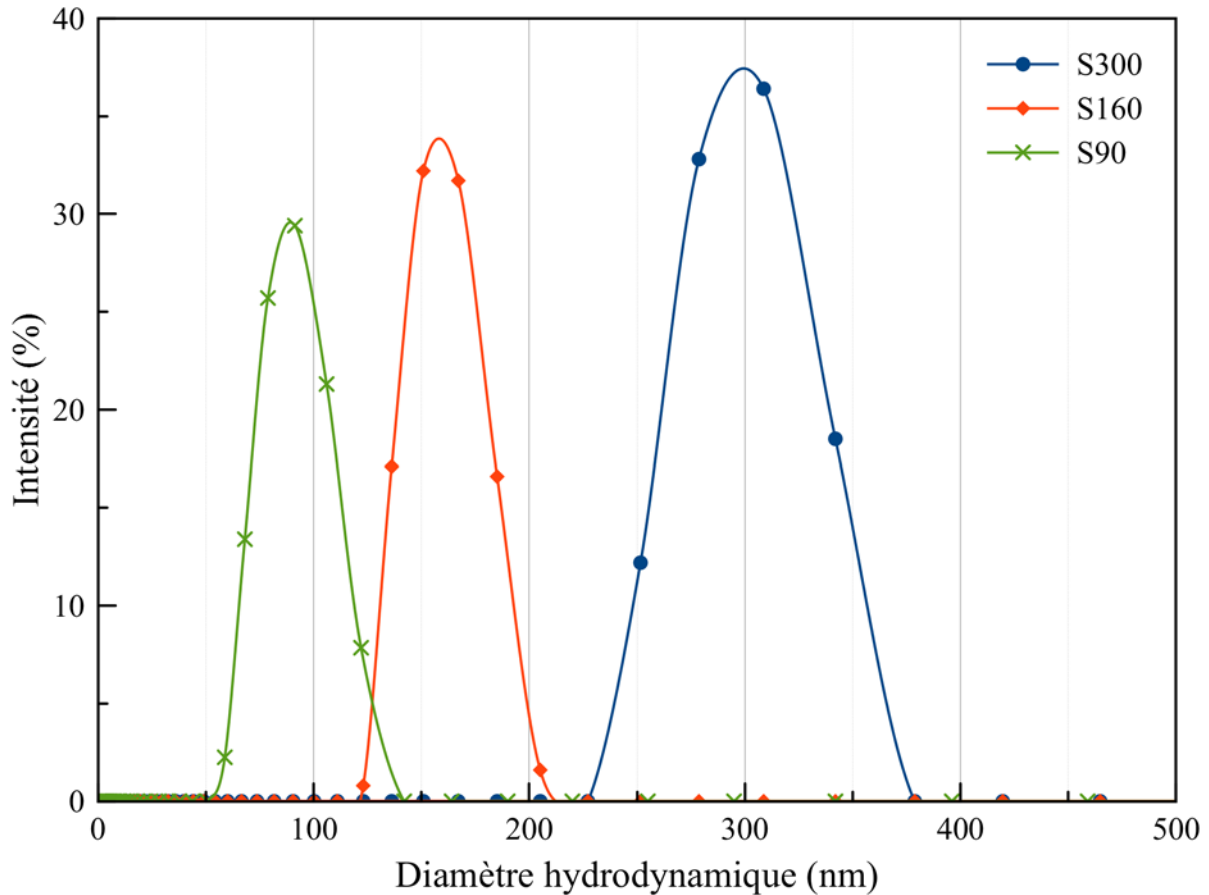


Figure 3-8 : Résultats des mesures de taille réalisées par diffusion dynamique de la lumière des différents colloïdes de silice : S300 (rond bleu), S160 (losange rouge) et S90 (croix verte).

Un seul pic relativement étroit a été obtenu pour chaque population ce qui signifie que la distribution en taille est assez fine et donc que toutes les particules de chaque échantillon analysé sont de taille proche. Notons également que si les courbes paraissent plus larges sur le côté droit (représentant les diamètres des colloïdes les plus volumineux) cela est dû au fait que l'intensité de la diffusion est plus forte lorsque le diamètre augmente et ce, d'une puissance de 6, d'après l'approximation de Rayleigh (3-3).

$$I = I_0 \frac{1 + \cos^2 \theta}{2d^2} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 (r)^6 \quad (3-3)$$

Avec θ l'angle de diffusion, d la distance à la particule d'indice de réfraction n , I l'intensité de la lumière diffusée et I_0 l'intensité initiale de longueur d'onde λ . Ainsi, très peu de particules volumineuses suffisent à engendrer un signal plus élevé que celui de particules plus petites et plus nombreuses. La dernière précision est que ces synthèses ont été réalisées de nombreuses fois durant l'étude et ont montré une très bonne répétabilité.

Du point de vue des dimensions, les diamètres hydrodynamiques mesurés sont de $\phi_{\text{hydro}}(\text{S300}) = 300 \pm 30$ nm, $\phi_{\text{hydro}}(\text{S160}) = 160 \pm 20$ nm et $\phi_{\text{hydro}}(\text{S90}) = 90 \pm 20$ nm. Ainsi les diamètres mesurés en DLS correspondent à ceux qui étaient visés et le protocole mis en œuvre pour la synthèse des particules est donc validé. De plus, lors de la mesure, aucune trace d'agrégats n'a été détectée (pas de pics présents supérieur à 500 nm et le corrélogramme atteint bien la ligne de base rapidement). Ces résultats valident ainsi la méthode de synthèse que nous avons choisi et confirment également que, contrairement aux poudres de particules commerciales, nos particules peuvent être facilement redispersées dans l'eau. De plus, les diamètres étant de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres seulement, cela confirme que les échantillons sont bien composés de colloïdes en suspension.

Pour conclure, les particules de silice synthétisées sont monodisperses et de forme sphérique. Les analyses MEB et DLS sont cohérentes entre elles avec des valeurs de diamètre obtenus du même ordre de grandeur. Par contre, les mesures MEB sont en nombre et celles en DLS sont en intensité. Pour conclure, le protocole mis en œuvre a bien permis de synthétiser des particules de diamètres spécifiques de 300, 160 et 90 nm.

II.D. Propriétés des particules de silice

II.D.1. Masse volumique

La mesure de la masse volumique des particules a été réalisée par pycnométrie hélium. C'est une donnée très importante à obtenir car elle va permettre de réaliser deux calculs :

- celui de la surface spécifique dite géométrique car elle considère les particules sphériques et sans pores,
- celui permettant de prédire l'épaisseur de la couronne de polymère qui encapsulera les particules de silice (chapitre 4).

La mesure par pycnométrie des particules S300 a donné une masse volumique de $\rho = 1,99 \pm 0,07$ g.cm⁻³. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par A.K. Van Helden¹⁸ et A. Vrij¹⁹, pour les mêmes synthèses. Ces auteurs ont trouvé des masses volumiques comprises entre 1,9 et 2,2 g.cm⁻³ alors que G.H. Bogush³ a obtenu des valeurs comprises entre 2,04 et 2,10 g.cm⁻³. Ils ont ensuite déterminé le volume non poreux des particules et calculé la porosité comme le rapport entre le volume du vide et le volume total des particules. La porosité serait

ainsi de l'ordre de 11 à 15%^{1,3}. Mais cette porosité pose encore des questions aujourd'hui^{13,20}, en raison de l'absence de pores visibles en microscopie.

II.D.2. Isotherme d'adsorption et surface spécifique B.E.T.

La théorie de la mesure de surface spécifique B.E.T. est basée sur l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Sur la figure 3-9 est représentée l'isotherme d'adsorption-désorption de diazote à 77 K pour l'échantillon S300. Selon la nomenclature de l'IUPAC^{21,22}, cette isotherme est de type III.

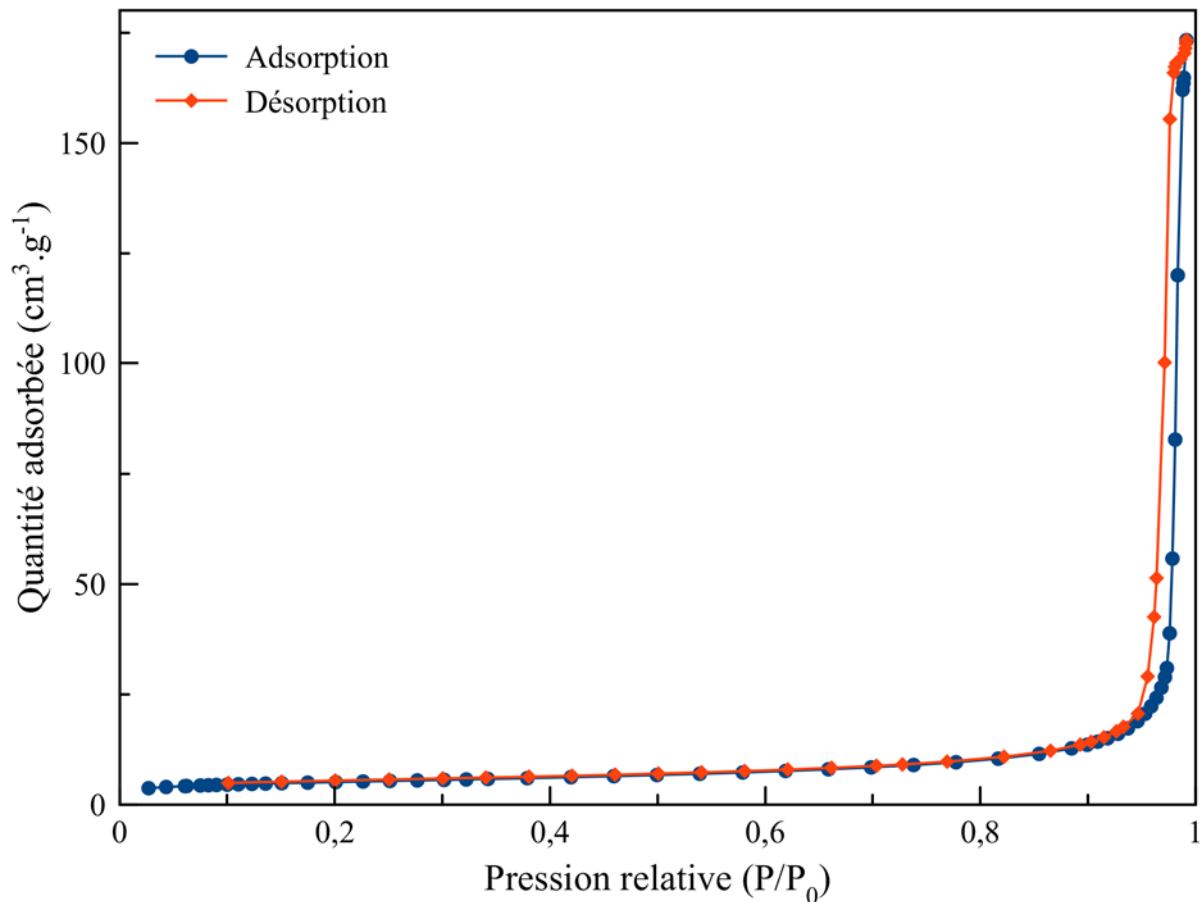


Figure 3-9 : Isotherme d'adsorption de N₂ sur S300. Rond bleu : adsorption sous pression croissante et losange rouge : désorption sous pression décroissante.

Aucune adsorption n'est visible dans la gamme de pression utilisée et l'augmentation finale pour les très hautes pressions ne traduit que l'espacement entre les particules. Il n'y a donc pas de mésopores (de diamètre compris entre 2 et 50 nm) ou de macropores (de diamètre supérieur à 50 nm) à la surface des particules. Par contre, il n'y a également aucune adsorption à basse pression ce qui laisse présager qu'aucun micropore (diamètre inférieur à 2 nm) n'est présent.

Les valeurs de surface spécifique mesurées par l'équation B.E.T. ($S_{B.E.T.}$) des différents échantillons sont reportées dans le tableau 3-2 ci-après. Théoriquement, il est attendu que plus le diamètre des particules diminue, plus la surface totale (à masse égale) augmente. Cela est bien la tendance observée avec une augmentation de 18,3 à 67,4 m².g⁻¹ lorsque le diamètre passe de 300 à 90 nm. Par contre, ces valeurs sont nettement supérieures à ce que l'on devrait obtenir pour chaque taille de particules. En effet, l'équation (3-4) permet de calculer les surfaces spécifiques géométriques ($S_{géo}$) d'une population donnée en utilisant la masse volumique et le diamètre de particules sphériques (ϕ). L'intérêt de cette équation est qu'elle est très simple d'application, cependant elle ne prend pas en compte l'existence de pores. Les valeurs de $S_{géo}$ ont également été reportées dans le tableau 3-2.

$$S_{géo} = \frac{6}{\rho \times \phi_{MEB}} \quad (3-4)$$

La surface spécifique B.E.T. est, dans tous les cas, supérieure à la surface spécifique géométrique. Cette différence de valeurs a déjà été observée et a été attribuée à la présence d'une microporosité interne par Lecloux *et al*²³. Nous avons donc utilisé une autre méthode de calcul pour vérifier l'existence de ces micropores (diamètre inférieur à 2 nm) à la surface, confirmée dans d'autres études^{13,20}.

Tableau 3-2 : Mesures de surface spécifique ainsi que du coefficient C par méthode B.E.T. sous N₂. Comparaison avec la surface spécifique géométrique obtenue en utilisant les diamètres secs (MEB) et la masse volumique mesurée par pycnométrie.

Echantillons	Coefficient C (± 1)	$S_{B.E.T.}$ (± 0,1 m ² .g ⁻¹)	$S_{géo}$ (m ² .g ⁻¹)
S300	232	18,3	11 ± 1
S160	202	23,2	20 ± 2
S90	209	67,4	38 ± 3

Pour ce faire, nous avons tracé un graphique de comparaison (ou t-plot) réalisé à partir de l'isotherme d'adsorption. La quantité de gaz adsorbée à la surface des particules de silice est représentée en fonction de la quantité de gaz adsorbée à la surface d'un matériau de référence non poreux. Ici, la référence choisie pour le matériau non poreux est l'épaisseur statistique "t" d'Harkins-Jura (Cf chapitre 2). Le graphique de comparaison est représenté sur la figure 3-10.

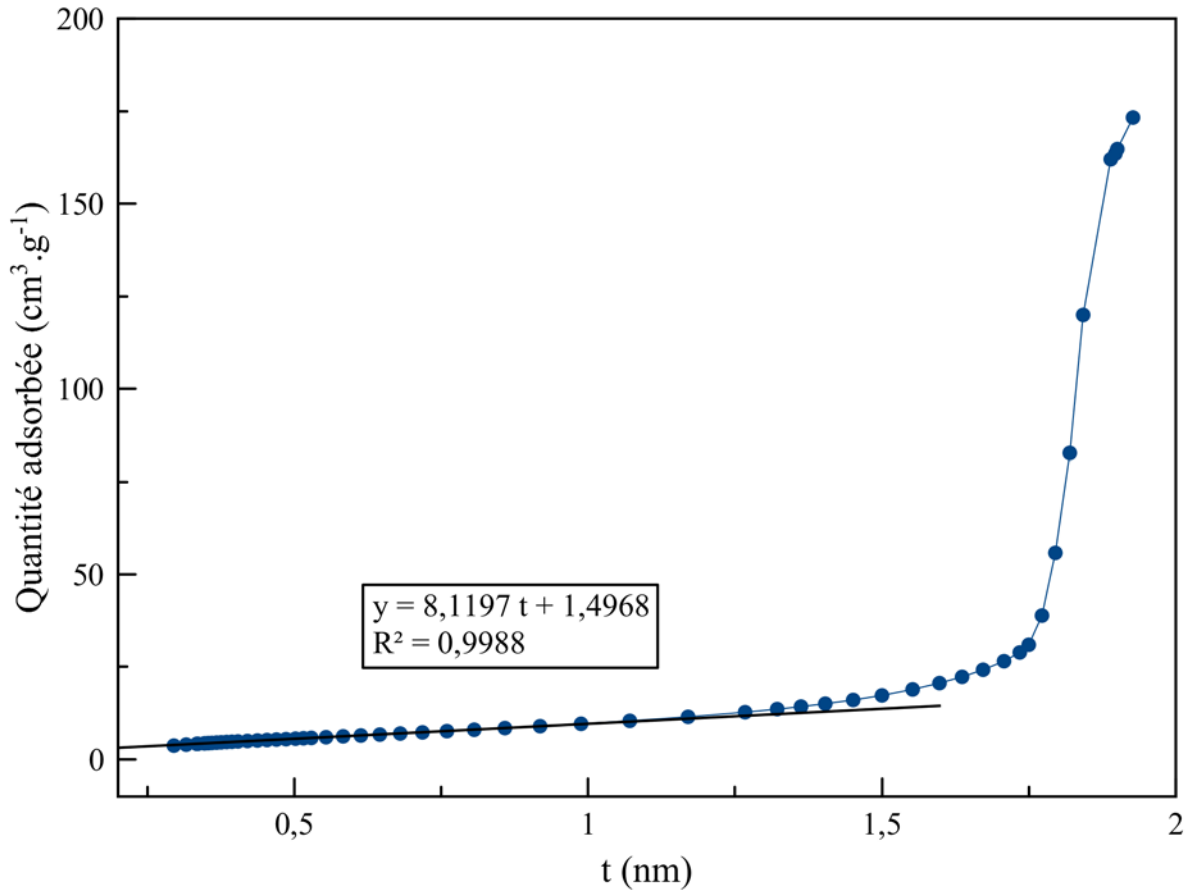


Figure 3-10 : Courbe de comparaison t-plot pour les particules de silice S300.

Les résultats de surface spécifique (S_t) ainsi obtenus avec les différents t-plot sont représentés dans le tableau 3-3. Cette valeur S_t n'est pas une surface spécifique réelle à proprement parler car elle est issue d'une comparaison entre la simulation de l'isotherme d'adsorption d'un matériau non poreux et de nos échantillons. Par contre, cette valeur permet de révéler la présence de micropores si sa valeur est différente des $S_{B.E.T.}$. Comme nous pouvons le voir dans le tableau 3-3, pour toutes les populations de particules il y a entre 31 et 34% d'écart entre S_t et $S_{B.E.T.}$ avec des surfaces spécifiques $S_{B.E.T.}$ toujours supérieures à S_t ce qui indique la présence de micropores à la surface des particules de silice ainsi synthétisées.

Tableau 3-3 : Comparaison des surfaces spécifiques obtenues par calcul B.E.T. et par calcul t-plot.

Echantillons	$S_{B.E.T.}$ ($\pm 0,1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$)	S_t ($\pm 0,1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$)	Écart (%)
S300	18,3	12,6	31
S160	23,2	15,2	34
S90	67,4	46,2	31

Pour comprendre l'origine des pores et donc leur présence, il faut s'intéresser aux différents modèles concernant la formation des particules de Stöber. La première, la théorie de V.K. LaMer *et al.*²⁴⁻²⁶, se base sur une cinétique plus lente de la nucléation comparée à l'addition de monomère sur les nucléi. Elle explique donc à la fois que le nombre de particules en solution ne varie pas et que les particules ont une très grande uniformité en taille avec une croissance plus rapide des petites particules par rapport aux plus grandes. Mais cette théorie d'addition de monomère ne peut expliquer la formation de pores.

La seconde théorie, celle de G.H. Bogush *et al.*^{27,28}, utilise la théorie de l'agrégation. Contrairement à la première, le monomère ne sert qu'à la formation des nucléi, nucléi qui vont s'agréger pour former de plus grosses particules et ce, en se basant sur la théorie DLVO. La cinétique de création des nucléi, qui est l'étape limitante, évolue de manière conjointe à la cinétique d'agrégation des nucléi de telle façon que le nombre total de particules en solution ne change pas. Cette théorie permet d'expliquer à la fois l'apparence granulaire des particules de Stöber et leur porosité de 11-15%.

La troisième théorie, quant à elle, combine les deux précédentes^{29,30} et a été explicitée par H. Giesche³¹. Selon cette théorie, le processus d'agrégation serait prédominant et guiderait la morphologie granulaire et la création de pores internes alors que le processus d'addition de monomère prendrait place lorsque la concentration en TEOS n'est plus suffisante pour alimenter la nucléation. Lors du processus d'agrégation, des mésopores ou nanopores se forment et c'est seulement durant l'étape d'addition du monomère que les pores se refermeraient en partie.

II.D.3. Mesure du potentiel zêta

Pour optimiser la stabilité de particules en suspension, il est nécessaire de connaître le potentiel zêta de celles-ci dans une large gamme de pH. Les mesures ont été réalisées sur nos particules après redispersion par ultrasons dans de l'eau milli-Q pour une concentration finale de 0,5 g.L⁻¹. Plusieurs solutions à différents pH et à force ionique constante ([NaCl] = 10⁻² M) ont ainsi été préparées. Le potentiel zêta symbolisant la charge de la surface des particules avec leur sphère d'hydratation, il permet d'anticiper et de comprendre les interactions électrostatiques. Sur la figure 3-11 est représentée l'évolution du potentiel zêta en fonction du pH pour les trois populations. Nous pouvons observer que le potentiel zêta évolue de manière équivalente quelle que soit la taille des particules. Les particules sont chargées de plus en plus négativement lorsque que le pH devient de plus en plus basique. Ceci est dû à la déprotonation des silanols (Si-OH) de surface par les hydroxydes OH⁻ en solution pour former des silanolates

(SiO⁻). Le point isoélectrique (p.i.e), qui est le pH pour lequel le potentiel zêta est nul, est d'environ $3,1 \pm 0,2$. Tous ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature pour des particules de silice obtenues dans des conditions similaires^{32,33}.

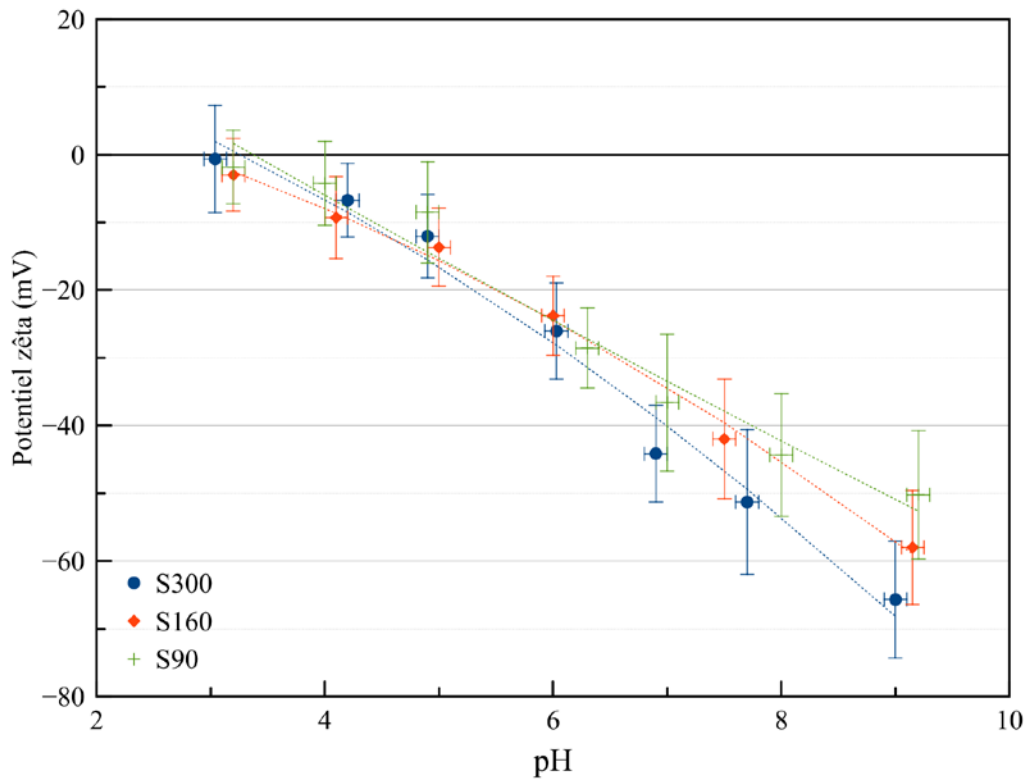


Figure 3-11 : Potentiel zêta en fonction du pH pour les particules de silice de diamètre de 300 nm (S300 – rond bleu), 160 nm (S160 – losange rouge) et 90 nm (S90 – croix verte). [NaCl] = 10⁻² M.

II.E. Conclusions

Le but de cette partie était de synthétiser des particules de silice monodisperse et de tailles contrôlées. Pour ce faire, le procédé Stöber a été utilisé car il est facile à mettre en œuvre. Les différentes méthodes de caractérisations utilisées ont permis de confirmer l'obtention de particules de silice sphériques et uniformes en taille. Les diamètres mesurés en microscopie ou en diffusion dynamique de la lumière correspondent diamètres visés c'est-à-dire 300, 160 et 90 nm.

Les valeurs de surface spécifique mesurées sont légèrement surévaluées car les particules présentent des micropores. Les micropores étant inférieurs à 2 nm de diamètre, seuls des composés de petites tailles peuvent s'y loger (molécule d'eau ou dioxyde de carbone par exemple). Cette porosité exalte les valeurs de surface spécifique de 31 à 34% comparées à des particules non poreuses. Ils sont également responsables de la diminution de la masse volumique à $1,99 \pm 0,7 \text{ g.cm}^{-3}$ au lieu de $2,20 \text{ g.cm}^{-3}$ pour de la silice dense.

Pour finir, la surface présente 26,1 % molaires de silanol isolé et 4,6 % molaires de silanol géminé. Ces silanols isolés et géminés conduisent à un potentiel zêta négatif sur une très grande gamme de pH avec un p.i.e. = $3,1 \pm 0,2$. Par conséquent, la polymérisation de l'aniline ne pourra se faire à des pH inférieurs pour des raisons de répulsion électrostatique. En effet, le pK_a de l'aniline est de 4,87 de sorte que la forme protonée (chargée positivement) de l'aniline soit prédominante à des pH inférieurs à 4,87 tandis que les particules de silice commencent à se charger positivement à des pH inférieurs à 3,1. Nous allons donc nous placer à un pH initial de 3,5 pour être en présence d'ions anilinium chargés positivement et de particules neutres pour ne pas produire de la répulsion électrostatique.

III. Élaboration des composites Silice-PANI

Dans cette seconde partie, nous avons réalisé la polymérisation chimique de l'aniline en présence des particules de silice. En adaptant le protocole de J. Jang¹⁰, le but est d'encapsuler les particules par la PANI en jouant sur les conditions de synthèse. Le pH initial de 3,5 permettra d'une part de former l'ion anilinium chargé positivement et soluble dans l'eau contrairement à l'aniline et d'autre part de conserver neutre la surface des particules de silice. Seules les silices de 300 nm et 90 nm ont été utilisées dans les différentes synthèses pour analyser l'effet de la taille des particules.

Pour comprendre l'influence des paramètres de synthèse, nous avons fait varier la température (ambiante et 0 °C), le ratio [APS]/[Ani] (1,0, 1,25 et 1,5), la concentration en aniline ($3,7 \cdot 10^{-2}$ et $1,9 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ pour des fractions massique en PANI (%_{mPANI}) de 54, 37 et 20 % respectivement en supposant un rendement de 100%) et la concentration en particules (3 et 6 g.L⁻¹). De plus, des cinétiques de température et de pH ont été réalisées pour les synthèses à température ambiante.

Dans la suite de ce travail, les composites Silice-PANI obtenus à partir des particules de silice (S) d'un diamètre de X nm et possédant une fraction massique théorique de PANI (P) de Y % seront nommés SXPY%. Ainsi, la synthèse des composites S300P54% a été réalisée à partir de particules de silice de 300 nm de diamètre et pour une fraction massique théorique de PANI de 54%. Pour finir, les abréviations des synthèses à 0 °C se termineront par un 0 comme S300P54%0 par exemple.

III.A. Protocole

Le rapport massique initial $m_{\text{silice}}/m_{\text{aniline}}$ a été choisi d'après une étude qui a démontré que quand ce rapport est inférieur à 0,2 (pour une fraction massique en PANI supérieur à 83 %), la synthèse des composites silice-PANI conduit à une morphologie non-uniforme avec un mélange de nanotubes de PANI et des nano-granules de silice-PANI³⁴. Ainsi, nous avons étudié trois rapports massiques $m_{\text{silice}}/m_{\text{PANI}}$: 0,8 (54 % massique de PANI), 1,7 (37 % massique de PANI) et 4 (20 % massique de PANI). Plusieurs études ont déjà conclu sur l'effet de l'acidité du milieu réactionnel sur l'oxydation de l'aniline. Mais, dans la plupart des cas, seuls des milieux réactionnels hautement acides avec des pH proches de 2,0^{35,36} ou alors avec un pH supérieur au pK_a (= 4,58³⁷) de l'aniline³⁸ ont été reportés. Ici, nous avons commencé nos expériences avec

un pH de 3,5, proche de $pK_a - 1$ où la concentration du cation anilinium est dix fois plus élevée que celle de l'aniline.

Une quantité précise de particules de silice (150 ou 300 mg) est dispersée dans 50 mL d'eau distillée par ultrasons. 172,8 ou 86,4 μL d'aniline sont ensuite ajoutés ($[\text{Ani}] = 0,037$ ou $0,019 \text{ mol.L}^{-1}$) et le pH est stabilisé à 3,5 par addition d'HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. La solution est mise sous agitation à 300 rpm durant 90 min à température ambiante ($21 \text{ }^\circ\text{C}$) ou à $0,3 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ pour permettre l'adsorption du cation anilinium à la surface des particules. Puis 2 mL d'une solution aqueuse d'APS sont ajoutés goutte à goutte pour obtenir un ratio $[\text{APS}]/[\text{Ani}]$ de 1,0, 1,25 ou 1,5. La solution est agitée (300 rpm) jusqu'à la fin de la polymérisation observée par des mesures de cinétique ou par l'apparition d'une couleur verte (présence de sel d'émeraude). La réaction est stoppée par centrifugation et le précipité est rincé par plusieurs cycles de dispersion-centrifugation à l'EtOH puis à l'eau (minimum 4 cycles de chaque). Le produit final est finalement séché à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durant 16 h. Toutes les conditions utilisées pour les synthèses réalisées sont détaillées dans le tableau 3-4 suivant :

Tableau 3-4 : Récapitulatif des différentes conditions de synthèse utilisées pour un volume total de 50 mL.

Échantillon	D_{hydro} (nm)	m_{SiO_2} (mg)	% m_{PANI}	V_{Ani} (μL)	$[\text{Ani}]$ (mol.L^{-1})	m_{APS} (mg)	$\frac{[\text{APS}]}{[\text{Ani}]}$	T ($^\circ\text{C}$)
S300P54% _{1,0}	300	150	54	172,8	$3,7 \cdot 10^{-2}$	432	1,00	21
S300P54%	300	150	54	172,8	$3,7 \cdot 10^{-2}$	540	1,25	21
S300P54% _{1,5}	300	150	54	172,8	$3,7 \cdot 10^{-2}$	649	1,50	21
S300P54% ₀	300	150	54	172,8	$3,7 \cdot 10^{-2}$	540	1,25	0
S90P54%	90	150	54	172,8	$3,7 \cdot 10^{-2}$	540	1,25	21
S300P37% _{6gL}	300	300	37	172,8	$3,7 \cdot 10^{-2}$	540	1,25	21
S90P37% _{6gL}	90	300	37	172,8	$3,7 \cdot 10^{-2}$	540	1,25	21
S300P37% _{1,0}	300	150	37	86,4	$1,9 \cdot 10^{-2}$	216	1,00	21
S300P37%	300	150	37	86,4	$1,9 \cdot 10^{-2}$	270	1,25	21
S300P37% _{1,5}	300	150	37	86,4	$1,9 \cdot 10^{-2}$	324	1,50	21
S300P37% ₀	300	150	37	86,4	$1,9 \cdot 10^{-2}$	270	1,25	0
S90P37%	90	150	37	86,4	$1,9 \cdot 10^{-2}$	270	1,25	21
PANI54%	/	/	54	172,8	$3,7 \cdot 10^{-2}$	270	1,25	21
PANI37%	/	/	37	86,4	$1,9 \cdot 10^{-2}$	270	1,25	21
S300P20%	300	150	20	36,8	$8,1 \cdot 10^{-3}$	115	1,25	21
S90P20%	90	150	20	36,8	$8,1 \cdot 10^{-3}$	115	1,25	21

III.B. Étude des cinétiques de réaction

III.B.1. Effet du ratio [APS]/[Ani] et de la concentration en Aniline

Pour regarder l'effet de la concentration en oxydant par rapport au monomère, une série d'expériences a été réalisée avec des particules S300 ($\phi_{\text{hydro}} = 300$ nm) et une quantité fixe d'aniline. Dans ce cas, seule la quantité en oxydant a été modifiée pour obtenir un ratio de 1,00, 1,25 ou de 1,50. Sur la figure 3-12 sont représentées les cinétiques pH et température pour la concentration la plus élevée en aniline testée correspondant à une fraction massique de 54 % en PANI ($m_{\text{silice}}/m_{\text{PANI}} = 0,8$). L'oxydation débute immédiatement comme indiqué par la chute du pH de 3,5 à 2,5 qui est due à la formation d'acide sulfurique. Parallèlement, la température de la solution augmente. Le premier phénomène exothermique est immédiatement suivi par un second quand le ratio [APS]/[Ani] est égal à 1,25 ou 1,50 alors que pour le ratio [APS]/[Ani] = 1,00, les deux étapes sont bien séparées par une phase athermique. Lorsque le ratio [APS]/[Ani] augmente de 1,00 à 1,50, la chaleur totale produite par la réaction augmente³⁹. Ces courbes cinétiques sont différentes de celles classiquement obtenues en milieu acide (Cf figure 1-10 chapitre 1) et ressemblent à celles décrites dans des milieux moyennement acides pour des pH > pK_a de l'aniline⁴⁰.

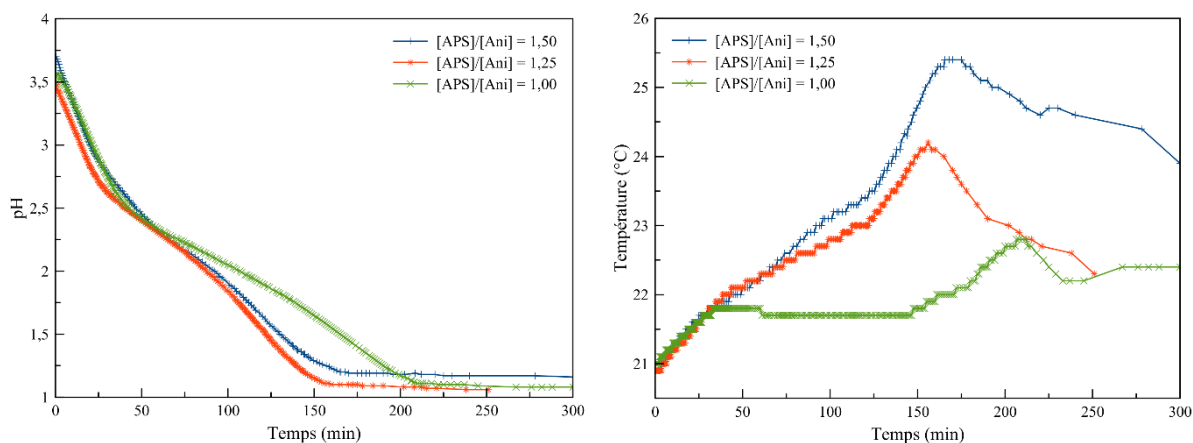


Figure 3-12 : Effet du ratio [APS]/[Ani] : cinétiques pH à gauche et température à droite. 3 g.L⁻¹ de silice de 300 nm de diamètre pour une fraction massique de PANI finale de 54 %.

Dans un second set d'expériences, la concentration en aniline a été diminuée pour obtenir une fraction massique en polymère de 37 % ($m_{\text{silice}}/m_{\text{PANI}} = 1,7$) et ce toujours avec les particules S300 (Figure 3-13). Comme dans le cas précédent, la réaction en présence de particules débute immédiatement comme le montre la chute du pH et l'élévation de la

température. Du fait de la plus faible concentration en aniline, le second phénomène exothermique n'apparaît pas distinctement. Néanmoins, les très faibles variations du pH et de la température ne permettent pas de conclure sur l'effet des différents ratios [APS]/[Ani] sur les cinétiques.

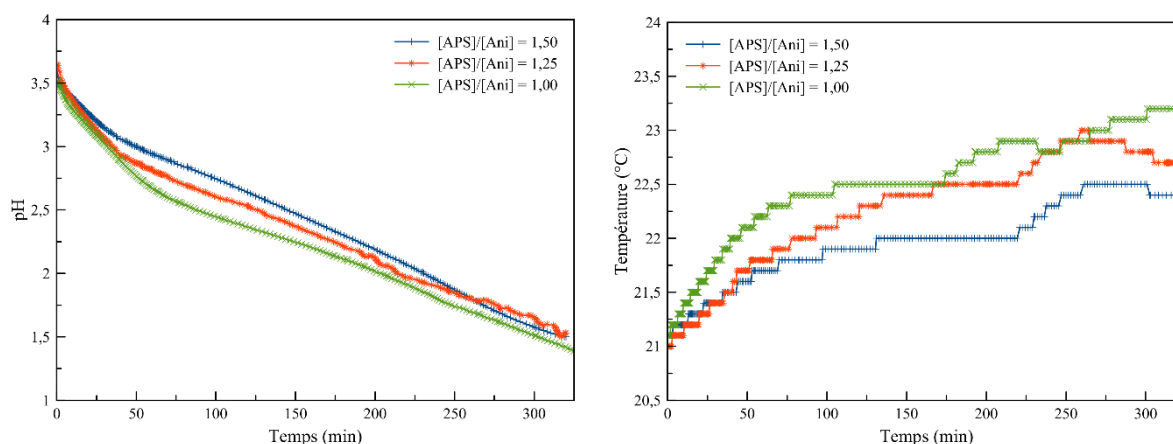


Figure 3-13 : Effet du ratio [APS]/[Ani] : cinétiques pH à gauche et température à droite. 3 g.L⁻¹ de silice de 300 nm de diamètre pour une fraction massique de PANI finale de 37 %.

Comme on pouvait le prévoir, la concentration en aniline joue un rôle majeur sur la cinétique de polymérisation. Plus la concentration est faible et plus la chute du pH est lente et plus l'élévation de la température est faible. Par conséquent, il est plus simple de contrôler la vitesse de la réaction en utilisant une concentration judicieuse en aniline. Le ratio [APS]/[Ani] a quant à lui un effet visible lorsque la concentration en aniline est assez grande. Étant donné que le ratio de 1,0 forme l'émeraldine après un temps assez long, nous n'allons pas choisir celui-ci. Pour les ratios 1,25 et 1,50, les temps d'apparition du phénomène exothermique sont assez proches. Cependant, il est connu que pour un ratio de 1,50, il y a suroxydation de l'émeraldine en pernigraniline, ce qui la rend isolante^{41,42}. Par conséquent, nous avons choisi pour la suite de travailler avec un ratio de 1,25.

III.B.2. Effet de la taille et de la concentration en particules

L'adsorption de l'aniline à la surface des particules de silice pouvant avoir un effet sur la polymérisation, nous avons réalisé différentes cinétiques en utilisant des particules de 300 nm et 90 nm de diamètre présentant des surfaces spécifiques différentes. Ces profils de cinétique ont été comparés à ceux obtenus sans silice. Sur la figure 3-14 sont comparées les cinétiques

pH et température pour des fractions massiques en polymère de 54 et 37 %, les deux diamètres de particules ainsi que ceux obtenus sans silice.

Les profils de cinétique obtenus en présence de particules de silice de 300 nm sont comparables à ceux mesurés sans silice. Cependant, on constate clairement que la présence de particules de silice de 300 nm augmente la quantité de chaleur produite durant le premier phénomène exothermique. Cette observation est en contraste avec ce qui a été reporté par J. Stejskal et ses collaborateurs qui ont observé une diminution de la quantité de chaleur produite³⁴. Dans leur cas, la réaction a été réalisée avec un pH initial de 7,0 où les particules de silice sont chargées négativement. Pour expliquer leurs observations, ils ont proposé que l'oxydation homogène de l'aniline dans la phase aqueuse (dans le bulk et non en surface des particules de silice) gouvernait la première étape de polymérisation. Comme l'aniline s'adsorbe partiellement en surface des particules sa concentration en solution diminue ce qui se traduit par une diminution de la quantité de chaleur produite. La raison pour laquelle nous avons visualisé une augmentation de la chaleur produite ne peut être rationalisée d'après cette explication.

L'utilisation de particules S90 ($\phi_{\text{hydro}} = 90 \text{ nm}$) de plus grande surface spécifique a un fort impact sur les cinétiques. La variation de température obtenue avec les S90 ressemble à celles décrites pour des solutions d'acides forts où une période d'induction est suivie par un seul phénomène exothermique⁴³. Ce profil cinétique a été montré comme étant caractéristique de la présence de cations anilinium comme espèces dominantes en solution qui sont plus difficilement oxydables⁴³. Ainsi, cette observation suggère que, dans le cas des particules de silice S90, l'aniline s'adsorbe fortement à la surface des particules. Pourtant, le profil cinétique obtenu en suivant le pH est le même quelle que soit la taille des particules de SiO₂. L'influence de l'ajout de particules de silice sur la vitesse de polymérisation de l'aniline a déjà été démontrée. La présence d'interfaces comme la silice est, en effet, connue pour accélérer la formation de PANI par catalyse hétérogène⁴⁴⁻⁴⁶. Or, à notre connaissance, c'est la première fois qu'un tel effet est observé à ce pH initial (3,5) et que cela influence autant le profil de température.

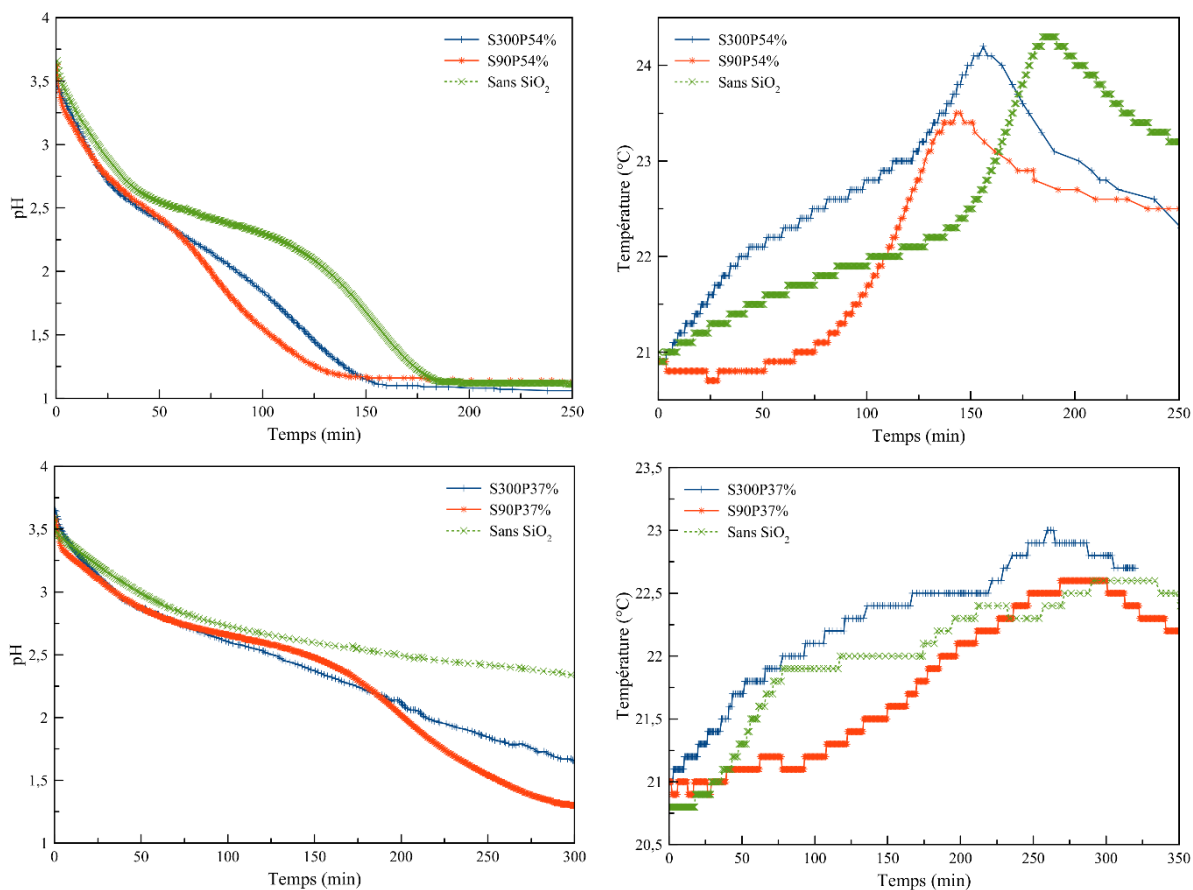


Figure 3-14 : Effet de la taille des particules de silice : cinétiques pH (gauche) et température (droite) lors de la polymérisation de l'aniline pour une fraction massique de 54 % (haut) ou 37 % (bas) en PANI en présence de silice S300 ou S90. $[APS]/[Ani] = 1,25$.

Nous avons ensuite réalisé des cinétiques en faisant varier la concentration en silice de 3 à 6 g.L⁻¹ pour une concentration constante en aniline de $3,7 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. Cela équivaut donc, pour les composites finaux, à une fraction massique de 54 et 37 % pour respectivement 3 et 6 g.L⁻¹ en particules. Des différences sont visibles pour les profils de température tandis que les profils de pH sont quasiment similaires (Figure 3-15). On constate une légère accélération de l'apparition du pic exothermique lorsque la concentration en particules augmente pour les S300. Ceci est cohérent avec l'augmentation de la surface de silice accélérant la polymérisation de l'aniline par catalyse hétérogène^{45,46}. Par contre, cet effet est beaucoup moins marqué pour les particules S90. L'influence de la concentration en particules étant négligeable pour les gammes de concentrations étudiées, pour la suite des manipulations, nous avons utilisé une concentration de 3 g.L⁻¹ en particules de silice pour ne pas avoir des problèmes d'agrégation.

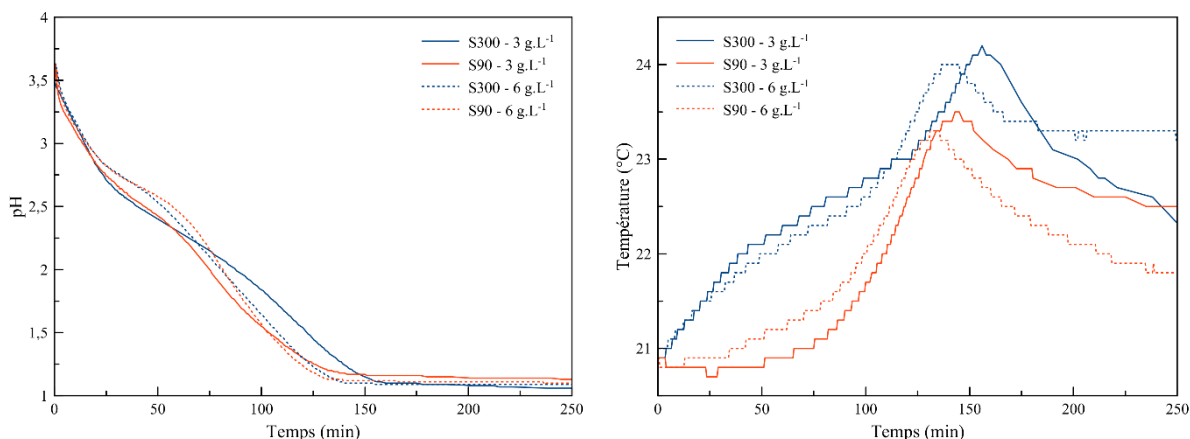


Figure 3-15 : Effet de la concentration en particules des silice : cinétiques pH (gauche) et température (droite) lors de la polymérisation de l'aniline pour une concentration constante en aniline de $3,7 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ (volume initial de 172,8 μ L) et $[APS]/[Ani] = 1,25$.

III.C. Caractérisations

Les poudres de composites obtenus en utilisant des particules de silice de 300 et 90 nm de diamètre, ainsi que de la PANI seule et des particules de silice seules, ont été analysées par spectroscopie infrarouge (Figure 3-16). Le spectre des particules de silice seules montre 4 bandes d'adsorption caractéristiques⁴⁷. Les spectres des composites Silice-PANI contiennent ces bandes de vibration caractéristiques de la silice mais aussi les bandes de vibration caractéristiques de la formation de la forme sel d'émeraude de la PANI. Effectivement, les bandes à 1570-1590 et 1480-1500 cm⁻¹ sont attribuées respectivement à la vibration d'élongation du cycle quinoïde (Q) et du cycle benzénique (B). La bande à 1300-1310 cm⁻¹ est due à la vibration d'élongation de la liaison C-N des amines aromatiques secondaires quand à la bande qui apparaît comme un épaulement à 1200-1220 cm⁻¹, elle peut être attribuée à l'élongation des liaisons C-NH⁺, cette dernière bande devenant caractéristique de la forme polaron du sel d'émeraude³⁴.

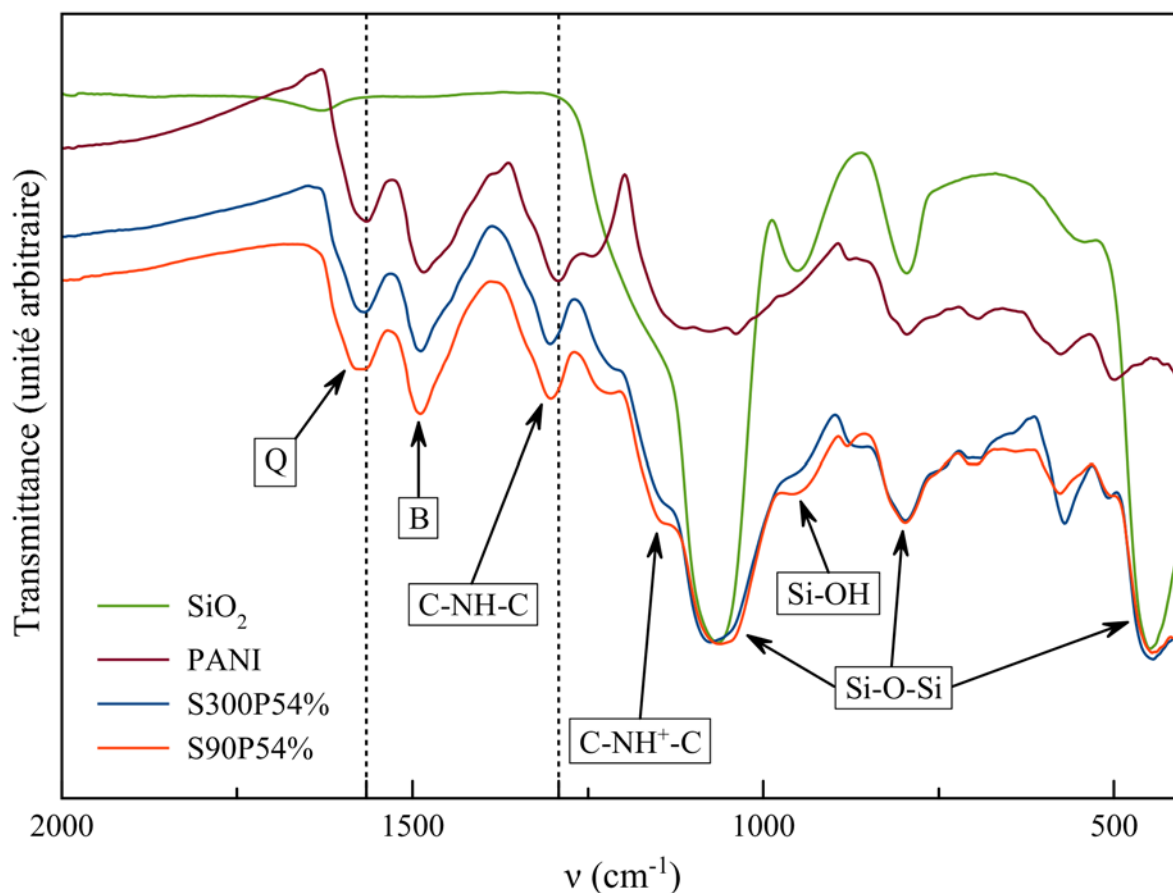


Figure 3-16 : Spectres IR des composites SiO₂-PANI obtenus avec des particules de silice de 300 nm (ligne bleue) ou 90 nm (ligne rouge) de diamètre pour 54 % en masse de PANI. Les spectres des particules de silice (ligne verte) et de la PANI seule (ligne violette) sont présentés comme référence.

De plus, dans les spectres des composites, la large bande intense qui est située entre 1000 et 1150 cm⁻¹ est principalement due aux liaisons siloxanes mais elle contient également un épaulement à 1150 cm⁻¹ qui peut être attribué à la vibration d'élongation de NH⁺= (dans le segment B-NH⁺=Q) dans la forme bipolaron du sel d'émeraude³⁴. D'autres bandes caractéristiques des liaisons C-H ou C=C aromatiques de la polyaniline sont visibles⁴⁸ à 860-880, 690-700 et 570-580 cm⁻¹. Finalement, comparées à celles de la PANI seule, les bandes à 1290 et 1562 cm⁻¹ pour les composites Silice-PANI montrent un déplacement vers des longueurs d'ondes plus élevées. Ceci est caractéristique des interactions Silice-PANI³⁴. De plus, ces déplacements sont légèrement plus grands quand des particules plus petites sont utilisées ($\Delta\nu = 12 \text{ cm}^{-1}$ pour les SiO₂ de diamètre $\phi_{\text{hydro}} = 90 \text{ nm}$ et $\Delta\nu = 10 \text{ cm}^{-1}$ pour les SiO₂ $\phi_{\text{hydro}} = 300 \text{ nm}$).

La proportion massique en polymère de quelques composites a également été vérifiée par ATG et les graphiques obtenus sont reportées sur la figure 3-17 ci-après. Pour des pourcentages massiques visés de 54 et 37 % pour respectivement S300P54% et S90P37%, les

quantités mesurées entre 120 et 800 °C sont très proches avec 57,3 et 37,4 %. Cela valide ainsi les synthèses effectuées mais également une polymérisation totale du monomère.

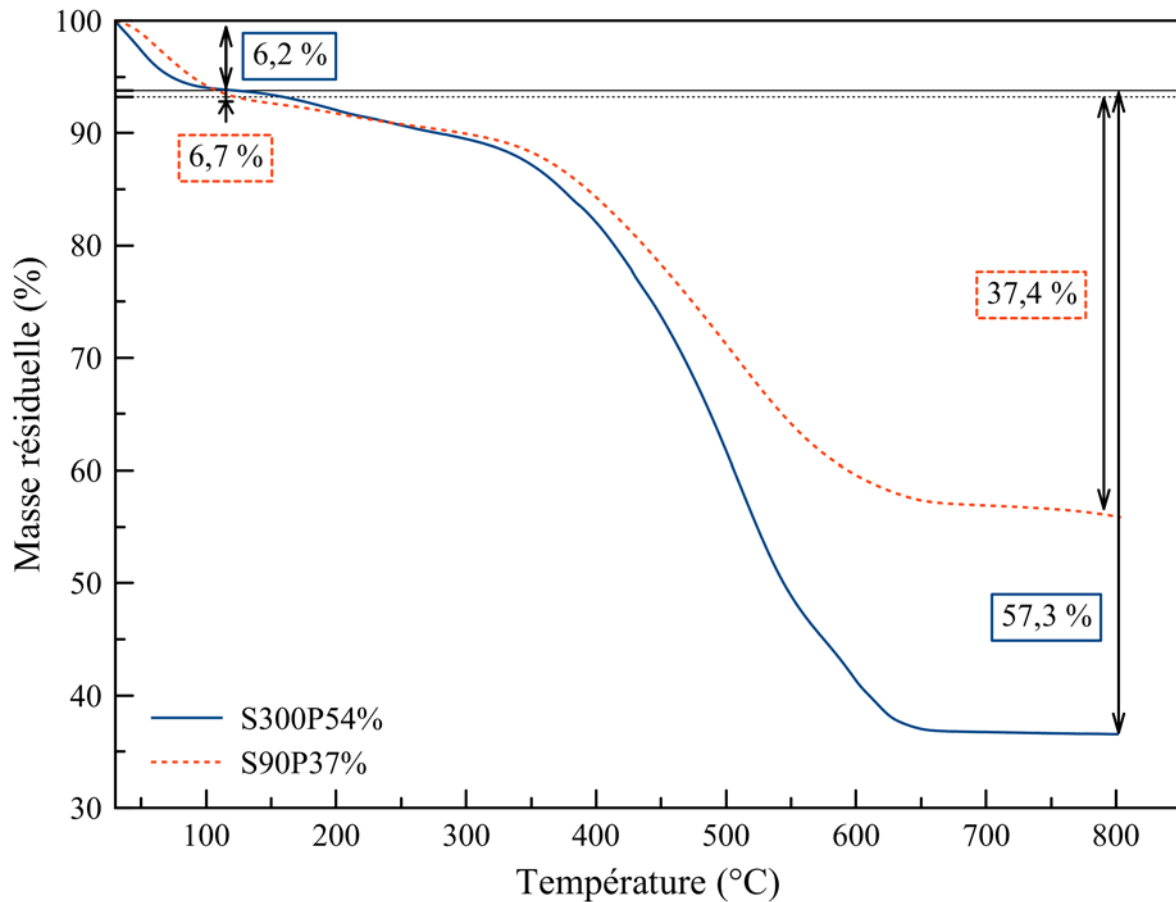


Figure 3-17 : Analyses thermogravimétriques de composites Silice-PANI : S300P54% (trait bleu) et S90P37% (tiret rouge). Rampe de montée en température : 10 °C/min sous Air.

III.D. Étude morphologique

Les images MEB les plus significatives des composites synthétisés sont regroupées sur la figure 3-18. Avec 54 % en masse de PANI, les images MEB A, B et F (Figure 3-18) montrent que les composites sont constitués d'un mélange de granules de PANI, de particules de PANI@SiO₂ et de particules de silice partiellement ou totalement non recouvertes. Dans ce cas, la fraction massique en PANI est peut-être trop grande pour conduire à la polymérisation de toute l'aniline en surface des particules de SiO₂ et il y a ainsi formation de granules de PANI. En effet, en utilisant l'équation de S.F. Lascelles et S.P. Armes⁴⁹, les épaisseurs théoriques de PANI estimées sont aux alentours de 60 nm pour des SiO₂ de $\phi_{\text{hydro}} = 300$ nm et aux alentours de 20 nm pour des SiO₂ de $\phi_{\text{hydro}} = 90$ nm ($\%m_{\text{PANI}} = 54$ %).

Toutefois, même en utilisant une quantité plus faible en PANI (37 %), des granules de PANI sont toujours observables avec les particules S300 (Figures 3-18-C et D). Dans ce second cas, l'épaisseur théorique est estimée à environ 35 nm. De plus, même en réalisant la synthèse à une température de 0 °C pour ralentir la cinétique, l'encapsulation n'est pas totale. La PANI est beaucoup plus agglomérée à 0 °C (Figures 3-18-A et C) qu'à température ambiante (Figures 3-18-B et D) mais forme toujours des granules, sauf peut-être pour une teneur de 54 % où la PANI polymérise sous forme de particules à 0 °C créant ainsi une ébauche de morphologie cœur@coquille avec les particules de silice S300 en surface des particules de PANI (Figures 3-18-A). De façon intéressante, en accord avec les observations déduites des profils cinétiques, les images MEB des composites obtenus à base de particules S90 présentent une morphologie particulière. Ils révèlent la formation de particules de type framboise (Figures 3-18-F, G et H). Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par d'autres auteurs dans des solutions très acides⁷. Durant la polymérisation de l'aniline, le pH descend rapidement et la surface des particules de silice devient vite chargée positivement. La formation de ces structures framboise a été attribuée à des interactions entre la surface chargée positivement (S⁺), des contre-anions halogénés X⁻ et la PANI positivement chargée (P⁺) selon un mécanisme S⁺X⁻P⁺ comme reporté pour la formation de mésophase de silicate M41S⁵⁰.

Des analyses de surface ont également été effectuées par XPS sur les composites obtenus avec une fraction massique de PANI de 37 %. Cette méthode d'analyse des premières couches atomiques de la surface va permettre de vérifier si la polyaniline n'est pas présente également à la surface des particules. Les spectres XPS de la figure 3-19 montrent, hormis la présence d'azote confirmant la présence de PANI, une quantité non-négligeable d'atomes de silicium confirmant le recouvrement partiel des particules de silice.

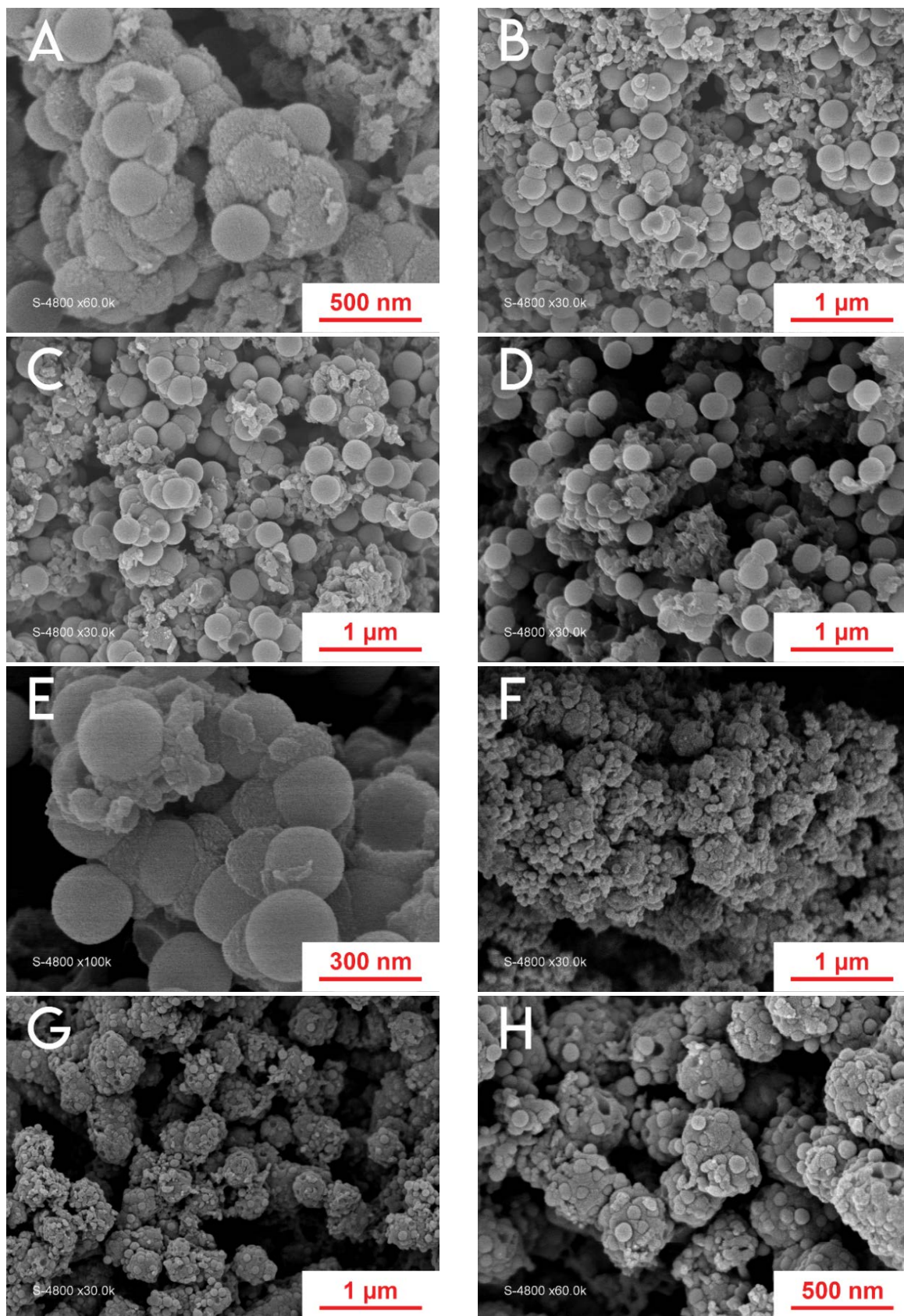


Figure 3-18 : Images MEB des composites silice-PANI pour le ratio $[APS]/[Ani] = 1,25$. A) S300P54%0, B) S300P54%, C) S300P37%0, D-E) S300P37%, F) S90P54%, G-H) S90P37%.

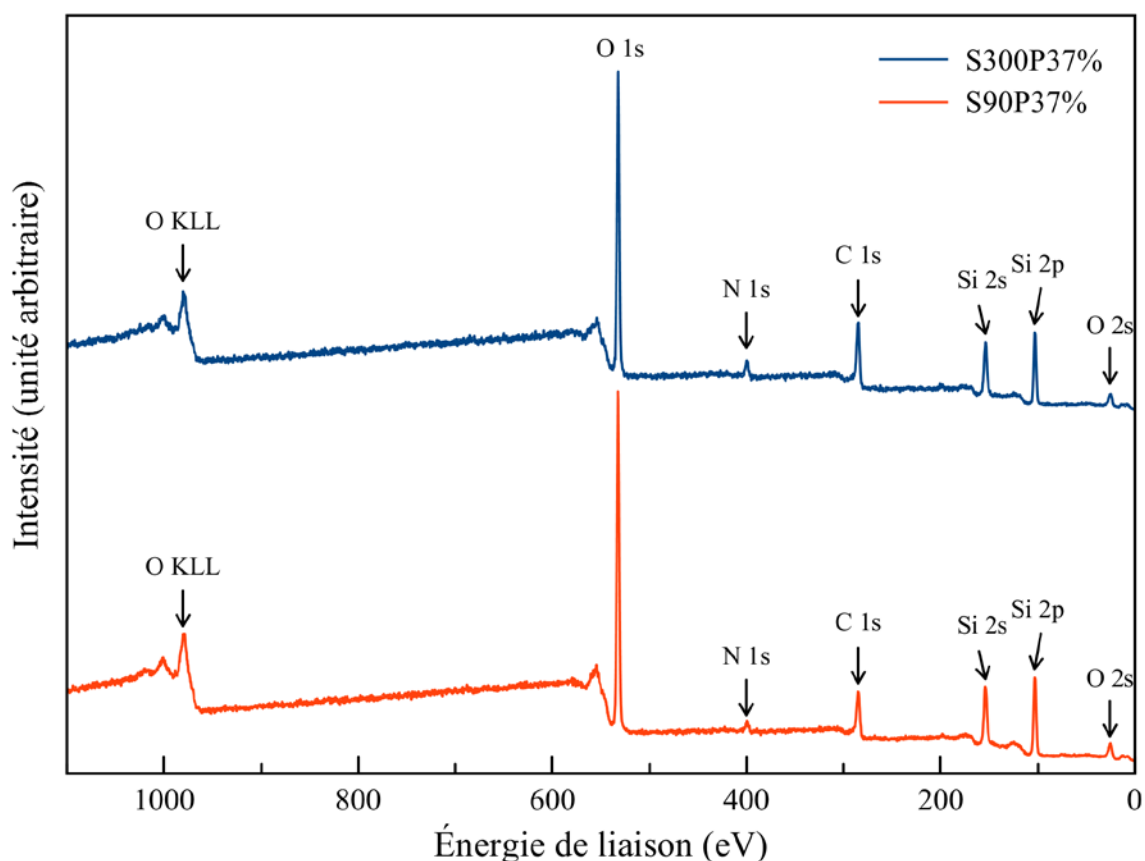


Figure 3-19 : Spectres XPS des composites silice-PANI avec une fraction massique de 37 % en PANI.

Pour les particules S300, le ratio d'atomes Si/N à la surface est égal à 4,26, une valeur proche de celle reportée pour le composite PANI/MCM-41⁴⁶. Ce ratio est plus élevé et est égal à 8,07 pour les particules S90 validant le fait que la surface est beaucoup plus riche en silice en lien direct avec la formation de composite de forme framboise (Tableau 3-5).

Tableau 3-5 : Pourcentages atomiques obtenus par XPS sur les silices S90 et les composites comportant 37 % en masse de PANI.

Échantillon	Concentration atomique (%)						Si/N
	C	N	O	Si	S	Cl	
S90	1,80	0,30	68,30	29,45	/	0,20	98,17
S300P37%	27,90	4,40	47,90	18,75	0,60	0,50	4,26
S90P37%	22,50	2,70	52,20	21,80	0,30	0,50	8,07

Finalement, nous avons diminué le pourcentage de PANI à 20 % massique. Les clichés MEB de chaque composite sont reportés sur la figure 3-20. Pour les deux tailles de composites, les particules de silice sont présentes en grand nombre et forme de gros agrégats. De plus, dans le cas de S300P20%, la PANI est peu visible avec une présence de celle-ci uniquement entre

les particules (Figure 3-20-A). Par contre, pour S90P20% (Figure 3-20-B), la PANI est toujours bien observable et les structures framboise sont déjà visibles.

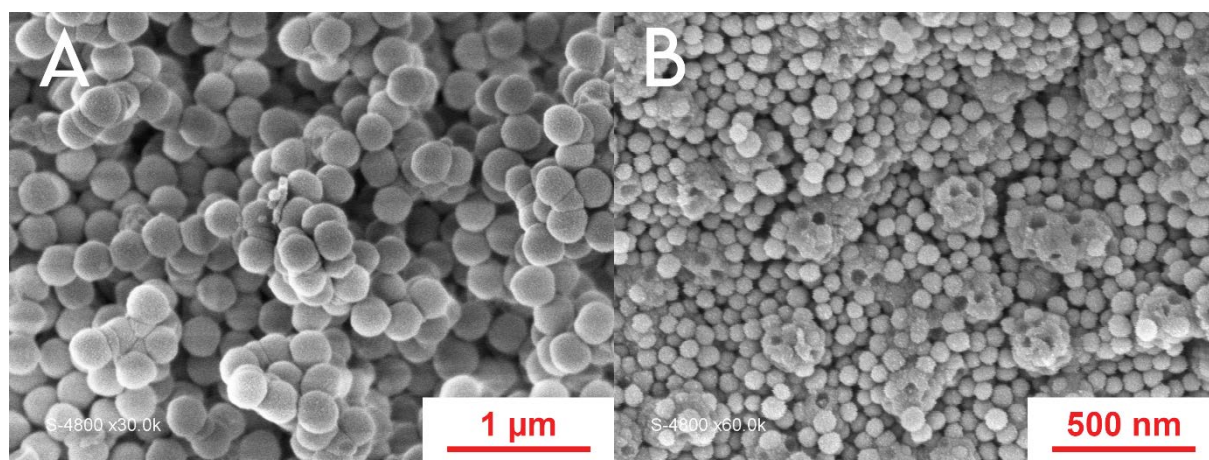


Figure 3-20 : Images MEB des composites S300P20% (A) et S90P20% (B).

Les analyses XPS (Tableau 3-6), quant à elles, ont donné un rapport Si/N de 21,5 et 14,1 pour respectivement S300P20% et S90P20% confirmant que la surface est très riche en silicium. Par conséquent, même en diminuant encore plus la concentration en aniline initiale lors de la polymérisation, l'aniline n'a aucune affinité avec les particules et ne s'assemble pas autour de celles-ci.

Tableau 3-6 : Pourcentages atomiques obtenus par XPS sur les composites comportant 20 % en masse de PANI.

Échantillon	Concentration atomique (%)						Si/N
	C	N	O	Si	S	Cl	
S300P20%	11,4	1,2	61,3	25,8	0,4	/	21,5
S90P20%	15,9	1,7	58,0	24,0	0,5	/	14,1

III.E. Comparaison avec la synthèse de J.Jang

Les synthèses de nos composites sont adaptées du protocole décrit par J. Jang¹⁰. Afin de conclure sur notre étude, nous avons décidé de suivre exactement leur procédure en utilisant les mêmes particules commerciales TM-40. La synthèse consiste dans la dispersion de 0,8 g de TM-40 dans 50 mL d'eau milli-Q puis l'ajout de 0,2 g d'aniline. Après diminution du pH à 3,0, la solution est agitée durant 1 heure. Une solution composée de 0,26 g d'APS dissous dans 2 mL d'eau est ensuite ajoutée dans la précédente solution. Sur la figure 3-21 sont représentés les

clichés MEB des composites ainsi réalisés mais les particules sont difficilement discernables. Cependant, ces composites sont stables en milieu aqueux donc nous avons pu mesurer leur taille par DLS.

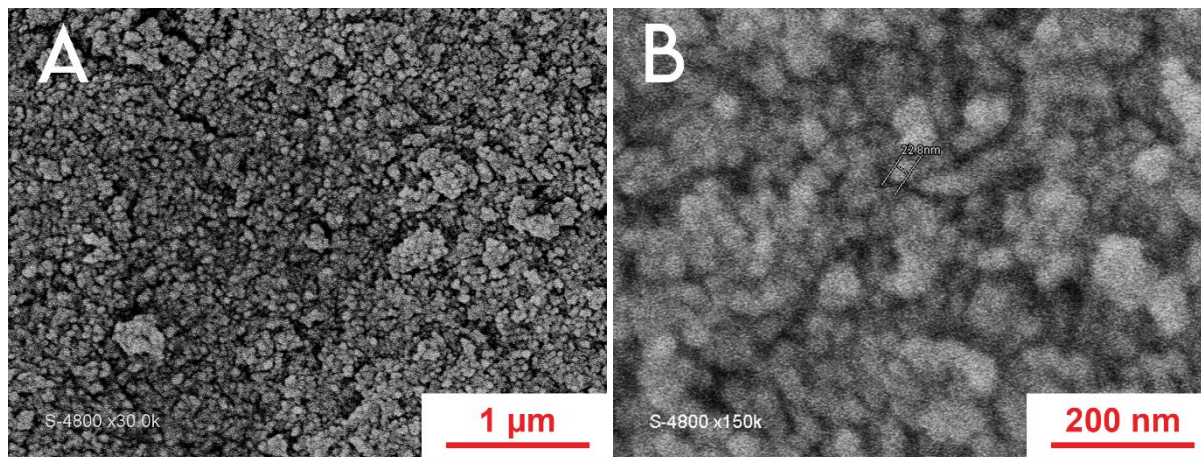


Figure 3-21 : Clichés MEB des composites synthétisés d'après le protocole de J. Jang¹⁰.

La figure 3-22 représente les diamètres hydrodynamiques mesurés par DLS des composites synthétisés avec les TM-40 après redispersion par ultrasons et dilution à une concentration de 1 g.L⁻¹. Seul un pic centré à 200 nm est visible en intensité (tout comme en nombre) ce qui signifie que nous sommes en présence d'agrégats car les particules TM-40 font 20 nm de diamètre. Pour confirmer cela, l'échantillon a été caractérisé par XPS et nous avons obtenu 5, 0,9, 66, et 28,2 % pour le carbone, l'azote, l'oxygène et le silicium, respectivement. La surface est donc très riche en silicium et le rapport Si/N très élevé, égal à 31,3, montre que très peu de polyaniline est présente. Par conséquent, nous sommes vraisemblablement en présence d'une morphologie framboise avec les particules de silice à la surface de particules de PANI.

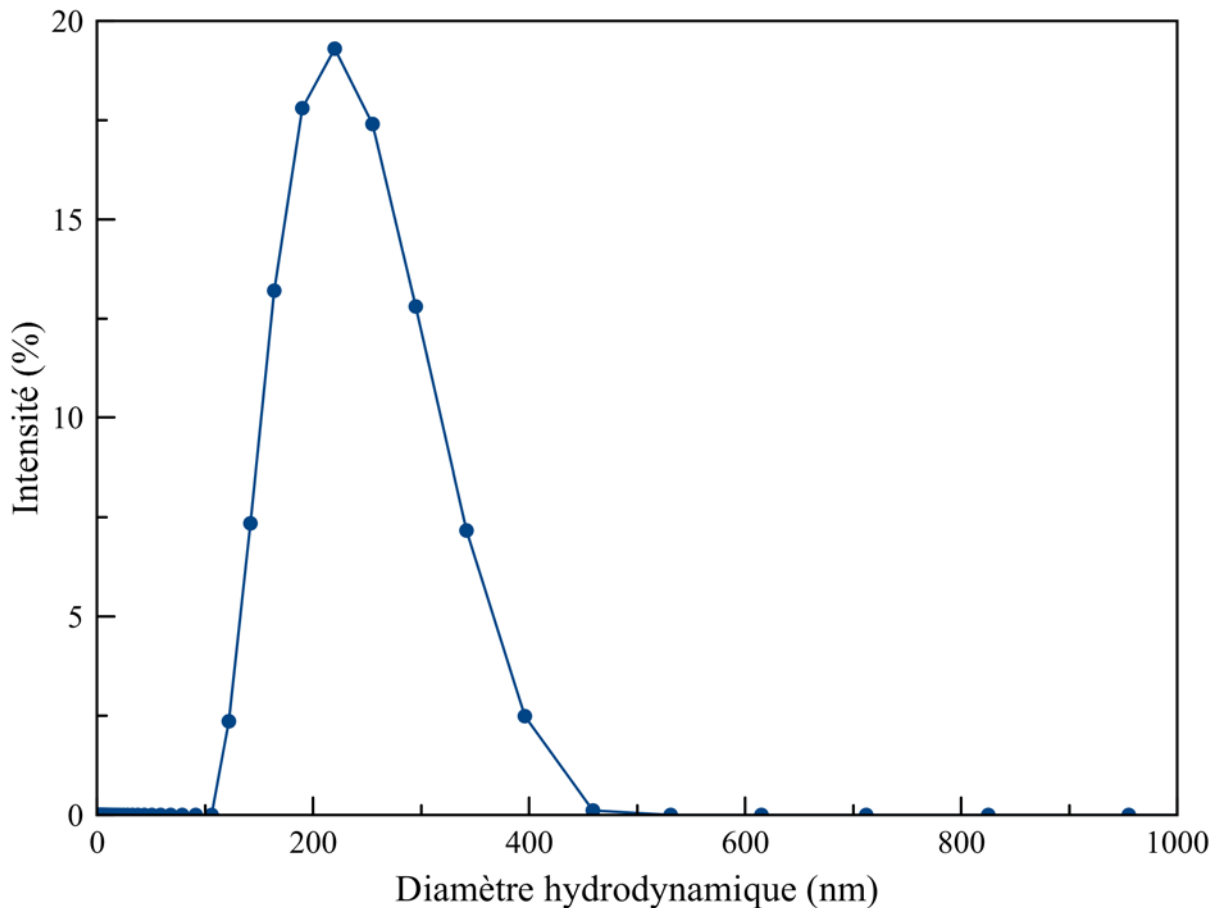


Figure 3-22 : Résultats des mesures de taille réalisées par diffusion dynamique de la lumière effectuée sur les composites synthétisés suivant le protocole de J. Jang¹⁰.

III.F. Mesure de conductivité par la méthode de van der Pauw

Les mesures de conductivité (Tableau 3-7) ont été réalisées sur des pastilles compressées à partir des composites en poudre. Un montage 4-pointes a été utilisé pour les mesures et les valeurs de conductivité sont déduites de la théorie van der Pauw^{51,52}. Des conductivités modérées sont observées pour tous les échantillons (10^{-2} à 10^{-5} S.cm⁻¹), même pour la PANI pure. Cela est en accord avec d'autres études et est dû au fait que la polymérisation a été effectuée sous des conditions moyennement acides³⁸. Ces conditions sont connues pour aboutir à la formation d'un mélange d'oligomères (très courtes chaînes) et de polymères (plus longues chaînes) de PANI^{34,43}. Les composites SiO₂-PANI ont une conductivité plus faible que la PANI pure qui, de plus, diminue avec la fraction massique en PANI dans les composites. Il est intéressant de constater que la conductivité augmente quand la taille des particules diminue dans le cas d'un pourcentage massique de PANI de 54%. Ceci peut principalement être expliqué par le fait que des pastilles plus compactes sont obtenues avec les particules plus petites¹¹. Par

contre, il est surprenant que ce ne soit pas le cas lorsque la fraction massique en PANI est de 37 %. Une explication pourrait venir de la différence de morphologie. Effectivement, la morphologie est très différente quand des particules de SiO₂ de $\phi_{\text{hydro}} = 90$ nm sont utilisées. Dans ce cas, la morphologie de type framboise, avec une surface enrichie en silice, peut empêcher la conduction de se faire entre les différentes particules de composite formées, diminuant par le fait même la conductivité.

Tableau 3-7 : Valeurs des conductivités calculées par la méthode van der Pauw sur des composites à base de particules S300 ou S90 et pour des fractions massiques de PANI de 37 et 54%.

Échantillon	ϕ_{hydro} SiO ₂ (nm)	PANI (%)	Conductivité (S.cm ⁻¹)
PANI	-	100	$6,1 \cdot 10^{-2}$
S300P54%	300	54	$1,6 \cdot 10^{-3}$
S90P54%	90	54	$9,3 \cdot 10^{-3}$
S300P37%	300	37	$4,8 \cdot 10^{-4}$
S90P37%	90	37	$2,5 \cdot 10^{-5}$

IV. Conclusion du Chapitre 3

L'objectif initial de ce chapitre était de synthétiser des particules de silice monodisperses de différentes tailles puis de les encapsuler de polyaniline. La première étape fut une réussite avec l'élaboration de particules de SiO₂ de tailles déterminées, homogènes et sphériques. En partant d'un mélange éthanol/eau/ammoniaque, la variation de la concentration d'ammoniaque permet, à quantité de matière égale en TEOS, d'obtenir une loi linéaire entre la taille finale des particules au bout de 24h et cette concentration¹. De plus, les différentes méthodes de caractérisation mises en œuvre ont confirmé l'existence d'une microporosité à la surface des particules (diamètre des pores < 2 nm).

Puis, l'objectif de la seconde partie était de préparer des composites cœur@coquilles composés d'un cœur de particules de silice et d'une couronne de PANI. Pour cela, nous avons suivi un protocole expérimental inspiré des travaux de J. Jang¹⁰. Nous avons utilisé un milieu réactionnel où le pH est à la fois inférieur au pKa de l'aniline mais aussi dans une région où les particules de silice sont non chargées. L'intérêt était de ne pas avoir de répulsion entre le cation anilinium et des particules chargées positivement à pH très acide (< 2). Les cinétiques de température ont montré que, pour les grosses particules, les profils ressemblent à ceux obtenus

sans silice avec un pH initial proche de la neutralité, alors qu'avec les petites particules ils sont comparables à ceux obtenus en milieu acide concentré. Par contre, les profils de pH sont les mêmes quelle que soit la taille des particules et sont en accord avec ceux obtenus à pH neutre. L'observation d'un seul pic exothermique lors de l'utilisation de petites particules suggère une forte adsorption d'aniline à la surface de celles-ci. Cela contraste avec les interactions électrostatiques attendues entre le cation anilinium et la surface des particules de silice. En effet, le pH diminue très rapidement et donc la surface des particules de silice devient très rapidement chargée positivement rendant toute interaction électrostatique impossible. Pour finir, les images MEB et les analyses XPS invalident la formation de particules de morphologie cœur@coquille. Dans le cas des petites particules de 90 nm, c'est une morphologie framboise qui est obtenue avec les particules de silice adsorbées sur la surface des particules de PANI. Pour les particules de 300 nm, c'est une morphologie indéfinie qui est obtenue avec un mélange de PANI et de particules de SiO₂. Dans tous les cas, de fortes interactions existent entre les particules de silice et la polyaniline, avec cependant des interactions plus élevées pour les S90 comme nous l'avons montré par analyses infrarouge. Finalement, bien qu'ayant utilisé le même protocole que J. Jang et ses collaborateurs avec les mêmes particules de silice commerciales TM-40, nous avons obtenu des composites de morphologie framboise similaires à ceux préparés par S.P. Armes⁷⁻⁹ de diamètre hydrodynamique de 200 nm.

Pour réussir à encapsuler les particules de silice, il faut donc utiliser un médiateur permettant de polymériser la PANI préférentiellement à leur surface. Pour cela, nous avons décidé de procéder à un greffage chimique de *N*-propylaniline afin de créer des sites où l'aniline pourra croître de manière covalente.

Bibliographie du Chapitre 3 :

1. Gehin, C. Synthèse et propriétés électrorhéologiques de matériaux composites silice/silicone. (Ph.D. thesis, Université de Franche-Comté, UFR des sciences et techniques, France, 2002).
2. Stöber, W. *et al.* Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J. Colloid Interface Sci.* **26**, 62–69 (1968).
3. Bogush, G. H. *et al.* Preparation of monodisperse silica particles: control of size and mass fraction. *J. Non-Cryst. Solids* **104**, 95–106 (1988).
4. Bogush, G. H. & Zukoski IV, C. F. Studies of the kinetics of the precipitation of uniform silica particles through the hydrolysis and condensation of silicon alkoxides. *J. Colloid Interface Sci.* **142**, 1–18 (1991).
5. van Blaaderen, A. & Kentgens, A. P. M. Particle morphology and chemical microstructure of colloidal silica spheres made from alkoxy silanes. *J. Non-Cryst. Solids* **149**, 161–178 (1992).
6. Armes, S. P. *et al.* Conducting polymer-colloidal silica composites. *Polymer* **32**, 2325–2330 (1991).
7. Gill, M. *et al.* Particle size distributions of polyaniline-silica colloidal composites. *Langmuir* **8**, 2178–2182 (1992).
8. Butterworth, M. D. *et al.* Zeta Potential Measurements on Conducting Polymer-Inorganic Oxide Nanocomposite Particles. *J. Colloid Interface Sci.* **174**, 510–517 (1995).
9. Stejskal, J. *et al.* Polyaniline dispersions. 6. Stabilization by colloidal silica particles. *Macromolecules* **29**, 6814–6819 (1996).
10. Jang, J. *et al.* Synthesis and characterization of monodisperse silica-polyaniline core-shell nanoparticles. *Chem. Commun.* **0**, 1622–1624 (2006).
11. Kim, M. *et al.* Controllable Synthesis of Highly Conductive Polyaniline Coated Silica Nanoparticles Using Self-Stabilized Dispersion Polymerization. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**, 4603–4609 (2012).
12. Chen, X. Y. *et al.* Synthesis of Hydrophilic Polymer-Grafted Ultrafine Inorganic Oxide Particles in Protic Media at Ambient Temperature via Atom Transfer Radical Polymerization: Use of an Electrostatically Adsorbed Polyelectrolytic Macroinitiator. *Langmuir* **20**, 587–595 (2004).
13. Li, S. *et al.* Understanding Stöber Silica's Pore Characteristics Measured by Gas Adsorption. *Langmuir* **31**, 824–832 (2015).

14. Beganskienė, A. *et al.* FTIR, TEM and NMR investigations of Stöber silica nanoparticles. *Mater. Sci. (Medžiagotyra)* **10**, 287–290 (2004).
15. Wang, X.-D. *et al.* Preparation of spherical silica particles by Stöber process with high concentration of tetra-ethyl-orthosilicate. *J. Colloid Interface Sci.* **341**, 23–29 (2010).
16. Iler, R. K. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica.* (John Wiley & Sons, New York, 1979).
17. Chen, Y. *et al.* Hollow/Rattle-Type Mesoporous Nanostructures by a Structural Difference-Based Selective Etching Strategy. *ACS Nano* **4**, 529–539 (2010).
18. Van Helden, A. K. *et al.* Preparation and characterization of spherical monodisperse silica dispersions in nonaqueous solvents. *J. Colloid Interface Sci.* **81**, 354–368 (1981).
19. Vrij, A. *et al.* Light scattering of colloidal dispersions in non-polar solvents at finite concentrations. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **76**, 19–35 (1983).
20. Szekeres, M. *et al.* Specific Surface Area of Stoeber Silica Determined by Various Experimental Methods. *Langmuir* **18**, 2678–2685 (2002).
21. Sing, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* **57**, 603–619 (1985).
22. Rouquerol, J. *et al.* Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure Appl. Chem.* **66**, 1739–1758 (1994).
23. Lecloux, A. J. *et al.* Study of the texture of monodisperse silica sphere samples in the nanometer size range. *Colloids Surf.* **19**, 359–374 (1986).
24. LaMer, V. K. & Dinegar, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4847–4854 (1950).
25. Tan, C. G. *et al.* Production of monodisperse colloidal silica spheres: Effect of temperature. *J. Colloid Interface Sci.* **118**, 290–293 (1987).
26. Matsoukas, T. & Gulari, E. Monomer-addition growth with a slow initiation step: A growth model for silica particles from alkoxides. *J. Colloid Interface Sci.* **132**, 13–21 (1989).
27. Bogush, G. H. & Zukoski IV, C. F. Uniform silica particle precipitation: An aggregative growth model. *J. Colloid Interface Sci.* **142**, 19–34 (1991).
28. Lee, K. *et al.* A closer look at an aggregation model of the Stöber process. *Colloids Surf., A* **144**, 115–125 (1998).
29. Van Blaaderen, A. *et al.* Monodisperse colloidal silica spheres from tetraalkoxysilanes: Particle formation and growth mechanism. *J. Colloid Interface Sci.* **154**, 481–501 (1992).

30. Huang, Y. & Pemberton, J. E. Synthesis of uniform, spherical sub-100 nm silica particles using a conceptual modification of the classic LaMer model. *Colloids Surf., A* **360**, 175–183 (2010).
31. Giesche, H. Synthesis of monodispersed silica powders I. Particle properties and reaction kinetics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **14**, 189–204 (1994).
32. Scales, P. J. *et al.* Electrokinetics of the silica-solution interface: a flat plate streaming potential study. *Langmuir* **8**, 965–974 (1992).
33. Sadasivan, S. *et al.* Preparation and characterization of ultrafine silica. *Colloids Surf., A* **132**, 45–52 (1998).
34. Ćirić-Marjanović, G. *et al.* Synthesis and Characterization of Self-Assembled Polyaniline Nanotubes/Silica Nanocomposites. *J. Phys. Chem. B* **113**, 7116–7127 (2009).
35. Sulimenko, T. *et al.* Conductivity of colloidal polyaniline dispersions. *Eur. Polym. J.* **37**, 219–226 (2001).
36. Ćirić-Marjanović, G. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. *Synth. Met.* **177**, 1–47 (2013).
37. Brown, H. C. *et al.* Chapter 14 - Dissociation Constants. in *Determination of Organic Structures by Physical Methods* (eds. Nachod, F. C. & Braude, E. A.) 567–662 (Academic Press, London, 1955).
38. Gospodinova, N. & Terlemezyan, L. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline. *Prog. Polym. Sci.* **23**, 1443–1484 (1998).
39. Fu, Y. & Elsenbaumer, R. L. Thermochemistry and Kinetics of Chemical Polymerization of Aniline Determined by Solution Calorimetry. *Chem. Mater.* **6**, 671–677 (1994).
40. Konyushenko, E. N. *et al.* Polyaniline nanotubes: conditions of formation. *Polym. Int.* **55**, 31–39 (2006).
41. Armes, S. P. & Miller, J. F. Optimum reaction conditions for the polymerization of aniline in aqueous solution by ammonium persulphate. *Synth. Met.* **22**, 385–393 (1988).
42. Stejskal, J. & Gilbert, G. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **74**, 857–867 (2002).
43. Stejskal, J. *et al.* Oxidation of Aniline: Polyaniline Granules, Nanotubes, and Oligoaniline Microspheres. *Macromolecules* **41**, 3530–3536 (2008).
44. Fedorova, S. & Stejskal, J. Surface and precipitation polymerization of aniline. *Langmuir* **18**, 5630–5632 (2002).
45. Stejskal, J. *et al.* Surface Polymerization of Aniline on Silica Gel. *Langmuir* **19**, 3013–3018 (2003).

46. Feng, X. *et al.* Synthesis of polyaniline/MCM-41 composite through surface polymerization of aniline. *J. Appl. Polym. Sci.* **101**, 2088–2094 (2006).
47. Yang, F. *et al.* Preparation of uniform silica/polypyrrole core/shell microspheres and polypyrrole hollow microspheres by the template of modified silica particles using different modified agents. *J. Colloid Interface Sci.* **301**, 470–478 (2006).
48. Güleriyüz, H. *et al.* Novel strategy to prepare polyaniline—Modified SiO₂/TiO₂ composite particles. *Synth. Met.* **181**, 104–109 (2013).
49. Lascelles, S. F. & Armes, S. P. Synthesis and characterization of micrometre-sized, polypyrrole-coated polystyrene latexes. *J. Mater. Chem.* **7**, 1339–1347 (1997).
50. Wang, G. *et al.* Controlled Synthesis of N-Doped Carbon Nanospheres with Tailored Mesopores through Self-Assembly of Colloidal Silica. *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 15191–15196 (2015).
51. van der Pauw, L. J. A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape. *Philips Res. Repts.* **13**, 1–9 (1958).
52. van der Pauw, L. J. A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae of Arbitrary Shape. *Philips Technical Review* **20**, 220–224 (1958).

Chapitre 4

Greffage chimique pour une encapsulation contrôlée

I. Introduction

Même en contrôlant les différents paramètres de synthèse, nous ne sommes parvenus qu'à obtenir une encapsulation partielle des particules de silice pour les diamètres de 300 nm. Pour celles de 90 nm de diamètre, une morphologie « framboise », avec les particules de silice adsorbées à la surface des particules de PANI, a été obtenue¹. La principale difficulté qui a mené à ces résultats est que l'aniline n'a pas d'affinité particulière pour les particules de silice. En milieu colloïdal, l'aniline peut donc polymériser soit en solution, soit à la surface des particules²⁻⁴.

Pour orienter la réaction de polymérisation de l'aniline à la surface des particules de silice, nous avons donc choisi de greffer, à la surface de celles-ci, des sites réactionnels sur lesquels l'aniline pourra croître de manière covalente et préférentielle. Cette modification chimique s'effectue par greffage d'organoalcoxysilane de formule générale $R_nSiOR'_{(4-n)}$ ($n = 1, 2, 3$) où OR' sont des groupements alcoxydes hydrolysables tandis que le groupement R est un groupement organique non hydrolysable permettant d'introduire de la fonctionnalité à la particule. Pour fonctionnaliser les particules de silice, nous avons choisi d'utiliser la méthode de post-greffage plutôt que la méthode de co-condensation entre des précurseurs tétraalcoxysilane et organoalcoxysilane. De cette manière, le diamètre des particules est déjà fixé, connu et contrôlable avant greffage. Parmi les organoalcoxysilanes déjà utilisés dans la littérature pour effectuer la polymérisation de l'aniline sur des particules de silice, nous pouvons citer ceux portant comme groupement R la propylamine^{5,6} ou la propylaniline^{7,8}. Les résultats expérimentaux obtenus dans ces différentes références ne permettent cependant pas de tirer de conclusion claire sur la présence de particules de type cœur@coquille. Des résultats plus probants ont été obtenus avec des particules micrométriques⁸⁻¹⁰ notamment par J.-M. Yeh et son équipe qui ont montré qu'en utilisant comme greffon la *N*-[3-(triméthoxysilyl)propyl]aniline (3TMSPA ou PAPTMO) sur des particules de silice de diamètre supérieur à 500 nm, l'épaisseur de la coquille de PANI pouvait être modifiée en changeant la quantité initiale d'aniline¹⁰. Cependant, ils ont réalisé une méthode de co-condensation pour fonctionnaliser les particules de silice en même temps qu'elles sont synthétisées tout en utilisant du Polyéthylène Glycol pour stabiliser l'ensemble. De plus, leurs composites finaux étaient très rugueux en surface et leur but était d'avoir des microsphères de PANI creuses après dissolution du cœur de silice. Plus récemment, D.E. Park⁸ a également polymérisé de la PANI sur des microparticules de silice en réalisant le greffage de 3TMSPA

après la synthèse des particules. Les épaisseurs de PANI sont de l'ordre de 50 nm, soit 10 % massique de PANI. Les clichés TEM ne montrent qu'une seule particule et les analyses de surface n'ont pas été effectuées pour vérifier l'encapsulation totale des particules. C'est dans ce contexte que nous allons nous placer avec comme but l'élaboration d'un protocole simple permettant l'encapsulation de particules de silice de différents diamètres avec de la PANI d'épaisseur contrôlable et prédictible.

Dans une première partie, nous allons présenter le greffage du 3TMSPA en surface des particules de silice de différentes tailles (90, 160 et 300 nm). Comme nous pourrons le voir par la suite, les quantités greffées sont très faibles, c'est pourquoi nous avons choisi de présenter principalement les caractérisations obtenues pour le greffage sur les plus petites particules ($\phi_{\text{hydro}} = 90$ nm). En effet, les particules S90 possèdent la surface spécifique la plus grande et par conséquent, contiennent la plus grande proportion de greffons ce qui simplifie les analyses. Dans la seconde partie, le protocole mis en œuvre pour préparer des coquilles de PANI à la surface des particules fonctionnalisées sera détaillé. Nous ferons varier plusieurs paramètres tels que la température ainsi que la concentration initiale en aniline pour optimiser l'encapsulation. Les premières caractérisations en imagerie seront réalisées sur les composites à base de particules dont le diamètre hydrodynamique est de 160 ou 300 nm pour des raisons de résolution d'image, pour ensuite être étendues au cas des particules de 90 nm de diamètre.

II. Greffage de la *N*-propylaniline à la surface des particules

II.A. Protocole

Nous avons choisi de réaliser la réaction de greffage dans le toluène sec à reflux en post-traitement de la synthèse des particules de silice (Figure 4-1). En effet, il a été démontré que la réaction en post-traitement permet de conserver le diamètre initiale des particules^{6,7,11} alors que les réactions se produisant en une seule étape (co-condensation) demandent beaucoup d'optimisations de paramètres^{10,12}. L'organosilane (3TMSPA) que nous avons choisi contient trois groupements éthoxy qui peuvent facilement s'hydrolyser et se condenser pour former des oligomères non greffés ou des multicouches à la surface de la silice. Afin de limiter ces réactions d'hydrolyse-condensation du précurseur organosilane sur lui-même et empêcher la formation d'oligomères¹³, nous avons utilisé du toluène sec comme solvant apolaire.

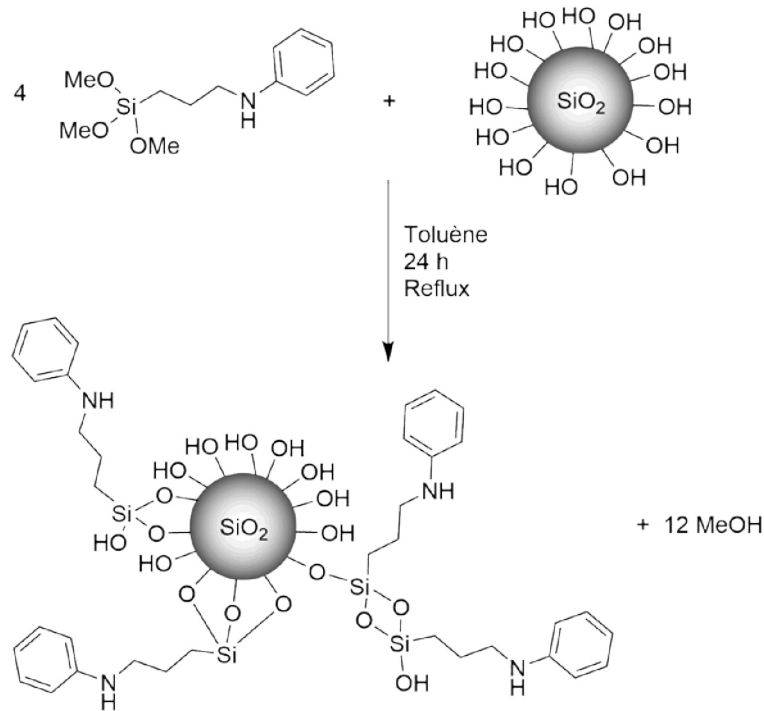


Figure 4-1 : Réaction de condensation du 3TMSPA à la surface des particules de silice dans le toluène à reflux durant 24h.

La concentration en nanoparticules a été fixée à $11,9 \text{ g.L}^{-1}$ et la quantité de matière de 3TMSPA à injecter a été fixée en ciblant un greffage d'environ 4 à 5 groupes/ nm^2 . En effet, il y a habituellement $4,9 \text{ OH/nm}^2$ en moyenne à la surface des silices obtenues par voie sol-gel¹⁴. L'équation (4-1) permet de connaître la quantité théorique en 3TMSPA ($n_{3\text{TMSPA}}$) à injecter par rapport au nombre de groupements par nm^2 (y) désiré, la masse initiale de particules de silice (m_{silice}) et la constante d'Avogadro (N_A). Puisque les micropores présents en surface des silices sont inférieurs à 5 nm, ils sont inaccessibles pour le 3TMSPA. Aussi, nous avons considéré la surface spécifique géométrique ($S_{\text{géo}}$).

$$n_{3\text{TMSPA}} (\text{mol}) = \frac{y \times S_{\text{géo}} \times m_{\text{silice}}}{N_A} \quad (4-1)$$

Dans le tableau 4-1 sont reportées les quantités de 3TMPSA théoriques et utilisées pour la modification de la surface des différentes populations de silice.

Tableau 4-1 : Quantités de réactifs pour msilice = 500 mg de particules de silice dans 42 mL de toluène et valeurs de surface spécifique des particules initiales.

Échantillon	$\varnothing\text{SiO}_2$ (nm)	$S_{\text{géo}}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$n_{3\text{TMSPA}}$ pour 5 grp/nm ² (mol)	$V_{3\text{TMSPA}}$ (μL)	$n_{3\text{TMSPA}}$ (mol)
S300T	300	10,0	$4,15 \cdot 10^{-5}$	8,7	$3,6 \cdot 10^{-5}$
S160T	160	18,8	$7,78 \cdot 10^{-5}$	16,2	$6,8 \cdot 10^{-5}$
S90T	90	33,3	$1,38 \cdot 10^{-4}$	37,0	$1,6 \cdot 10^{-4}$

La fonctionnalisation de la surface des particules de silice de 90 nm est opérée comme suit : 500 mg de SiO_2 sont introduits dans un ballon contenant 42 mL de toluène puis les silices sont redispersées sous ultrasons. La solution est ensuite placée sous agitation magnétique à 440 rpm et 37,0 μL de 3TMSPA ($1,6 \cdot 10^{-4}$ mol) sont injectés. Le mélange est chauffé au reflux durant 24 h sous atmosphère de diazote (Figure 4-1). À la fin de la synthèse, les particules sont centrifugées (à 16 000 rpm durant 10 minutes) et rincées 4 fois à l'éthanol puis à l'eau pour éliminer les produits de réactions indésirables. Finalement, les particules, notées S90T, sont séchées pendant 16 h à 80 °C puis stockées dans un pilulier en verre avant utilisation (en raison de pertes lors des centrifugations successives, la quantité finale de particules modifiées est de seulement 350 à 400 mg environ).

II.B. Caractérisations du greffage

Dans un premier temps, les caractérisations présentées sont celles réalisées sur les particules de silice de 90 nm de diamètre qui présentent la surface spécifique la plus élevée et donc un nombre de greffons plus important (à masse égale). Le spectre Infrarouge des particules greffées (Figure 4-2) a été comparé à celui obtenu avec les particules seules. Comme le montre la figure 4-2, nous n'avons pu observer aucune bande caractéristique du greffon avec un spectre IR pour les silices fonctionnalisées identique au spectre obtenu pour la silice.

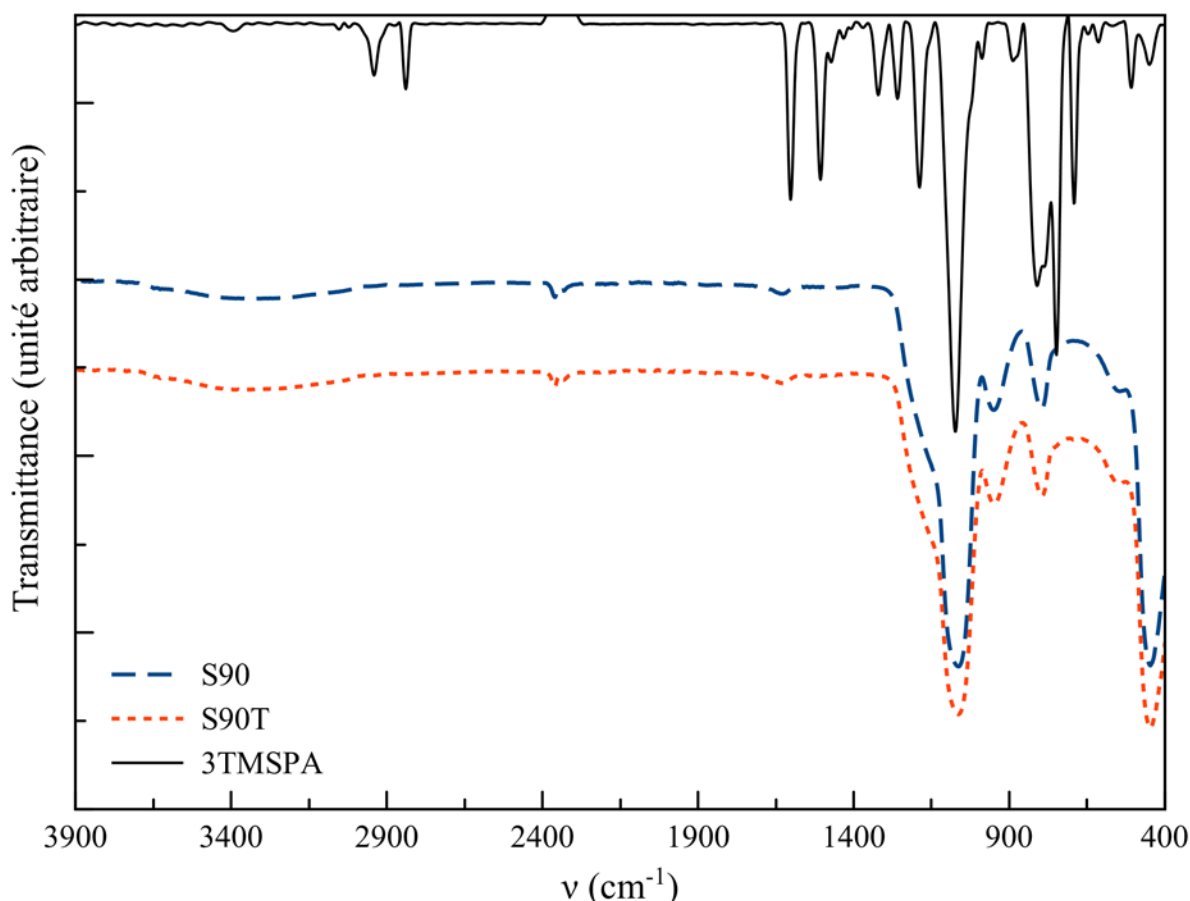


Figure 4-2 : Spectres infrarouges des particules de silice de 90 nm de diamètre non fonctionnalisées (S90 – tiret bleu) et fonctionnalisées (S90T – trait plein rouge).

Pour tenter de démontrer la présence de greffons, nous avons utilisé trois autres techniques : l'analyse élémentaire qui permet une quantification des atomes présents dans l'échantillon, l'ATG qui permet de mesurer la perte de masse en fonction de la température et la spectroscopie XPS qui analyse la surface de l'échantillon pour permettre d'accéder à la composition de cette surface. Ainsi, l'analyse élémentaire des silices S90T a mis en évidence la présence de carbone et d'azote après le greffage (Tableau 4-2) avec des pourcentages massiques très proches, 1,85 % pour le carbone et 1,52 % pour l'azote alors que ces deux éléments n'étaient qu'à l'état de traces dans la silice seule (S90). Par contre, les proportions mesurées ne correspondent pas aux proportions théoriques de la *N*-propylaniline avec un rapport massique C/N de 1,22 à la place des 7,7 attendus puisqu'il y a présence de 9 atomes de carbone pour 1 atome d'azote dans le greffon totalement condensé. Pour une synthèse similaire dans le toluène, M. Jafarzadeh et son équipe ont obtenu 4,2 % de carbone et 0,6 % d'azote pour de l'APTES sur de la silice, ce qui donne un rapport C/N de 7 loin du 2,6 de la propylamine¹¹.

La différence observée entre les pourcentages théoriques et expérimentaux ne peut être attribuée à la présence de toluène résiduel ou à une hydrolyse incomplète des groupements greffés. En effet, le toluène étant une molécule uniquement composée de carbone ($N_C = 7$) et d'hydrogène ($N_H = 8$), alors le rapport C/N serait d'autant plus grand s'il était présent dans l'échantillon. De même, la présence de groupements méthoxy non hydrolysés conduirait à des ratios C/N encore plus grands. La faible teneur en carbone obtenue est en accord avec les faibles quantités de 3TMSPA introduites lors de la synthèse puisque seul un pourcentage massique de 4,4 % en greffon est attendu.

Tableau 4-2 : Mesures des pourcentages massiques de carbone et d'azote par analyse élémentaire sur des particules de silice non fonctionnalisées et fonctionnalisées.

Échantillon	Pourcentage massique		C/N
	Carbone	Azote	
S90	< 0,05	< 0,05	/
S90T	1,85	1,52	1,22

Nous avons tout de même évalué la densité de greffage et le taux de greffage qui découlent des pourcentages massiques de carbone. La densité de greffage ($d_{\text{greffage}}^{\text{AE}}$) se calcule à partir de l'équation de Berendsen (4-2) suivante^{13,15,16} :

$$d_{\text{greffage}}^{\text{AE}} (\mu\text{mol. m}^{-2}) = \frac{\Delta C \times 10^6}{[100 \times M_C \times N_C - \Delta C(M'_{3\text{TMSPA}} - 1)] \times S} \quad (4-2)$$

Avec ΔC la différence de pourcentage massique en carbone entre l'échantillon et la silice non modifiée (%), M_C la masse molaire du carbone (12 g.mol^{-1}), N_C le nombre de carbone dans le greffon, S la surface spécifique des particules ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) et $M'_{3\text{TMSPA}}$ la masse molaire du silane greffé à la particule (195 g.mol^{-1} correspondant à $\text{PhNH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OH})\text{O}$). N_C et $M'_{3\text{TMSPA}}$ sont donc fonction du nombre de liaisons formées (1, 2 ou 3) entre le silane possédant 3 groupements méthoxy et la surface des particules de silice. Nous avons fait l'approximation que tous les groupements méthoxy de l'organosilane sont hydrolysés soit au cours de la synthèse soit lors de l'étape de rinçage à l'eau. De cette manière, le nombre de carbone dans le silane greffé est de 9. Concernant $M'_{3\text{TMSPA}}$, nous avons émis l'hypothèse que le greffon forme 2 liaisons en moyenne avec la silice (unités T^2). On peut donc en déduire le taux de greffage (γ_{greffage}) avec l'équation (4-3)¹⁶.

$$\gamma_{\text{greffage}}^{\text{AE}} (\%) = \frac{d_{\text{greffage}}^{\text{AE}} \times 100}{[\text{3TMSPA}]_{\text{initiale}}} \quad (4-3)$$

Où $[\text{3TMSPA}]_{\text{initiale}}$ est la concentration en silane introduite en début de synthèse qui se calcule comme suit¹⁶ :

$$[\text{3TMSPA}]_{\text{initiale}} (\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}) = \frac{m_{\text{3TMSPA}} \times 10^6}{m_{\text{silice}} \times M_{\text{3TMSPA}} \times S} \quad (4-4)$$

Avec m_{silice} la masse de silice introduite lors du greffage (500 mg), m_{3TMSPA} la masse de silane introduite ($\rho_{\text{3TMSPA}} = 1,07 \text{ mg} \cdot \mu\text{L}^{-1}$), S la même surface spécifique que pour l'équation (4-2) en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et M_{3TMSPA} la masse molaire du 3TMSPA ($255,39 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Les surfaces spécifiques des équations (4-2) et (4-4) se simplifient dans l'équation (4-3). En réalisant les différents calculs, la densité de greffage est de $2,63 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ pour un taux de greffage de 57,3 %. Pour valider ces résultats, nous avons caractérisé les échantillons S90 et S90T par ATG (Figure 4-3).

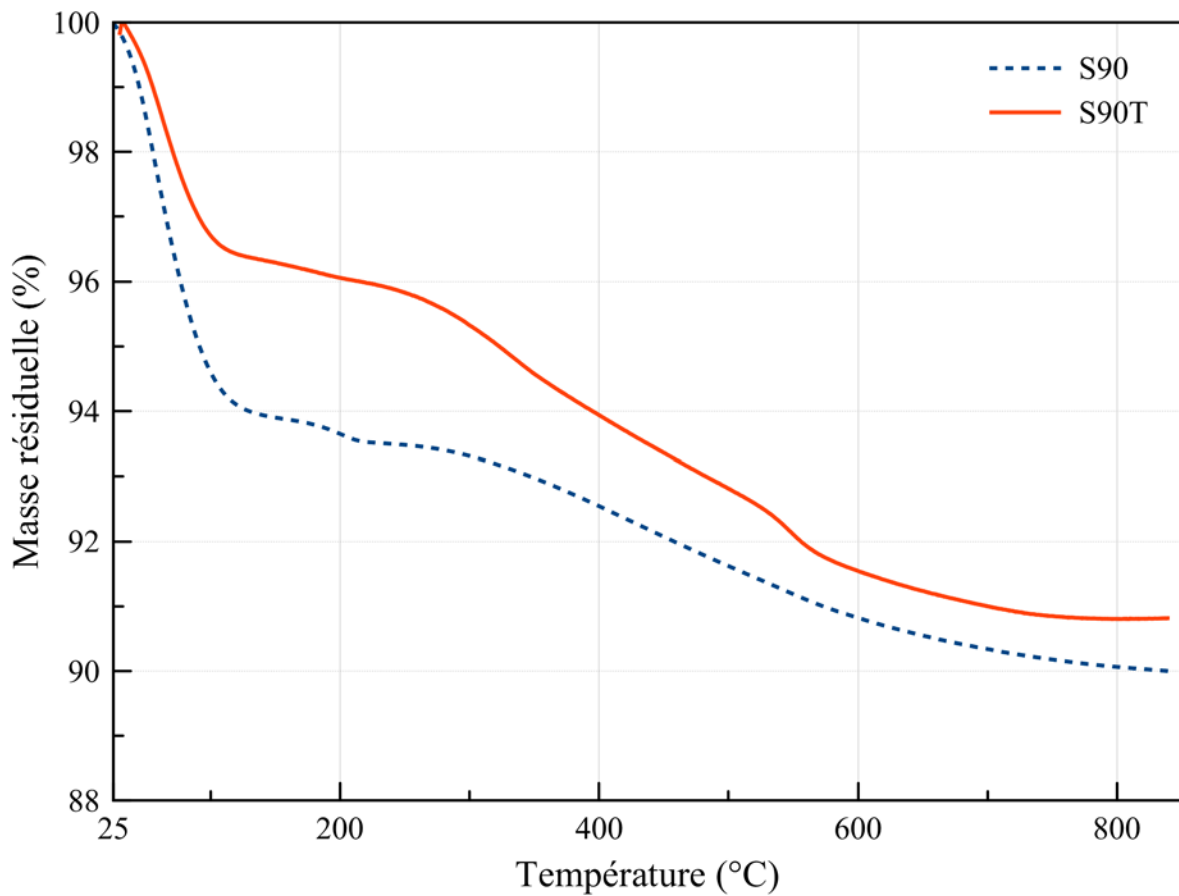


Figure 4-3 : Analyses thermogravimétriques des particules de silice de 90 nm de diamètre avant (S90 – tiret bleu) et après (S90T – trait rouge) greffage en surface de *N*-propylaniline. Rampe de montée en température : $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ sous Air.

En reconsidérant cette fois ci toutes les espèces introduites durant la synthèse et si la réaction est totale, on devrait obtenir 5,9 % en perte de masse pour la *N*-propylaniline dans l'échantillon S90T. Ce pourcentage étant obtenu d'après la quantité de matière en 3TMSPA introduite initialement et la masse molaire du greffon à la surface des particules, à savoir $195 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\text{PhNH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OH})\text{O}$).

Les échantillons de silices greffées présentent plusieurs pertes de masse (Figure 4-3) : la première entre 25 et 120 °C correspond à l'élimination de l'eau physisorbée et la seconde de 120 à 800 °C correspond à la déshydroxylation des groupements OH de surface (intervenant de 120 à 350 °C) ainsi qu'à la décomposition de *N*-propylaniline (seule espèce carbonée en présence). Cependant, n'ayant aucune information sur la température de décomposition, nous allons prendre en compte la perte de masse entre 120 et 800 °C. La masse résiduelle des S90T est de 91,0 % contre 90,1 % pour les silices S90 non greffées. Comme précédemment avec les résultats d'analyse élémentaire, nous pouvons calculer une densité et un taux de greffage à partir des mesures ATG. La seule différence est que la densité de greffage ($d_{\text{greffage}}^{\text{ATG}}$) se calcule dans ce cas d'après l'équation (4-5) suivante¹⁶ :

$$d_{\text{greffage}}^{\text{ATG}} (\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}) = \frac{\left(\frac{\%m_{120-800}}{100} - \%m_{120-800}\right) \times 100 - \%m_{\text{silice}}}{M'_{3\text{TMSPA}} \times S \times 100} \times 10^6 \quad (4-5)$$

Où $\%m_{120-800}$ est le pourcentage de perte de masse entre 120 et 800°C et $\%m_{\text{silice}}$ est le pourcentage de perte de masse pour la silice non modifiée dans la même gamme de température. Ainsi, nous obtenons pour S90T, $\%m_{120-800} = 5,63 \%$ et $\%m_{\text{silice}} = 4,04 \%$ donnant un taux de greffage de $\gamma_{\text{greffage}}^{\text{ATG}} = 31,9 \%$ pour une densité de $1,47 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$. Ce taux est plus faible que celui calculé précédemment à partir des résultats d'analyse élémentaire ($2,63 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$). Il n'est pas étonnant d'obtenir un taux plus faible en ATG qu'en AE mais la différence entre les deux valeurs est habituellement de quelques pourcents. Pour comparaison, F. Pardal¹⁶ avait ainsi obtenu pour le greffage méthacrylate de 3-(triméthoxysilyl)propyle (TMSPMA) sur de la silice dans le toluène un taux de greffage de 6,0 % en AE et 3,9 % en ATG pour une densité de greffage de $1,37 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ et $0,90 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ respectivement. Les densités de greffage obtenues avec notre protocole sont donc très proches de celles de F. Pardal mais les différences entre les taux de greffage sont très importantes. Sachant que la concentration initiale de 3TMSPA introduite était de $4,59 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$, on peut dire que plus d'un tiers doit être greffé en surface (Tableau 4-3). Nos résultats sont concordants avec ceux de C. Bartholome qui avait greffé à la

surface de particules de silice de l'(acryloxypropyl)-triméthoxysilane (APTMS)¹⁷. Pour une concentration initiale de $4 \mu\text{mol.m}^{-2}$, il avait obtenu un taux de greffage de 40 % pour une densité d'environ $1,2 \mu\text{mol.m}^{-2}$.

Déduit des densités de greffage, la quantité de greffon en surface est donc de 1,58 et 0,88 fonctions/nm² selon l'AE et l'ATG respectivement. Le protocole visait un greffage de 4 à 5 fonctions/nm², néanmoins il est connu que l'encombrement stérique empêche d'atteindre ces valeurs. Effectivement, il a été démontré qu'à cause de la taille d'un groupement propyle, le nombre maximum¹⁸⁻²⁰ de fonctions/nm² greffées n'était que de 3,5. Ainsi le groupement *N*-propylaniline étant encore plus encombrant que le groupement propyle, on ne peut avoir dans une monocouche plus de 3,5 groupements/nm².

Tableau 4-3 : Récapitulatif des densités et taux de greffage d'après les résultats d'AE et ATG.

Échantillon	AE		ATG	
	d_{greffage} ($\mu\text{mol.m}^{-2}$)	γ_{greffage} (%)	d_{greffage} ($\mu\text{mol.m}^{-2}$)	γ_{greffage} (%)
S90T (3TMSPA)	2,63	57,1	1,47	31,9
F. Pardal (TMSPMA)	1,37	6,0	0,90	3,9

Pour confirmer la présence du greffon à la surface, nous avons utilisé la spectroscopie XPS et reporté dans le tableau 4-4 les valeurs obtenues de pourcentages atomiques. Les 1,8 % de carbone obtenus pour les particules avant greffage peuvent être dus à une pollution atmosphérique très présente en XPS et les 0,3 % d'azote sont négligeables parce que comprises dans la limite de détection de l'appareil. Après greffage, la composition chimique de la surface varie avec une légère diminution du pourcentage atomique en silicium et une augmentation du pourcentage atomique en carbone et, dans une moindre mesure, de celui en azote. Ceci tend à démontrer que la surface des particules de silice a bien été fonctionnalisée en surface par des groupements *N*-propylaniline. De plus, le rapport C/N est de 10,4, très proche du rapport atomique théorique de 9.

Tableau 4-4 : Pourcentages atomiques sur les particules de silice de 90 nm de diamètre avant et après greffage chimique (valeurs obtenues par XPS)

Échantillon	Pourcentages atomiques ($\pm 0,3 \%$)					
	C	N	O	Si	S	Cl
S90	1,8	0,3	68,3	29,5	/	0,2
S90T	5,2	0,5	65,7	28,6	/	/

Pour terminer, les particules S90T ont été caractérisées par RMN en phase solide du ^{29}Si et ^{13}C . Le spectre RMN ^{29}Si , sur la figure 4-4, a été obtenu en mode polarisation croisée pour augmenter le signal des groupements peu présents. Du fait du transfert de polarisation des protons vers les atomes de silicium, il est impossible d'avoir une analyse quantitative et le pic relatif au Q^3 ressort énormément. Ce mode quantitatif devrait permettre de voir l'apparition de pics, nommés T^n , caractéristiques du greffage. Cependant, aucun de ces pics, qui sont normalement présents entre -40 et -60 ppm n'est visible.

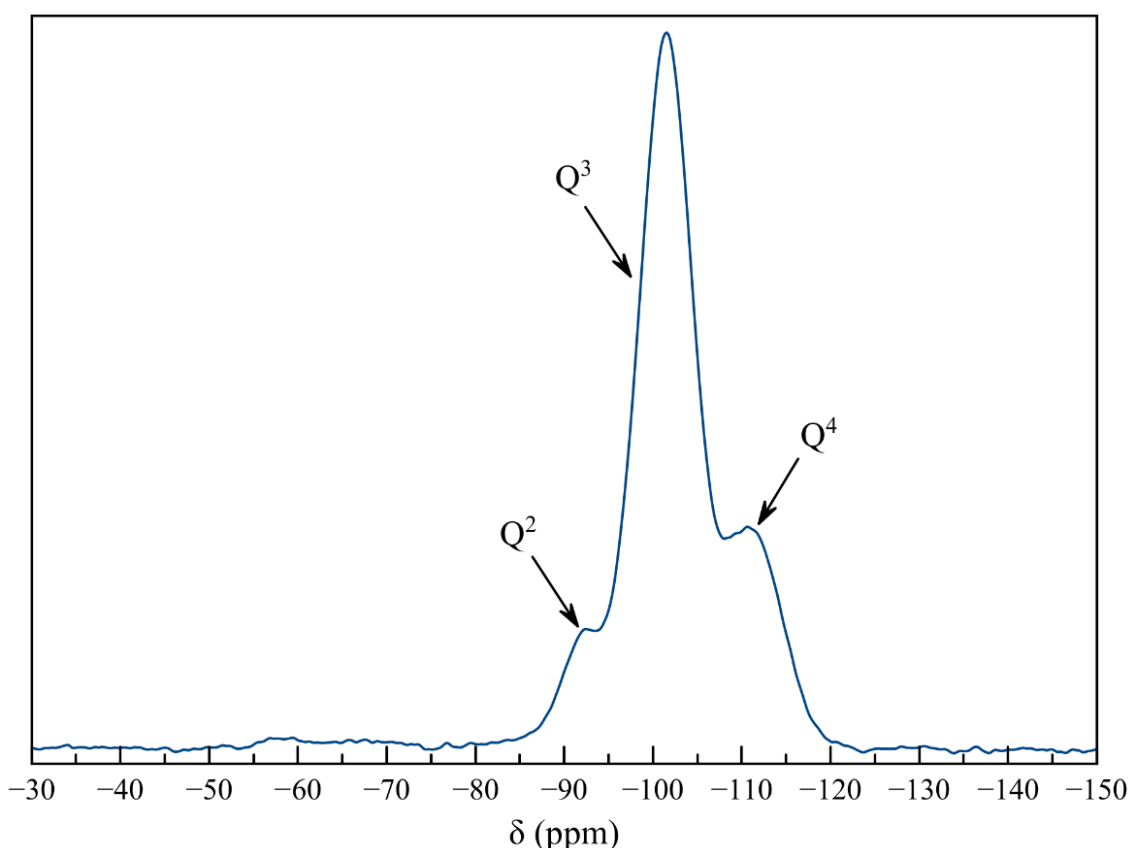


Figure 4-4 : Spectre ^{29}Si -RMN solide des particules S90T en mode polarisation croisée.

Le spectre ^{13}C -RMN en phase solide des S90T (Figure 4-5-gauche) a également été réalisé en mode polarisation croisée pour transférer la polarisation des protons aux atomes de carbone très peu présents. Le spectre ^{13}C -RMN en phase liquide du précurseur 3TMSPA a également été réalisé et est montré sur la figure 4-5. Ce dernier présente tous les pics relatifs aux carbones du précurseur avec à 117,2 ; 129,2 ; 112,7 et 148,4 ppm les pics qui correspondent aux carbones benzéniques "a" en para, "b" en méta, "c" en ortho de la propylamine et "d" en position α de l'azote. Les pics à 46,4 ; 22,6 et 6,6 ppm correspondent aux carbones "e", "f" et "g" de la chaîne carbonée lié à l'azote, tandis que les 3 carbones des groupements méthoxy "h"

se situent à 50,6 ppm. Néanmoins, dans le spectre ^{13}C -RMN des particules S90T, seul le pic à 129,5 ppm qui peut faire référence au 3TMSPA avec les carbones benzéniques "b" est réellement visible.

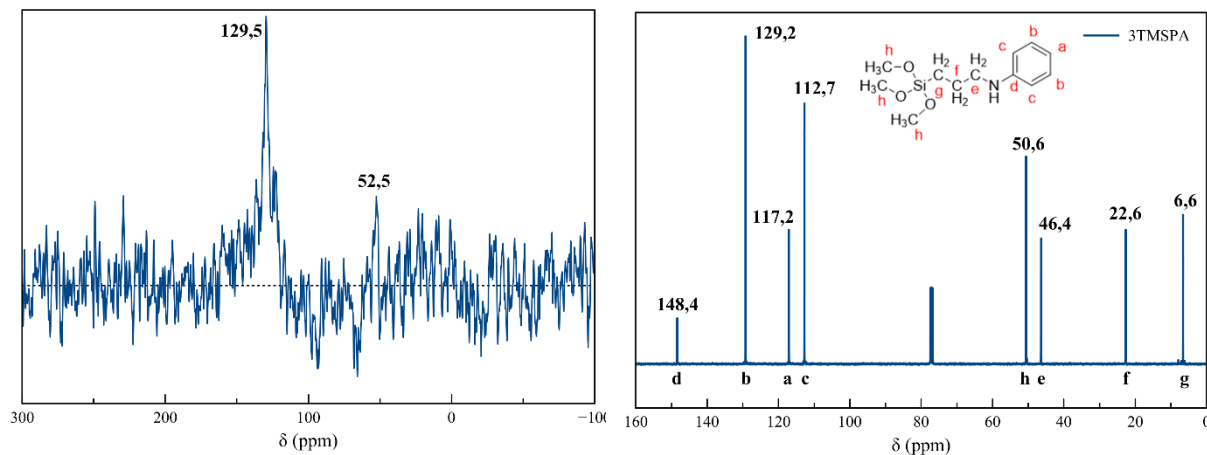


Figure 4-5 : À gauche : spectre ^{13}C -RMN en phase solide des particules S90T. À droite : le spectre ^{13}C -RMN liquide du 3TMSPA. Mode polarisation croisée avec rotation à l'angle magique.

Les densités de greffage sont relativement bonnes, en accord avec ceux de la littérature. Cependant, les analyses spectroscopiques n'ont pas permis d'observer la présence du greffon car les particules que nous avons synthétisées possèdent une surface spécifique faible. Comme nous le verrons par la suite, l'encapsulation par la PANI est également possible ce qui montre que la surface a bien été modifiée. Nous avons donc analysé les propriétés et la structure des particules modifiées pour vérifier si des modifications allant dans le sens d'un greffage ont lieu.

II.C. Propriétés des particules modifiées

Les valeurs de surface spécifique déterminées par la méthode B.E.T. (Tableau 4-5) montrent une diminution d'environ $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ de la surface après le greffage pour atteindre seulement $57,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Le calcul t-plot quant à lui donne une valeur quasiment égale à la surface spécifique B.E.T. avec $57,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Or, le t-plot est un graphique de comparaison entre un échantillon et une référence totalement non poreuse. Si les résultats entre le t-plot et la mesure de surface spécifique sont identiques, c'est que la surface de l'échantillon est identique à la surface d'un matériau ne présentant aucune porosité. Par conséquent, ce n'est pas juste une partie mais la totalité des pores qui a été colmatée. Cependant, nous ne pouvons pas savoir si cela est dû à une condensation d'hydroxyles vicinaux propres à la surface de silice ou au greffage de 3TMSPA. De plus, la mesure de masse volumique des particules modifiées a donné

une moyenne de $2,086 \pm 0,002 \text{ g.cm}^{-3}$. Cette augmentation de masse volumique ($1,986 \pm 0,002 \text{ g.cm}^{-3}$ avant greffage) confirme le résultat précédent. Lors du colmatage des pores, les particules deviennent plus denses et donc la masse volumique augmente et la surface spécifique diminue.

Le coefficient C obtenu par calcul B.E.T. a, quant à lui, grandement chuté, passant de 209 à 82. Cela signifie que la surface est devenue beaucoup plus hydrophobe. Les hydroxyles de surface sont de nature très hydrophile et échangent des protons avec d'autres espèces aqueuses contrairement aux espèces à squelette carboné qui sont hydrophobes. Ces valeurs sont donc une nouvelle confirmation que la surface des particules est riche en composés organiques.

Tableau 4-5 : Surfaces spécifiques mesurées par BET sur les particules de silice de 90 nm de diamètre avant et après modification ainsi que surface mesurée par le calcul t-plot.

Échantillon	Coefficients C (± 1)	$S_{B.E.T.}$ ($\pm 0,1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$)	S_t ($\pm 0,1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$)
S90	209	67,4	46,2
S90T	82	57,0	57,4

Pour finir, la présence de greffons a été réellement confirmée, quelle que soit la taille des particules, par mesures du potentiel zêta. La figure 4-6 représente la variation du potentiel zêta en fonction du pH pour les trois populations de particules greffées et les résultats sont comparés à ceux obtenus avec les particules non fonctionnalisées. Seule la population S300 est représentée pour les particules non modifiées puisque les mesures avec les particules S160 et S90 sont proches. Nous pouvons constater que toutes les populations décrivent la même tendance après greffage. Pour les $\text{pH} < 6,0$, le potentiel zêta des particules après greffage a fortement augmenté pour devenir positif ($\xi \approx 57,0 \text{ mV}$ à $\text{pH} = 3,0$) tandis que le point isoélectrique se situe maintenant aux alentours de $\text{pH} = 5,5 \pm 0,3$. Ensuite, à des $\text{pH} > 5,5$, le potentiel zêta est négatif rejoignant des valeurs proches de S300 pour des $\text{pH} > 7,0$. Il est à noter que la valeur du point isoélectrique est en accord avec le pK_a de 5,02 de la *N*-propylaniline²¹. Les dérivés de l'aniline, tout comme l'aniline elle-même, sont protonés pour les $\text{pH} < \text{pK}_a$ et neutres pour les $\text{pH} > \text{pK}_a$. Cela explique pourquoi à des $\text{pH} > 5,5$, le potentiel zêta est guidé uniquement par la silice. Ces données prouvent que l'élévation du p.i.e. est bien due à la *N*-propylaniline et comme toutes les populations de silice réagissent de la même manière, la *N*-propylaniline est bien à la surface de toutes les populations. De plus, puisqu'à pH basique le potentiel zêta suit la tendance des particules de silice, cela veut dire qu'il reste également des silanols en surface. Pour résumer, à des $\text{pH} < 5,5$ les particules ont un potentiel zêta positif

guidé par la *N*-propylaniline et pour les pH supérieurs, un potentiel zêta négatif guidé par les groupements silanols restants.

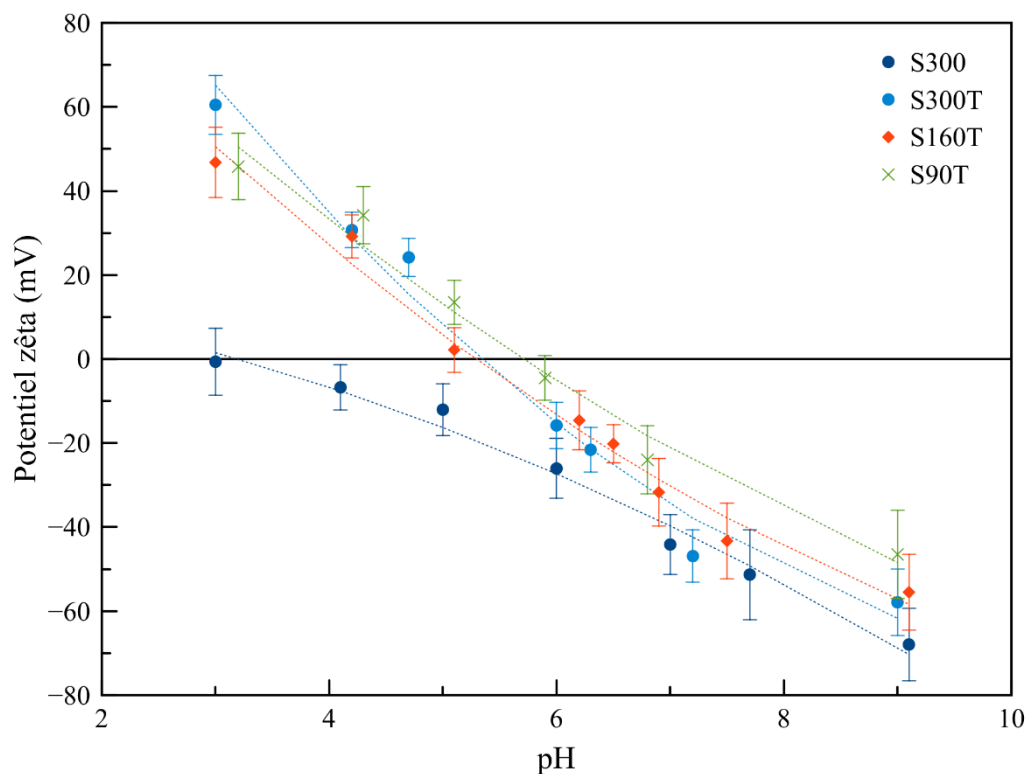


Figure 4-6 : Potentiel zêta en fonction du pH des particules de silice avant (rond bleu foncé – S300 étant représentatif de toutes les populations avant greffage) et après modification (S300T rond bleu clair – S160T losange rouge – S90T croix verte) ($[\text{NaCl}] = 10^{-2} \text{ M}$). Les lignes pointillées ne sont présentes que pour aider à visualiser l'évolution.

II.D. Conclusions

Pour notre étude, les mesures de spectroscopie IR et RMN ne nous ont pas permis de mettre en évidence la présence de notre greffon sur les particules sûrement à cause de la faible surface spécifique. Les résultats d'analyses élémentaires et d'ATG nous ont par contre permis de quantifier la quantité de greffons qui serait comprise entre 0,88 (ATG) et 1,58 (AE) fonctions/nm². De même, les mesures de surface spécifique par adsorption d'azote ont montré que notre greffon ou le traitement thermique (110 °C durant 24 h dans le toluène) a eu pour effet de combler les micropores qui étaient présents. Le coefficient C qui traduit le caractère hydrophile/hydrophobe de la surface montre que la surface est devenue beaucoup plus hydrophobe et donc enrichie en espèces carbonées. Pour finir, la mesure du potentiel zêta en fonction du pH prouve qu'une modification de la surface a bien eu lieu avec une surface chargée positivement à pH < 5,5 pour les 3 populations, cette méthode montre que les particules de 160 et 300 nm ont aussi été modifiées avec succès.

III. Dépôt d'une épaisseur contrôlable de PANI

III.A. Démonstration de l'équation théorique

Pour prédire l'épaisseur de la coquille de polymère qui se formera autour du cœur particulaire lors de la synthèse, nous utilisons une équation basée sur un rapport de volume. Cela implique donc que la coquille de polymère formée soit lisse en surface ainsi qu'homogène en tout point de son volume. S.F. Lascelles et S.P. Armes ont utilisé cette équation pour faire des estimations des épaisseurs de polypyrrole déposées à la surface de particules de polystyrène²². N. Kohut-Svelko a utilisé quant à lui cette équation pour expliquer un dépôt non uniforme de PANI à la surface de particules de polystyrène²³. Ainsi, en définissant V_1 le volume du cœur sphérique, V_2 le volume de la coquille et V_{1+2} le volume total du composite, il vient :

$$V_2 = V_{1+2} - V_1 \quad (4-6)$$

Ce qui donne :

$$V_2 = \frac{4}{3}\pi(R+x)^3 - \frac{4}{3}\pi R^3 \quad (4-7)$$

Avec R le rayon du cœur et x l'épaisseur de la coquille. De plus, sachant que $V_1 = m_1/\rho_1$ et $V_2 = m_2/\rho_2$ avec m_1 la masse du cœur, m_2 la masse de la coquille, m_T la masse totale, ρ_1 la masse volumique du cœur et ρ_2 la masse volumique de la coquille, alors :

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{(R+x)^3 - R^3}{R^3} = \frac{m_2}{\rho_2} \times \frac{\rho_1}{m_1} \times \frac{m_T}{m_T} = \frac{\%m_2 \rho_1}{\%m_1 \rho_2} \quad (4-8)$$

Avec $\%m_1$ la fraction massique du cœur et $\%m_2$ la fraction massique de la coquille. Il s'en suit alors par simplification :

$$\frac{(R+x)^3}{R^3} = \frac{\%m_2 \rho_1}{\%m_1 \rho_2} + 1 \quad (4-9)$$

$$R+x = R \left(\frac{\%m_2 \rho_1}{\%m_1 \rho_2} + 1 \right)^{1/3} \quad (4-10)$$

Et pour finir :

$$x = R \left[\left(\frac{\%m_2 \rho_1}{\%m_1 \rho_2} + 1 \right)^{1/3} - 1 \right] \quad (4-11)$$

Connaissant donc le rayon R des particules de silice, en choisissant l'épaisseur x de polymère que nous visons, nous pouvons facilement calculer la fraction massique théorique de polymère à introduire dans le système. Dans notre cas, cela donne l'équation (4-12) suivante avec $\rho_{\text{PANI}} = 1,340 \text{ kg.L}^{-1}$ et $\rho_{\text{SiO}_2} = 2,086 \text{ kg.L}^{-1}$.

$$x = R \left[\left(\frac{\%m_{\text{PANI}} \rho_{\text{SiO}_2}}{\%m_{\text{SiO}_2} \rho_{\text{PANI}}} + 1 \right)^{1/3} - 1 \right] \quad (4-12)$$

III.B. Protocole

Le protocole de synthèse est directement inspiré de celui mis en œuvre dans le chapitre 3 afin de pouvoir comparer les synthèses. Par conséquent, la concentration en particules est fixée à 3 g.L^{-1} et le pH initial à 3,5, valeur suffisante pour protoner la *N*-propylaniline et l'aniline. Nous avons travaillé avec les trois tailles de particules modifiées pour un ratio [APS]/[Ani] constant et égal à 1,25. Nous avons fait varier à la fois la température afin d'étudier son influence sur l'encapsulation et également la concentration en aniline afin de pouvoir faire varier l'épaisseur de la coquille de PANI en jouant uniquement sur la concentration initiale en monomère. Pour cela, à l'aide de l'équation (4-12), nous avons déterminé la fraction massique en PANI théorique pour une épaisseur donnée et nous en avons déduit la quantité initiale d'aniline à introduire en supposant que la réaction soit totale.

Dans la suite de ce travail, les composites cœur@coquilles de type $\text{SiO}_2@3\text{TMSPA@PANI}$ obtenus à partir des particules de silice (S) d'un diamètre de X nm fonctionnalisées par le 3TMPSA (T) et possédant une fraction massique théorique de PANI (P) de Y % seront nommés SXT@PY. Ainsi, la synthèse des composites S300T@P30 a été réalisée à partir de particules de silice de 300 nm de diamètre fonctionnalisées, la fraction massique théorique de PANI de 30 % correspondant à une épaisseur théorique de 27,5 nm. Le protocole de synthèse est le même pour tous les composites et la procédure utilisée pour les composites S300T30 est décrite dans le paragraphe suivant.

Une solution à $3,0 \text{ g.L}^{-1}$ en particules fonctionnalisées S300T est préalablement préparée. Pour cela, 150 mg de particules S300T sont redispersés par ultrasons dans 50 mL d'eau ultra-pure puis 63,0 μL d'aniline sont ajoutés ($\%m_{\text{PANI}} = 30$). Le pH de la solution est ajusté à 3,5 et la solution est mise sous agitation durant 1h30 à 300 rpm, à température ambiante ou à 0°C (après un second traitement aux ultrasons si besoin car il est possible que l'injection de l'aniline hydrophobe agrège les particules fonctionnalisées). Une solution composée de 157,6 mg d'APS et 2,0 mL d'eau est ensuite ajoutée pour démarrer la réaction ($[\text{APS}]/[\text{Ani}] = 1,25$). La polymérisation est laissée évoluer jusqu'à ce que le pH se stabilise à une valeur comprise entre 1,6 et 1,1 (1 semaine maximum). La suspension est alors centrifugée et le solide résultant est lavé 4 fois à l'éthanol et à l'eau. Les composites sont ensuite séchés à 80°C durant une nuit. Dans le tableau 4-6 sont reportés les noms des différents composites synthétisés avec les $\%m_{\text{PANI}}$, les épaisseurs théoriques visées ainsi que le volume d'aniline correspondant.

Tableau 4-6 : Volume d'aniline à introduire pour les différentes populations de silice fonctionnalisées ainsi que les épaisseurs attendues. Synthèse avec 150 mg de silice dans 50 mL d'eau. $[\text{APS}]/[\text{Ani}] = 1,25$. L'hypothèse de calcul pour le choix du volume initial d'aniline est que la réaction est totale.

$\varnothing_{\text{SiO}_2}$ (nm)	Nom	$\%m_{\text{PANI}}$ ciblée	Épaisseur ciblée x (nm)	V_{Ani} (μL)	Température ($^\circ\text{C}$)	Temps
300	S300T@P65	65,0	85,1	273	21	16 h
	S300T@P65-0	65,0	85,1	273	0	16 h
	S300T@P30	30,0	27,5	63	21	16 h
	S300T@P30-0	30,0	27,5	63	0	4 j
	S300T@P10	10,0	8,1	16	21	7 j
160	S160T@P84	84,0	86,7	772	21	16 h
	S160T@P49	49,0	28,2	141	21	16 h
	S160T@P49-0	49,0	28,2	141	0	16 h
	S160T@P20	20,0	9,1	36,8	21	16 h
	S160T@P20-0	20,0	9,1	36,8	0	4 j
90	S90T@P76	76,0	36,1	466	21	16 h
	S90T@P40	40,0	11,9	98	21	16 h
	S90T@P23	22,6	5,9	43	21	4 j

III.C. Effet de la température

Nous avons vu au chapitre précédent qu'avec des particules de silice non fonctionnalisées, la surface pouvait être recouverte par la PANI lorsque la polymérisation est réalisée à 0 °C (S300P54%0). Nous avons donc commencé par vérifier ce point en utilisant, cette fois-ci, des particules fonctionnalisées de 300 et 160 nm puisqu'en diminuant encore plus la taille avec les S90, la résolution en microscopie électronique à balayage n'est plus suffisante.

Sur la figure 4-7-A et la figure 4-7-B sont respectivement représentées les images MEB des composites S300T@P65 synthétisés à température ambiante et à 0 °C. L'encapsulation des particules par la PANI est clairement visible sur la figure 4-7-A où on peut discerner, au centre de l'image, une particule de composite avec la coquille ouverte laissant entrevoir la silice en son cœur. Par contre, à 0 °C (Figure 4-7-B), les composites sont complètement collés les uns aux autres avec également la formation de tubes de PANI seuls. Un constat similaire est obtenu pour les composites S160T@P49 (épaisseur ciblée de PANI de 28,2 nm) avec une très belle encapsulation que ce soit à température ambiante (Figure 4-7-C) ou à 0 °C (Figure 4-7-D) mais les cœur@coquilles sont englués entre eux quand la synthèse est réalisée à 0 °C.

En diminuant la quantité de PANI dans les composites, l'effet d'engluage à 0 °C est éliminé tout en conservant une très bonne encapsulation. Effectivement, sur la figure 4-7-E qui représente les composites S300T@P30-0, ils apparaissent bien séparés. De plus, il n'y a plus de différences visibles entre la morphologie de la synthèse réalisée à température ambiante (Figure 4-7-F) et celle à 0 °C. Ces similitudes sont également visibles pour les S160T@P20 (épaisseur ciblée de PANI de 9,1 nm) présentées en figures 4-7-G et H que la synthèse soit réalisée à température ambiante et ou à 0 °C.

La synthèse à 0 °C agglomère donc les composites lorsque la concentration en aniline est trop importante et forme la même morphologie qu'à température ambiante pour de plus faibles fractions massiques. Or, maintenir la température proche de 0°C lors de la synthèse a aussi d'autres désavantages tels que l'utilisation d'un montage plus complexe, énergivore et une durée de synthèse beaucoup plus longue. Ainsi, lors de l'utilisation de particules fonctionnalisées, la température ambiante est la température optimale permettant à la fois une bonne encapsulation et la formation de composites cœur@coquilles dispersés.

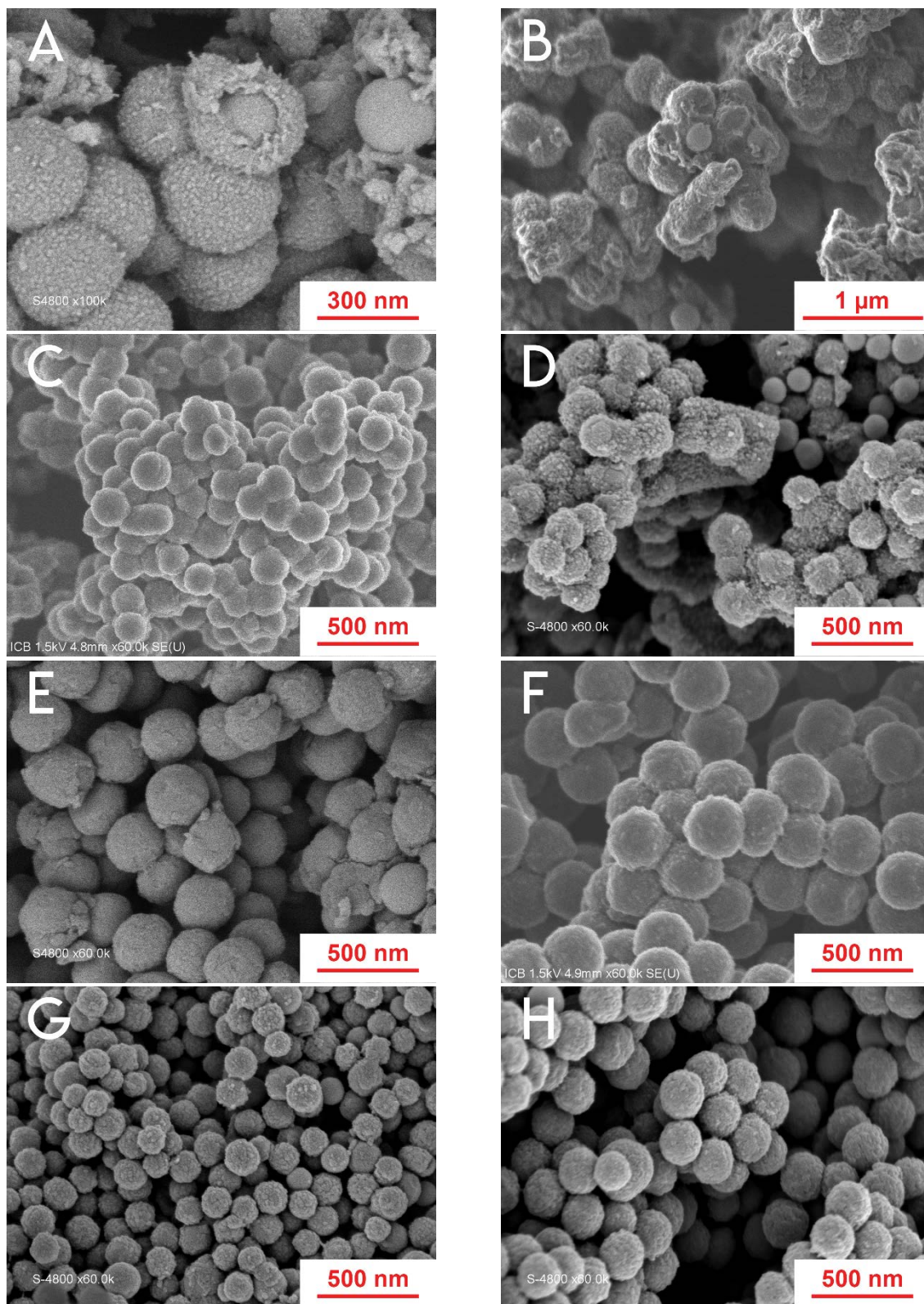


Figure 4-7 : Images MEB des composites $\text{SiO}_2\text{@PANI}$ obtenues à température ambiante et à $0\text{ }^\circ\text{C}$.
 A) S300T@P65, B) S300T@P65-0, C) S160T@P49, D) S160T@P49-0, E) S300T@P30, F) S300T@P30-0, G) S160T@P20 et H) S160T@P20-0.

III.D. Encapsulation contrôlée

Comme nous l'avons vu sur les clichés de la figure 4-7, la PANI peut à la fois se former à la surface des particules et en solution (PANI_{bulk}). La PANI_{bulk} étant très peu soluble il est difficile de l'éliminer par simple lavage. Il faut donc vérifier si, pour des concentrations en aniline trop élevées (donc des épaisseurs visées trop grandes), il n'y a pas une formation trop importante de PANI_{bulk}. Cela nous permettra de définir un domaine de travail pour ce qui est de la concentration en aniline. Pour vérifier la présence de PANI_{bulk} et valider la bonne encapsulation de la PANI, une série de mesures complémentaires est nécessaire. Ainsi, nous avons réalisé des images MEB des composites puis déterminé les épaisseurs de la couche de PANI sur des clichés TEM pour finalement déterminer le pourcentage massique de PANI par ATG. Si les composites contiennent de la PANI_{bulk} l'épaisseur finale théorique n'est pas atteinte puisque l'aniline introduite est en partie consommée pour former cette PANI_{bulk}.

Les premiers essais d'optimisation de la teneur en PANI ont été réalisés sur les particules de silice fonctionnalisées de 300 nm de diamètre. Trois pourcentages massiques de PANI ont été visés, 65, 30 et 10 %. La figure 4-8 montre les clichés MEB et TEM obtenus pour les S300T@P65 (épaisseur théorique de PANI de 85,1 nm). Pour une forte fraction massique, on constate une grande quantité de PANI_{bulk} créant une matrice dense parmi les cœur@coquilles. Ainsi, même si la fraction massique en PANI mesurée par ATG ($\%m_{\text{PANI}} = 63,1\%$) correspond bien à la fraction ciblée de 65,0%, l'épaisseur de la coquille mesurée sur le cliché MET est loin d'être aussi grande que celle attendue. Cependant, l'encapsulation de la particule de silice par la PANI est bien visualisable avec le polymère de couleur claire entourant la particule sombre au centre. Pour une épaisseur de 85,1 nm prédite par l'équation, seule une épaisseur de 50 ± 4 nm est mesurée sur les clichés MET (Figure 4-8). On peut donc en conclure que la formation de PANI_{bulk}, visible sur le cliché de la figure 4-8, entre bien en compétition avec la formation de la coquille du composite. Ainsi, les clichés obtenus par MEB permettent bien, dans une première approximation, de définir un domaine de travail.

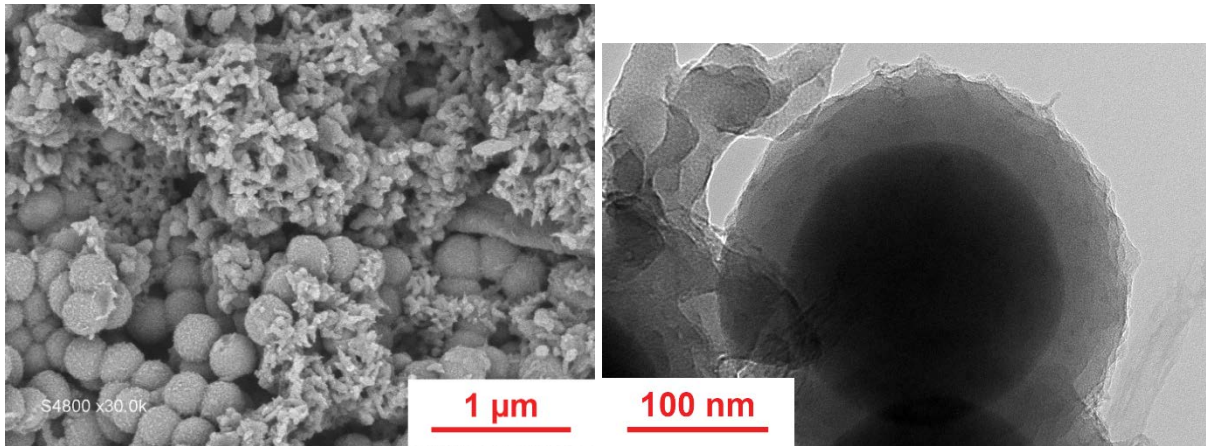
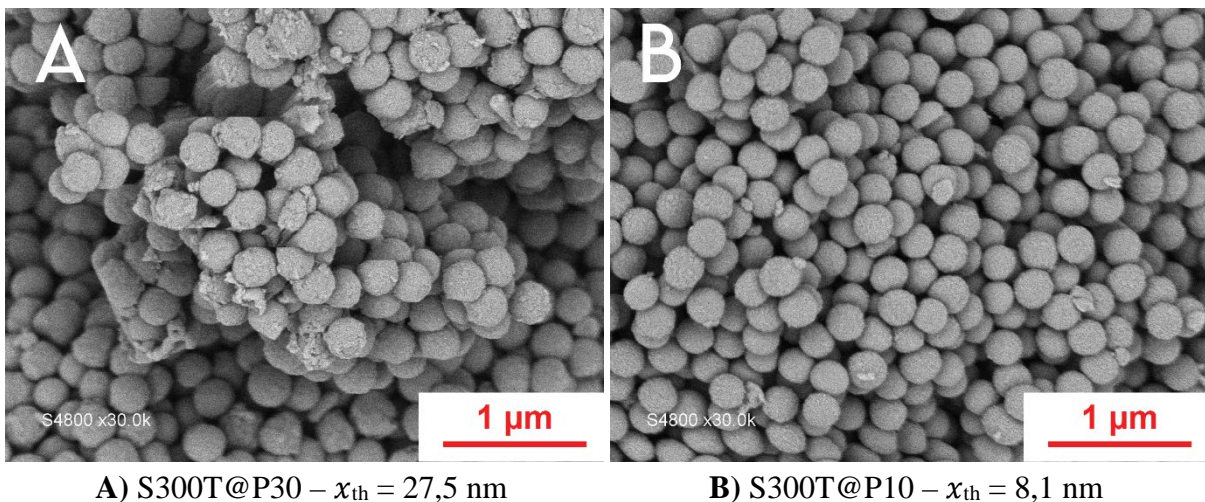


Figure 4-8 : Clichés MEB et MET des composites S300T@P65 synthétisés à température ambiante. Épaisseur visée de 85,1 nm.

A une fraction massique faible de 10 %, soit une épaisseur théorique de 8,1 nm de PANI en surface (Figure 4-9-B), la présence de PANI_{bulk} n'est pratiquement plus observable. De plus, l'image MEB laisse entrevoir une bonne homogénéité en taille des composites. Concernant la fraction massique intermédiaire de 30 %, soit une épaisseur théorique de 27,5 nm, la PANI_{bulk} est présente mais en relativement faible quantité (Figure 4-9-A) et les particules ont également l'air d'avoir toujours une bonne homogénéité en taille. Dans une première approximation, le domaine de travail pourrait aller jusqu'à 30% en masse de PANI mais il faut regarder le cas des deux autres populations de silice.



A) S300T@P30 – $x_{th} = 27,5$ nm

B) S300T@P10 – $x_{th} = 8,1$ nm

Figure 4-9 : Images MEB des composites S300@3TMSPA@PANI à base de particules de silice greffées de 300 nm et encapsulées à température ambiante.

Pour les deux autres populations de silice, des cœur@coquilles à base de particules de 90 nm et 160 nm de diamètre avec différentes concentrations en PANI ont été réalisés. Pour

des fractions massiques très grandes et proches de 80 %, les particules S160T ou S90T (pour respectivement S160T@P84 et S90T@P76) sont complètement imbriquées dans la matrice polymère comme le montre la figure 4-10 des composites S160T@P84.

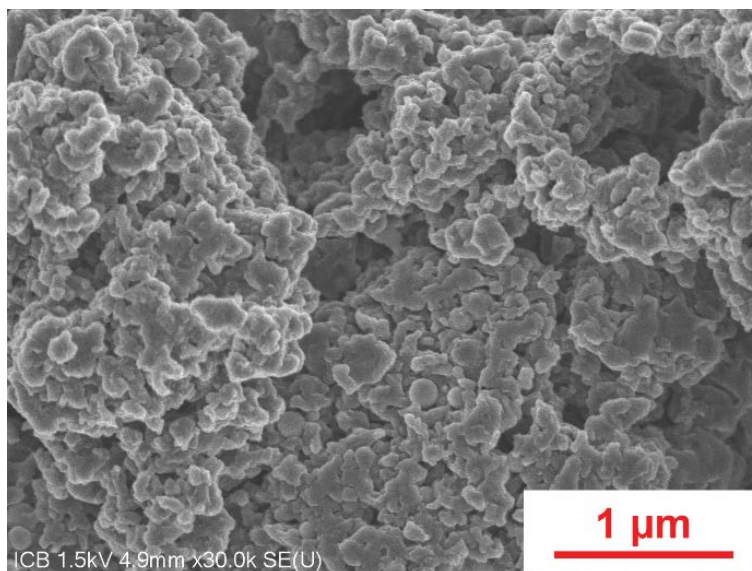


Figure 4-10 : Cliché MEB des composites S160T@P84.

Pour les composites S90T@P40 ($x_{th} = 11,9$ nm) et S160T@P49 ($x_{th} = 28,2$ nm) dont les clichés MEB sont représentés sur les figures 4-11-A et B, des agrégats et fibres de PANI_{bulk} sont présents en grand nombre avec des composites agglomérés entre eux. Cependant, en abaissant le pourcentage massique de PANI à 22,6 et 20%, il y a une complète absence de PANI_{bulk} pour les deux tailles de particules (Figures 4-11-C et D). Par conséquent, pour éviter la formation de PANI_{bulk} et donc afin de promouvoir la polymérisation de l'aniline en surface des particules de silice, le domaine de travail est défini comme allant jusqu'à un maximum de 30% en masse de PANI pour les particules de 90 et 160 nm.

Cette apparition de PANI_{bulk} au détriment de la PANI à la surface des particules peut être due à une augmentation trop importante de la taille des cœur@coquilles par rapport à la taille initiale des particules. En considérant le rapport entre l'épaisseur de PANI et le diamètre des particules, on obtient pour S160T : 54,2, 17,6 et 5,7 % pour respectivement 86,7, 28,2 et 9,1 % de masse de PANI. Or la disparition de la PANI_{bulk} est seulement visible pour un rapport de 5,7 %.

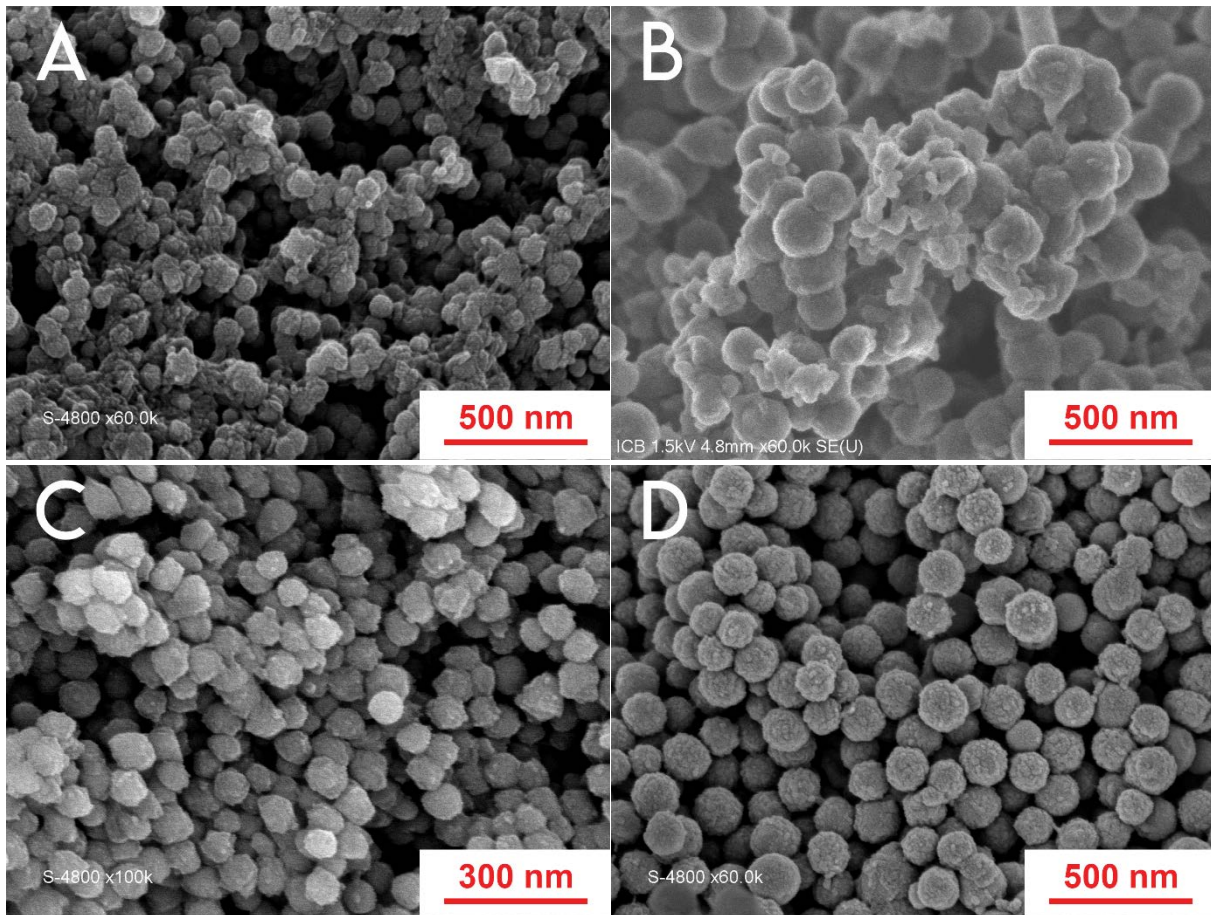


Figure 4-11 : Images MEB de $\text{SiO}_2@3\text{TMSPA@PANI}$ à base de particules de silice greffées de 160 et 90 nm et encapsulées à température ambiante. A) S90T@P40 ($x_{\text{th}} = 11,9$ nm), B) S160T@P49 ($x_{\text{th}} = 28,2$ nm), C) S90T@P23 ($x_{\text{th}} = 5,9$ nm) et D) S160T@P20 ($x_{\text{th}} = 9,1$ nm).

Dans le tableau 4-7 sont reportés les rapports pour tous les composites réalisés. Avec les particules S300T, il n'y a plus de $\text{PANI}_{\text{bulk}}$ pour S300T@P10 qui a un rapport de 2,7 % mais pour S300T@P30 qui a un rapport de 9,2 %, la $\text{PANI}_{\text{bulk}}$ commence à réapparaître. Il faut donc travailler avec un rapport d'épaisseur de PANI sur le diamètre des particules inférieur à 10 % environ ce qui est vérifié avec les particules de S90T. Effectivement, S90T@P23 (rapport de 6,6 %) ne montre pas de $\text{PANI}_{\text{bulk}}$ alors que S90T@P40 (rapport de 13,2 %) en possède une certaine quantité.

Tableau 4-7 : Calculs des rapports x_{PANI}/ϕ_{SiO_2} pour les différents composites synthétisés.

Échantillon	ϕ_{SiO_2} (nm)	Épaisseur théorique de PANI (nm)	$\frac{x_{PANI}}{\phi_{SiO_2}} \times 100$ (%)
S300T@P65	300	85,1	28,4
S300T@P30	300	27,5	9,2
S300T@P10	300	8,1	2,7
S160T@P84	160	86,7	54,2
S160T@P49	160	28,2	17,6
S160T@P20	160	9,1	5,7
S90T@P76	90	36,1	40,1
S90T@P40	90	11,9	13,2
S90T@P23	90	5,9	6,6

Sur la base des clichés MEB, nous avons, dans une première approximation, estimé les teneurs massiques en PANI maximales utilisables afin de limiter la formation de PANI_{bulk}. Cependant, aucune conclusion ne peut être faite sur le recouvrement des particules de silice par le polymère car la résolution de l'imagerie de surface MEB ne permet pas d'affirmer que la PANI encapsule entièrement la silice. Pour confirmer ces résultats, nous avons effectué des mesures d'épaisseurs par microscopie électronique à transmission sur les échantillons comportant une fraction massique en PANI inférieure à 30 %. Sur les images MET de la figure 4-12, l'encapsulation des particules est clairement visible avec la silice plus sombre au centre et la PANI claire autour. Le greffage de la *N*-propylaniline à la surface des particules de silice permet donc bien la formation d'une morphologie cœur@coquille SiO₂@3TMSPA@PANI pour toute la gamme de taille testée. Sur la figure 4-12-B (S300T@P10), la visualisation de la couche est assez difficile puisque l'augmentation du diamètre ciblé est de seulement 5,1 % avec une épaisseur de 8,10 nm sur une particule de 300 nm de diamètre. De plus, seule la particule centrale semble réellement recouverte alors que pour les deux autres, la PANI est beaucoup plus difficile à discerner. Par contre, pour les autres populations, les augmentations des diamètres ciblés sont plus visibles car bien plus élevées : 17,7%, 11,0% et 12,7% pour respectivement S300T@P30 (Figure 4-12-A), S160T@P20 (Figure 4-12-C) et S90T@P23 (Figure 4-12-D). On voit également que toutes les particules semblent encapsulées par la PANI.

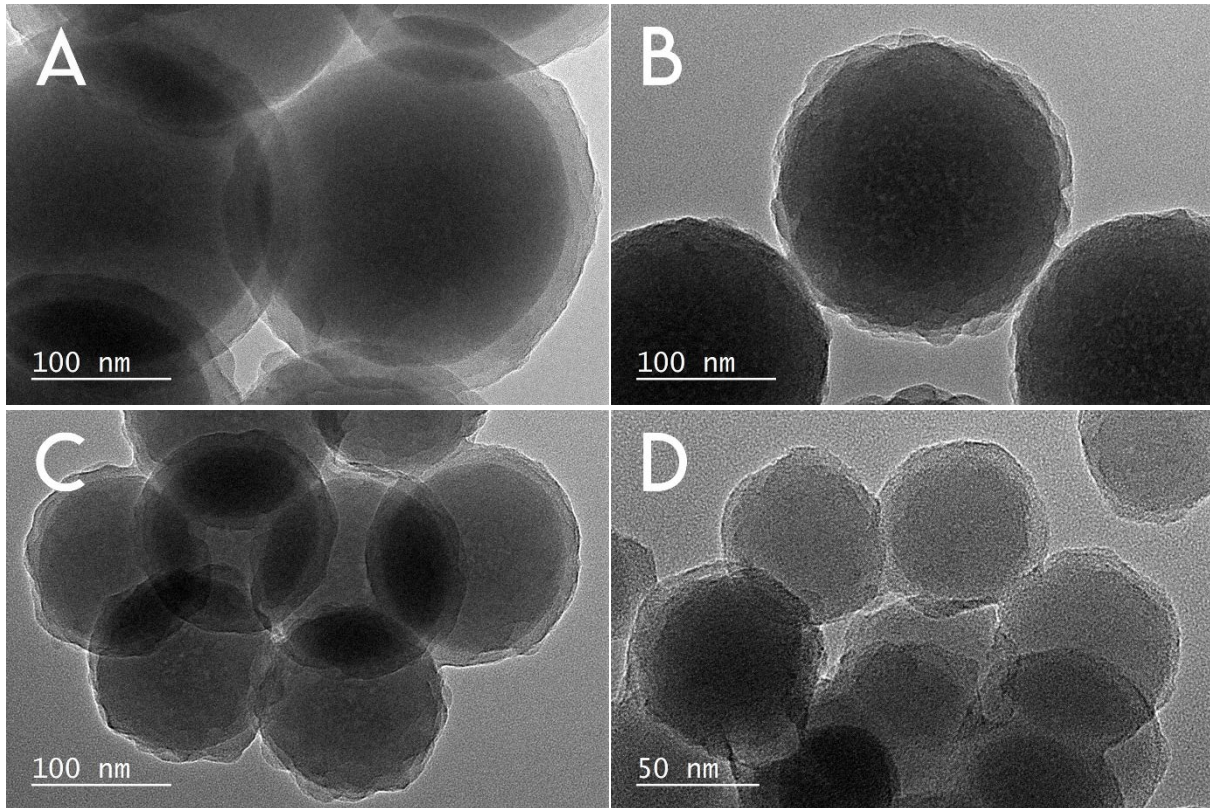


Figure 4-12 : Images MET des composites de fraction massique en PANI inférieure à 30% : A) S300T@P30 ($x_{th} = 27,5$ nm), B) S300T@P10 ($x_{th} = 8,1$ nm), C) S160T@P20 ($x_{th} = 9,1$ nm) et D) S90T@P23 ($x_{th} = 5,9$ nm).

En mesurant les épaisseurs sur les clichés MET, nous avons trouvé une très bonne corrélation avec les épaisseurs ciblées théoriques (Tableau 4-8). Les quantités de polymères obtenues par mesures d'analyses thermogravimétriques (Figure 4-13) sont également pratiquement égales aux prévisions, ce qui confirme que la polymérisation est quasiment totale. Par conséquent, en ayant limité (et parfois supprimé) la formation de PANI_{bulk} et en ayant optimisé les épaisseurs visées nous avons réussi à encapsuler les particules de silice par la PANI. L'épaisseur résultante étant égale à celle prédite en utilisant l'équation théorique (4-12), nous avons également validé l'application de l'équation théorique dans notre domaine de travail (jusqu'à 30% en masse de PANI) pour prédire et contrôler l'épaisseur de la PANI à déposer. Le fait que l'équation, déduite d'un rapport de volume, soit applicable implique que la couche de polymère est relativement lisse et homogène en tout point. D'un point de vue physique, on peut donc s'attendre à ce que l'encapsulation ne crée pas une rupture des chemins de conduction ainsi que de problèmes de percolation et donc que les propriétés conductrices de la PANI soient conservées.

Tableau 4-8 : Fractions massiques et épaisseurs de PANI ciblées, quantités de PANI mesurées par ATG et épaisseurs mesurées par microscopie électronique à transmission pour les échantillons compris dans le domaine de travail. Les mesures sur les images MET ont été réalisées sur plusieurs clichés.

Échantillon	M_{PANI} ciblée (%)	Épaisseur ciblée x (nm)	Quantité de PANI (ATG – %)	Épaisseur mesurée (MET – nm)
S300T@P10	10,0	8,1	10,1	6 ± 3
S300T@P30	30,0	27,5	27,7	25 ± 4
S160T@P20	20,0	9,1	18,7	10 ± 2
S90T@P23	22,6	5,9	22,0	7 ± 2

Néanmoins, la microscopie n'analyse qu'une faible surface, alors, pour vérifier qu'une grande quantité de particules sont recouvertes nous avons réalisé des mesures XPS dont les résultats sont reportés dans le tableau 4-9. Nous nous sommes principalement intéressés aux éléments Si et N qui sont uniquement caractéristiques de la silice d'une part et de la PANI d'autre part.

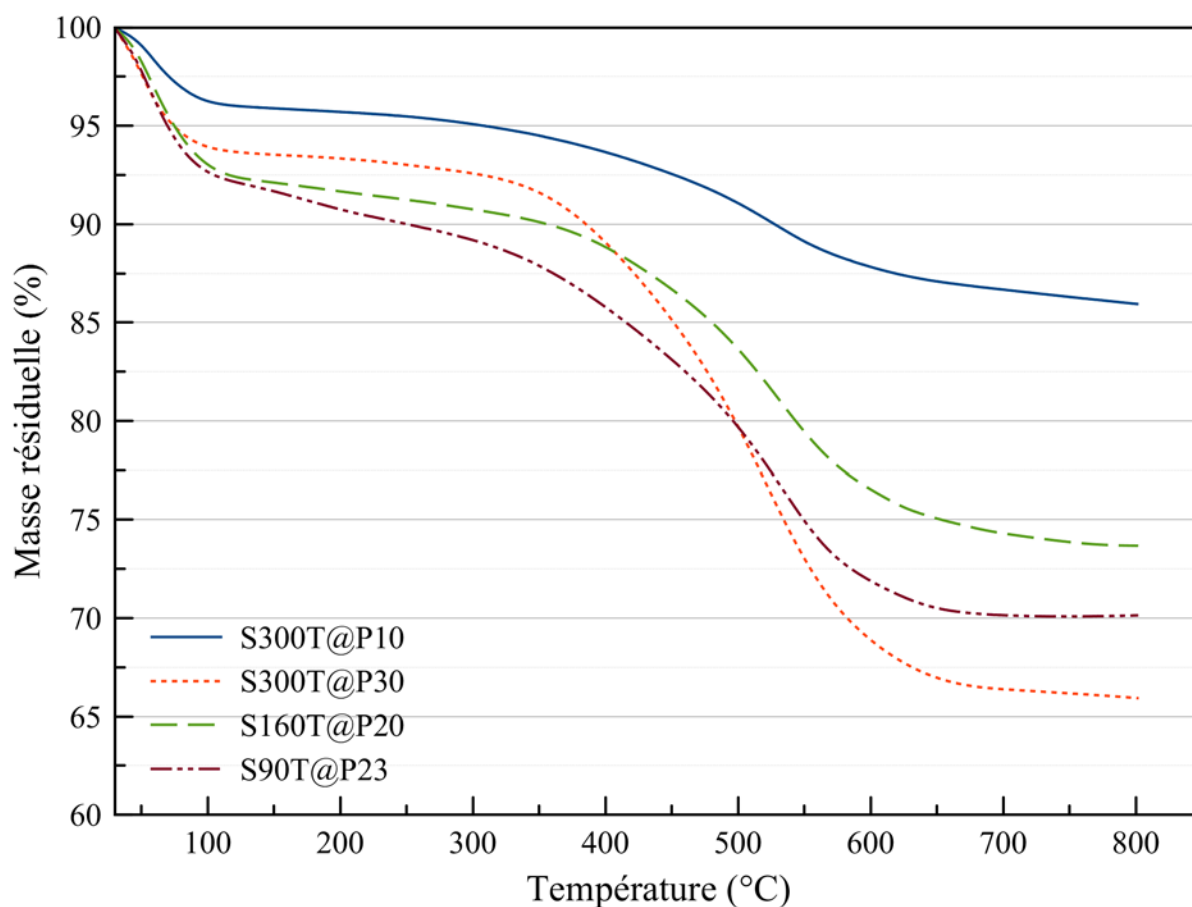


Figure 4-13 : Analyses thermogravimétriques des cœurs@coquilles de fraction massique en PANI inférieure à 30% : S300T@P10 (trait bleu), S300T@P30 (point orange), S160T@P20 (tiret vert) et S90T@P23 (tiret double point mauve).

La spectroscopie XPS est une analyse de l'extrême surface (jusqu'à 10 nm de profondeur) et le rapport Si/N nous renseigne sur l'efficacité de l'encapsulation. Un rapport Si/N élevé signifie que la surface est riche en silicium, donc peu encapsulée tandis qu'un rapport faible signifie qu'elle est recouverte de PANI^{24,25}. L'échantillon S300T@P10 a un rapport très élevé de 6,28 montrant que la surface est très riche en silicium et donc peu recouverte à cause de la faible quantité de PANI (%_{mpANI} = 10). Cela est cohérent avec les clichés MET où la couche de PANI était difficilement discernable à la surface des particules. Concernant S90T@P23, le ratio Si/N diminue à 2,58 ce qui montre que la surface est beaucoup mieux recouverte. La quantité encore importante de silice est vraisemblablement due à l'épaisseur supposée de PANI à la surface des particules. Comme il n'y a que 5,9 nm d'épaisseur théorique de PANI, l'analyse XPS peut traverser la couche de polymère et analyser la surface de silice en dessous. Les particules S160T@P20 avec un rapport Si/N de 1,10 et un pourcentage atomique en carbone supérieure à 50 % possèdent une surface très bien recouverte. Et pour finir, les particules S300T@P30 montrent des pourcentages atomiques très proches de ceux obtenus pour de la PANI pure et le rapport Si/N de 0,42 nous montre que la quasi-totalité des particules est bien recouverte.

Tableau 4-9 : Pourcentages atomiques mesurés en XPS pour les composites compris dans le domaine de travail. *Aucune explication concernant la présence de fluor, aucun composé chimique n'en étant constitué durant toutes les synthèses.

Échantillon	Pourcentage atomique (%)							Si/N	Épaisseur x ciblée (nm)
	C	O	N	Si	S	Cl	F*		
PANI	75,1	10,6	11,8	0,3	1,4	0,8	/	0,03	
S300T@P10	28,6	46,2	3,2	20,1	/	/	1,9	6,28	8,1
S300T@P30	71,1	13,9	9,7	4,1	0,5	0,8	/	0,42	27,5
S160T@P20	58,3	23,8	7,9	8,7	/	0,6	0,7	1,10	9,1
S90T@P23	40,7	36,5	5,3	13,7	/	0,5	3,3	2,58	5,9

S.P. Armes et ses collègues ont caractérisé des composites silice-polypyrrole et silice-polyaniline obtenus à partir d'une polymérisation par oxydation chimique d'aniline en présence de particules de silice. Ils ont obtenu des ratios atomiques Si/N allant de 4,4 à 14,3, suivant la synthèse réalisée, montrant que les composites qu'ils avaient synthétisés étaient riches en silice et cela validait ainsi l'existence d'une morphologie framboise²⁴. Nous avons également obtenu, dans le chapitre précédent, des rapports Si/N supérieurs de 4,26 et 8,07 pour les composites framboise à base de S300 et S90, respectivement, avec un pourcentage massique de 37 %. Dans notre cas, la morphologie cœur@coquille ne fait aucun doute d'après les images MEB.

Cependant l'analyse XPS nous montre que même si les S300T@P10 sont recouvertes, elles ne le sont pas entièrement.

Les clichés obtenus par MET ne sont pas représentatifs de l'ensemble des échantillons puisque la quantité analysée est faible. Des mesures de taille ont donc été effectuées sur des clichés MEB afin d'estimer la distribution de chaque population. Ainsi, les dimensions de 100 cœur@coquilles ont été mesurées pour chaque population et les histogrammes sont reportés sur la figure 4-14 avec superposition des histogrammes correspondant aux particules de silice seules. L'échantillon S300T@P30 (Figure 4-14-A) présente une distribution assez large mais qui est dans la gamme de taille des particules de silice S300. Pour les 3 autres échantillons, par contre, on obtient bien une distribution plus étroite qui est d'ailleurs très étroite pour S300T@P10 et S90T@P23 (respectivement Figures 4-14-B et D) et un autre un peu plus large pour S160T@P20 (Figure 4-14-C) mais leur forme et leur position sont très proches de ceux observés pour des particules de silice initiales. Les composites réalisés avec des silices fonctionnalisées sont donc bien homogènes en diamètre.

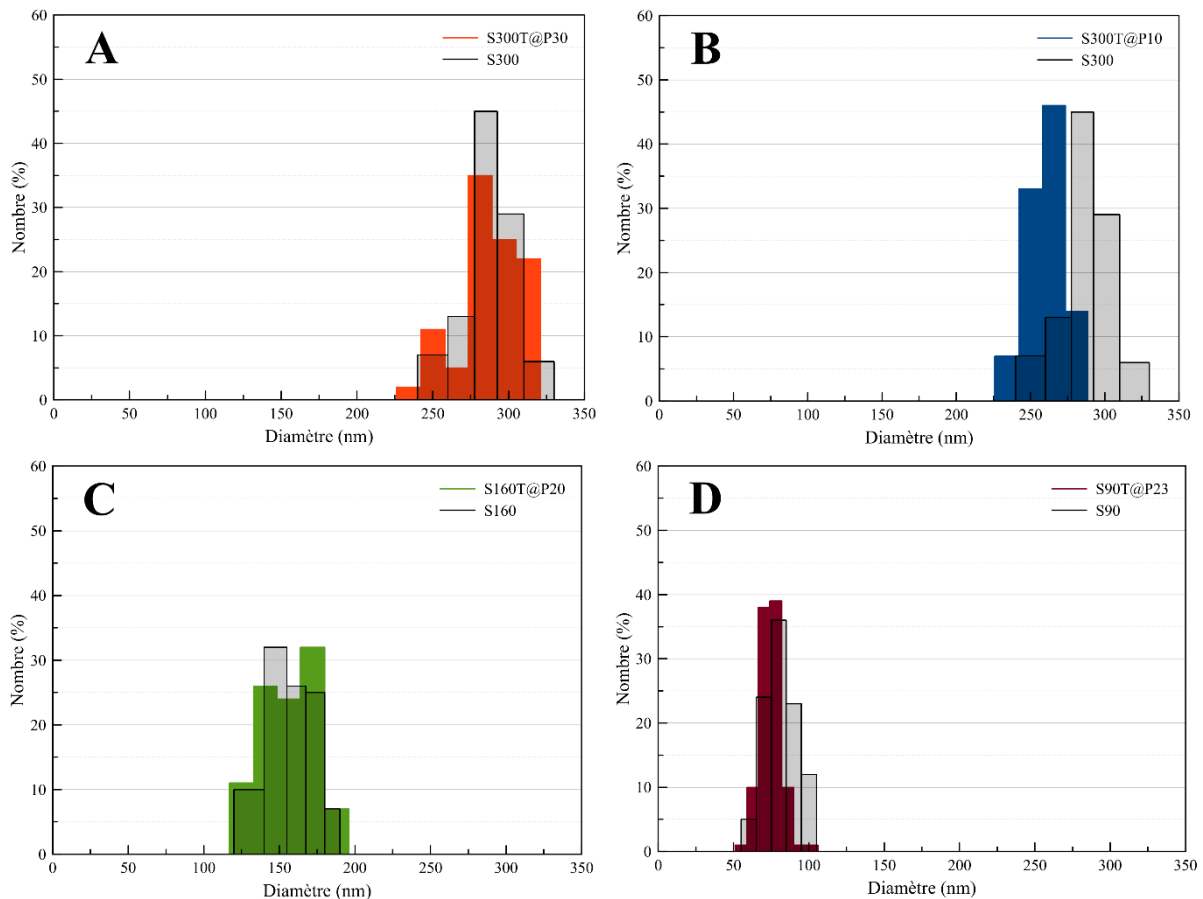


Figure 4-14 : Distribution des composites mesurés sur des clichés MEB : A) S300T@P30 ($x_{th} = 27,5$ nm), B) S300T@P10 ($x_{th} = 8,1$ nm), C) S160T@P20 ($x_{th} = 9,1$ nm) et D) S90T@P23 ($x_{th} = 5,9$ nm). La mesure a été effectuée sur un total de 100 cœur@coquilles.

Pour résumer, l'encapsulation de particules de silice par la PANI est accomplie. L'équation théorique permet de déterminer les concentrations initiales en réactifs pour, après greffage covalent de *N*-propylaniline, obtenir la croissance d'une épaisseur désirée de PANI. La validité de l'équation a été démontrée pour un domaine de travail allant jusqu'à 30% en masse de PANI pour le cas des particules de 300 nm de diamètre. Pour les particules de 160 et 90 nm de diamètre et pour des fractions massiques de 20 et 23 % en PANI, la formation de PANI_{bulk} est effectivement limitée. De plus, l'encapsulation s'effectue simplement à température ambiante tout en offrant une large gamme d'épaisseurs possibles.

Les spectres infrarouges de poudres de silice, de PANI et des cœur@coquilles sont reportés sur la figure 4-15. Les 4 bandes caractéristiques de la silice sont présentes pour la silice seule ainsi que pour les 4 cœur@coquilles : vibration d'élongation asymétrique (1065 cm^{-1}), symétrique (800 cm^{-1}) et de bascule (440 cm^{-1}) des liaisons Si-O-Si et asymétrique des liaisons Si-OH (950 cm^{-1})²⁶.

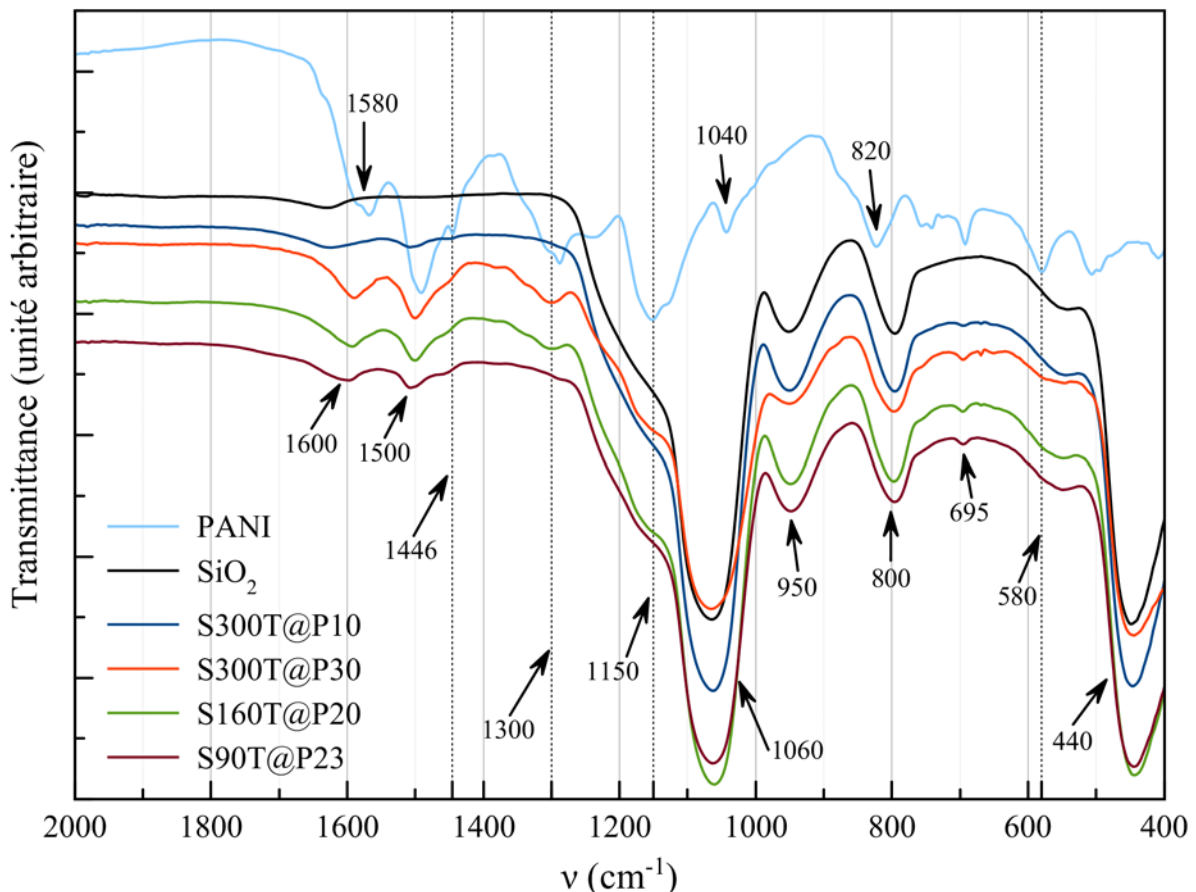


Figure 4-15 : Spectres Infrarouge (obtenus en mode ATR) des poudres de PANI, silice et des composites cœur@coquilles.

En plus des bandes attribuées à la silice, les spectres des cœur@coquilles présentent d'autres bandes caractéristiques de la formation de la PANI sous forme de sel d'émeraude.

Ainsi, les bandes à 1580 et 1490 cm^{-1} sont respectivement assignables à la vibration d'élongation des cycles quinoïdiques (Q) et benzéniques (B)²⁷. La bande à 1300 cm^{-1} peut être la marque de la délocalisation des électrons π ²⁷ mais aussi de la vibration d'élongation des liaisons C-N des amines aromatiques secondaires. Quant à la bande apparaissant à 1220 cm^{-1} , elle peut être attribuée à la vibration d'élongation des liaisons C-NH⁺ qui est caractéristique de la forme polaron du sel d'émeraude^{28,29}. Par contre, la bande à 1150 cm^{-1} qui est bien visible dans le cas du spectre de la PANI seule, est masquée pour les cœur@coquilles par celle du pont siloxane à 1060 cm^{-1} possédant également un épaulement vers 1150 cm^{-1} . Cette bande peut être attribuée à la vibration d'élongation des liaisons -NH⁺= (du segment B-NH⁺=Q) dans la forme bipolaron du sel d'émeraude^{1,27}. D'autres bandes caractéristiques des liaisons C-H ou C=C aromatiques dues à la présence de la polyaniline sont présentes à 695, 820 et 1450 cm^{-1} et correspondent respectivement à la vibration hors du plan, à la vibration de déformation de disubstitution 1,4 et à la vibration d'élongation des cycles aromatiques^{1,29-31}. Par comparaison avec les bandes de la PANI pure, les composites montrent plusieurs shifts de longueurs d'onde. Les bandes à 1580 et 1490 cm^{-1} sont déplacées à 1600 et 1500 cm^{-1} et la bande à 820 cm^{-1} disparaît dans la bande à 800 cm^{-1} de la silice. Ces shifts sont caractéristiques d'interactions silice-PANI²⁹. Pour finir, la bande à 580 cm^{-1} peut également être due à la sulfonation des aromatiques ou à la présence d'ions sulfates et celle à 1040 cm^{-1} à la vibration d'élongation de liaisons S=O^{28,30}. Or, ces bandes ne sont visibles que pour la PANI seule et la quantité de soufre mesurée en XPS (Tableau 4-9) est très faible pour les composites.

III.E. Discussion

Lors de la première utilisation du rapport de volume pour estimer l'épaisseur de la coquille d'un composite cœur@coquille²², S.P. Armes et S.F. Lascelles ont recouvert des particules de polystyrène d'environ 1,5 μm de diamètre avec du PPY. Pour cela, ils ont utilisé un stabilisant stérique, du poly(*N*-vinylpyrrolidone) (PVP) et ont remarqué que, pour une faible quantité de PPY, les clichés MEB des composites ne présentent pas l'aspect globulaire caractéristique du PPY en surface. Ils en ont alors déduit que la couche de PPY était homogène et lisse et ont formalisé leur équation pour estimer l'épaisseur en fonction de la fraction massique en polymère. Par contre, ils n'ont pas utilisé de caractérisations par XPS pour confirmer que le PPY recouvrait bien toute la surface des particules ou du MET pour mesurer concrètement l'épaisseur. Cependant, leurs mesures de conductivité ont révélé une augmentation du seuil de percolation par rapport à un mélange post synthèse de particules

isolantes et de PPY. La présence de PPY en surface ne fait alors aucun doute même si l'absence de clichés MET nous a empêché de refaire les calculs.

Plus tard, S.P. Armes et collaborateurs ont utilisé cette équation pour prédire l'épaisseur de PPY sur des particules de silice de 0,5 ou 1,0 μm greffées par du méthacrylate de propyle³². Dans leur travail, aucune image des populations de 0,5 μm n'est donnée et la plupart des caractérisations ont été réalisées sur les particules de 1,0 μm . Contrairement à l'utilisation de PVP comme stabilisant stérique, le greffage chimique induit la formation de la morphologie globulaire de PPY. Or, pour utiliser l'équation il faut que la couche de polymère soit lisse et homogène. Par conséquent, même si les fractions massiques atteintes après synthèse sont proches de celles ciblées, les épaisseurs obtenues avec l'équation ne sont pas représentatives des composites. De plus, les analyses XPS montrent des quantités de silice assez élevées caractéristiques d'un recouvrement non uniforme. La formation globulaire de PPY en surface mesure en effet entre 50 et 100 nm, ce qui est beaucoup plus grand que les épaisseurs des couches visées (inférieures à 20 nm). Pour résumer, il faut nécessairement optimiser les paramètres pour éviter la formation globulaire de PPY pour obtenir une surface plus homogène permettant de prédire l'épaisseur.

D'autre part, C.-F. Dai et son équipe avaient remarqué que l'épaisseur d'une coquille de PANI était liée à la quantité d'aniline introduite en début de synthèse mais ils n'avaient pas étudié l'aspect théorique¹⁰. En partant de particules de silice de 600 nm de diamètre modifiées chimiquement avec de la *N*-propylaniline, ils obtiennent une épaisseur de coquille de 60 et 120 nm pour respectivement 1 et 2 mmol d'aniline introduites. Les fractions massiques en PANI visées sont donc de 48,2 et 65,0 % pour une épaisseur théorique de 100 et 165 nm. Les diamètres théoriques sont donc bien plus grands que les épaisseurs finales obtenues. Cette différence peut avoir deux causes : soit de fortes quantités de PANI_{bulk} sont formées durant la synthèse empêchant d'atteindre l'épaisseur espérée, soit les coquilles d'apparence très rugueuses ne satisfont pas les conditions d'utilisation de l'équation. Or, pour S.P. Armes dans le cas du PPY formant des particules à la surface des particules de silice, l'estimation était dépassée de plus du double donc si la couche finale est non homogène on pourrait s'attendre à ce qu'elle soit d'épaisseur au moins supérieure aux prévisions de l'équation. Ceci n'étant pas le cas dans les travaux de Dai, c'est bien la formation de PANI_{bulk} en grand nombre qui a limité la croissance de la couche. Notre étude est donc le premier exemple décrivant un protocole permettant la formation de cœur@coquilles à base de particules de silice et d'une couche de PANI d'épaisseur contrôlable et prédictible obtenue avec des particules de diamètre inférieur à 500 nm.

III.F. Propriétés des cœur@coquilles

Les composites composés de PANI sont généralement élaborés afin d'obtenir (1) des colloïdes stables dans l'eau et processables et (2) des matériaux présentant de bonnes propriétés électriques tout en étant stables thermiquement et chimiquement.

À la vue de ces deux objectifs, nous avons mesuré les potentiels zêta et la conductivité de nos composites. Les potentiels zêta des particules de silice seules, greffées, encapsulées de PANI et de PANI seule sont reportés dans le tableau 4-10. En raison de la faible solubilité de la PANI dans l'eau, la mesure a été réalisée à un pH de 3,0 pour que le polymère soit bien chargé positivement ($pK_{aPANI} = 8,0$). Comme vu précédemment, à un pH de 3,0, la silice est à son point isoélectrique puis, après greffage de *N*-propylaniline, son potentiel augmente jusqu'à $51,0 \pm 7,7$ mV. Quant à la PANI seule, son potentiel est plus faible mais toujours positif d'une valeur de $33,5 \pm 5,8$ mV. Or, on constate que tous les composites ont un potentiel zêta très proche ou égal à celui de la PANI avec des valeurs égales à $32,2 \pm 8,2$; $36,6 \pm 8,5$ et $31,4 \pm 8,7$ mV pour respectivement S300T@P10, S300T@P30 et S90T@P23. Cependant, cette charge ne permet pas de stabiliser les composites car ils sédimentent tous relativement vite (de quelques minutes à 1 à 2 heures). D'ailleurs, ils sédimentent tellement rapidement pour S160T@P20 que cela a empêché la mesure du potentiel zêta tout comme les mesures de DLS basées sur la mesure du mouvement Brownien de suspensions stables.

Tableau 4-10 : Potentiels zêta mesurés à pH = 3 des particules de silice et de la PANI seule ainsi que des particules de silice greffées et encapsulées. $[NaCl] = 10^{-2}$ M. Le composite S160T@P20 sédimente toujours quelle que soit sa concentration rendant la mesure imprécise et invalide.

Échantillon	Potentiel Zêta ζ (mV) à pH = 3
SiO ₂	$-1,9 \pm 6,3$
S300T	$51,0 \pm 7,7$
PANI	$33,5 \pm 5,8$
S300T@P10	$32,2 \pm 8,2$
S300T@P30	$36,6 \pm 8,5$
S160T@P20	-
S90T@P23	$31,4 \pm 8,7$

La mesure de la conductivité des composites a posé d'autres problèmes pour la mise en place d'une mesure par la méthode 4-pointes. Pour cette méthode, il faut apposer 4-pointes à la surface d'un matériau conducteur pour effectuer la mesure. Or, les composites étant sous forme

de poudre, la mesure est habituellement réalisée sur des pastilles compressées. Nos composites contenant une très forte quantité de silice, les différents essais de pastillage n'ont abouti qu'à une fissuration des pastilles lors de leur extraction du moule. De plus, cette fissuration se produit quel que soit le temps mis pour pastiller, la pression exercée et même en effectuant des paliers lors de la montée et de la descente en pression. La mesure de conductivité des composites par la méthode 4-pointes que nous envisageons d'utiliser n'a, par conséquent, pas pu être effectuée.

Nous avons alors essayé de déposer les composites sur un substrat plat isolant (plaque de verre) pour faire un film. Après nettoyage dans une solution très corrosive de Piranha (mélange de H_2SO_4 à 96% et H_2O_2 à 30%, 2/3 – 1/3 en volume) pour éliminer tous les composés organiques et obtenir une meilleure mouillabilité, des gouttes de suspension des composites dispersés dans un solvant, sont déposées sur la plaque et le solvant est laissé évaporer. Lorsque l'évaporation est terminée, d'autres gouttes peuvent être ajoutées pour augmenter la quantité de composite déposée sur la plaque. Lorsque le solvant est de l'eau ou de l'éthanol, l'évaporation est rapide (30 min maximum pour l'eau) à température ambiante et le dépôt formé est en forme de marc de café, c'est-à-dire que le composite s'agrége sur le front extérieur de la goutte lors de l'évaporation. Même si le procédé a été répété, nous ne sommes jamais parvenus à obtenir un contact électrique quelque part sur la plaque. Pour limiter cette évaporation rapide, nous avons utilisé du propylène carbonate (PC) qui présente une température d'ébullition élevée (242 °C) et qui permet de disperser en partie la PANI³³. Dans ce cas, le dépôt est en apparence plus lisse et homogène macroscopiquement mais ici aussi aucune conductivité n'est obtenue (même en augmentant la quantité de composite). Cela peut venir de plusieurs facteurs : (1) pour éliminer le PC nous avons dû chauffer à plus de 100 °C, ce qui a pu déprotoner le composite, le rendant donc isolant ; (2) le composite s'étale sur la plaque de manière inhomogène microscopiquement ne créant ainsi pas de contact ; (3) le composite n'accroche pas la plaque et est facilement décrochable par simple contact. Il se pourrait alors que les pointes du multimètre enlèvent le composite sur son passage, coupant donc le contact électrique. Finalement, il se peut que le film soit trop fin pour que la pointe du multimètre puisse mesurer un signal. Il est à noter qu'à cause de la faible accroche du film sur la plaque, plonger celle-ci dans une solution basique ou acide pour déprotoner ou protoner la PANI résulte en son décrochage en morceaux après 2 ou 3 séchages. Il nous a fallu alors trouver un autre substrat pour mesurer la conductivité des composites sans toucher directement au dépôt.

Ainsi, effectuer le dépôt entre deux électrodes très rapprochées permettrait de mesurer une conductivité entre deux points sans toucher physiquement le film avec un appareil externe. Pour cela, nous avons décidé d'utiliser des plateformes capteurs MSP 632 de la marque Heraeus

(Figure 4-16 - elles ne sont plus commercialisées à la date d'impression de cette thèse). Le substrat consiste en une plaque céramique de 6,1 x 3,2 mm (Longueur x Largeur) sur laquelle est déposée de l'extérieur à l'intérieur : une résistance chauffante de 17,5 Ω , un capteur de température (Pt1000) et deux électrodes de platine interdigitées. Les électrodes font 10 μm de large et sont séparées de 10 μm .

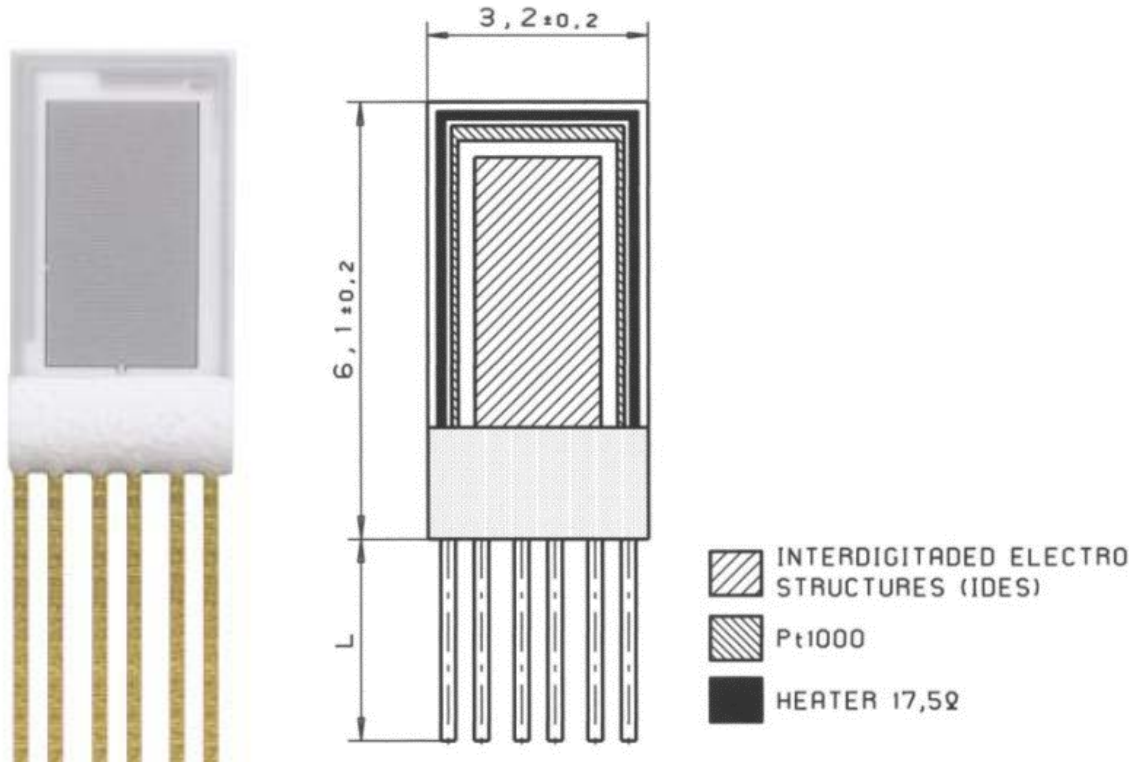


Figure 4-16 : Plateforme capteur MSP 632 de Heraeus© composée de 2 électrodes interdigitées ainsi que d'une résistance chauffante et d'un capteur de température intégré.

Pour réaliser le dépôt, la surface est lavée à l'éthanol sous ultrasons puis séchée. Une suspension à 3,3 g.L^{-1} est préparée par dispersion des composites dans de l'éthanol par ultrasons puis 30 gouttes successives de 10 μL sont déposées sur le capteur en laissant l'éthanol s'évaporer à chaque fois. Au-delà de 10 μL , la tension de surface ne retient pas la goutte sur le substrat et déborde. Déposer 30 gouttes permet d'avoir au maximum 1 mg de composite sur toute la surface du capteur. Cette valeur est un maximum puisque les composites se redispersent très mal dans l'éthanol à cette concentration. Comme cela est visible sur la figure 4-17, le dépôt est constitué de multiples agrégats de composite à sa périphérie en raison d'une évaporation de type marc de café.

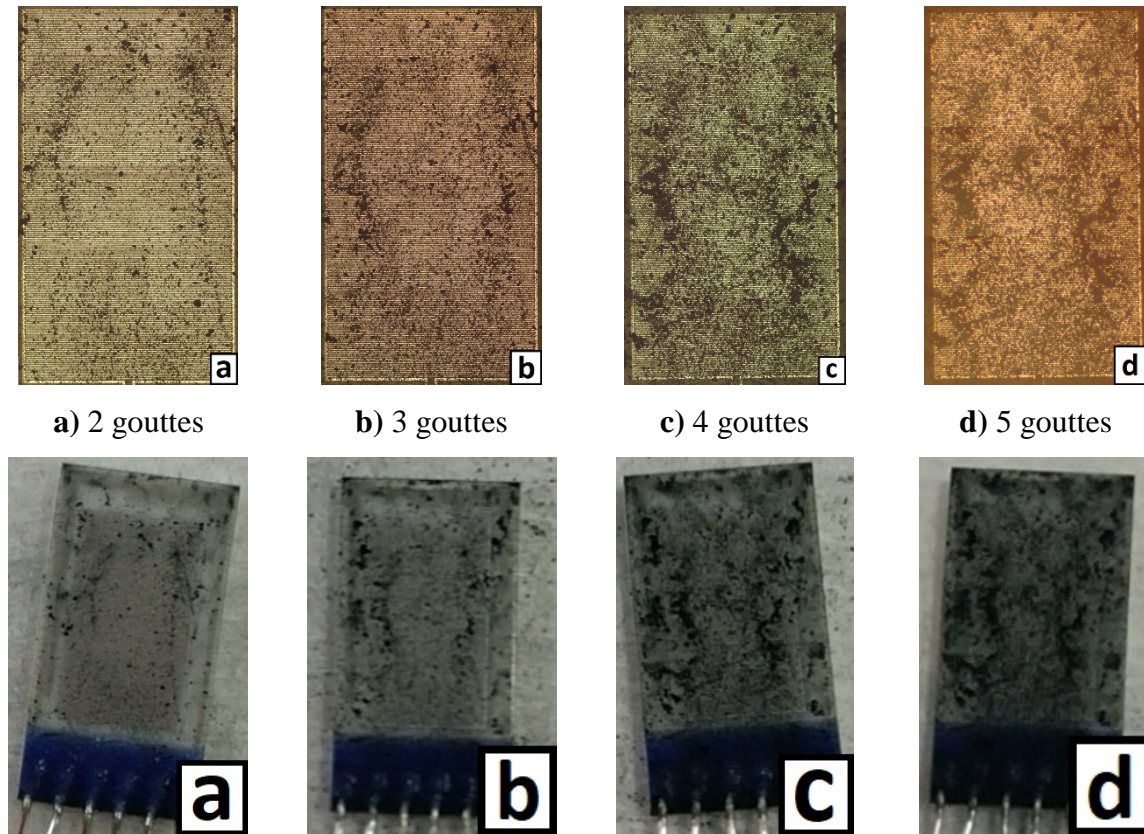


Figure 4-17 : Clichés obtenus au moyen d'un microscope optique (haut) et d'un appareil photo (bas) d'un dépôt de S300T@P30 par évaporation à T_{amb} de 30 gouttes successives.
 $[S300T@P30] = 3,3 \text{ g.L}^{-1}$, solvant EtOH.

En continuant le dépôt jusqu'à avoir déposé 30 gouttes de composite, la surface finit par être complètement noire et recouverte (Figure 4-18). Le film n'est pas homogène et laisse apparaître des cavités et de gros agrégats à sa surface. On peut également remarquer qu'il se désagrège sur les côtés par décrochage de petits morceaux.

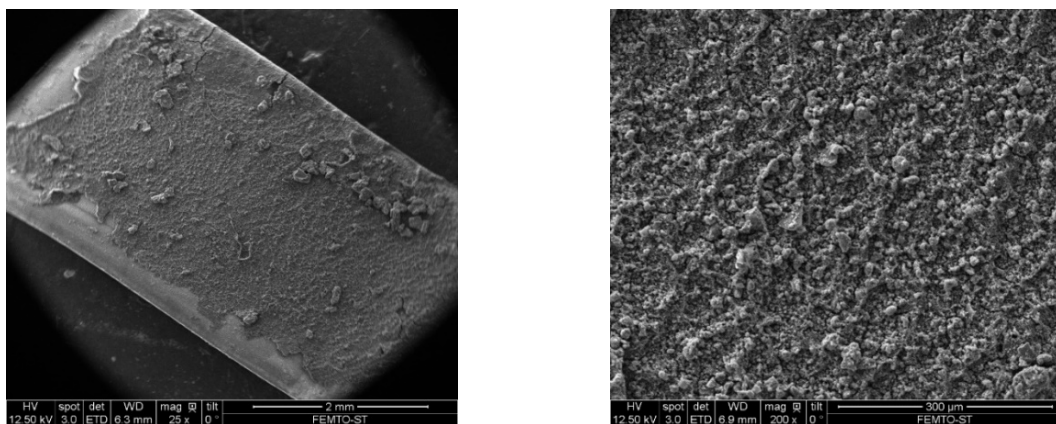


Figure 4-18 : Images MEB après le dépôt successif de 30 gouttes d'une solution de S3TP3 sur surface capteur à électrodes interdigitées puis évaporation du solvant. $[S300T@P30] = 3,3 \text{ g.L}^{-1}$, solvant EtOH.

Le tableau 4-11 montre les minima et maxima des valeurs de résistance et conductance ayant pu être mesurées pour la PANI seule et les 4 composites. Mis à part S160T@P20, tous les autres présentent une très grande gamme de résistance possible allant de quelques centaines de k Ω ou quelques M Ω à plus de 80 M Ω . Les minima correspondent à un caractère semi-conducteur alors que les maxima correspondent à un caractère isolant. Concernant S160T@P20, la résistance était très stable et faible (environ 75 Ω) avec un caractère conducteur. Pour comparaison, la résistance d'un fil électrique est comprise entre 1 et 5 Ω . En faisant augmenter la température de la surface sensible, la résistance du film à base de S160T@P20 augmente, ce qui n'est le cas que pour les conducteurs. Cela est très étonnant et nécessite d'être confirmé. Les semi-conducteurs quant à eux voient leur résistance chuter lorsque leur température augmente car l'énergie thermique permet aux électrons de traverser le gap plus facilement.

Certains composites ont été déposés plusieurs fois et les résistances changent d'un dépôt à l'autre. Cela est dû à la mauvaise dispersion des composites aboutissant à un dépôt aléatoire d'agrégats volumineux de composites. Il faut alors que les agrégats fassent le contact entre les deux électrodes éloignées de 10 μm mais il n'est pas possible de savoir à quel endroit et combien de fois ce contact est fait.

Tableau 4-11 : Mesures de résistivité/conductivité sur surface capteur à électrodes interdigitées. Dépôt de 30 gouttes de concentration 3,3 g.L⁻¹ dans l'EtOH et évaporation du solvant.

Échantillon	Résistance (Ω)	Conductance (μS)
	Min - Max	Min - Max
PANI	$663 \times 10^3 - 99 \times 10^6$	0,01 - 1,51
S300T@P10	$3 \times 10^6 - 80 \times 10^6$	0,01 - 0,33
S300T@P30	$50 \times 10^3 - 99 \times 10^6$	0,01 - 20,0
S160T@P20	74 - 76	$13 \times 10^3 - 14 \times 10^3$
S90T@P23	$880 \times 10^3 - 99 \times 10^6$	0,01 - 1,14

IV. Conclusion du Chapitre 4

Nous avons présenté et démontré dans ce chapitre que le greffage covalent de *N*-propylaniline à la surface des particules de silice permet de réaliser l'encapsulation homogène de celles-ci avec de la polyaniline par oxydation chimique. La monodispersité des particules de silice et la géométrie sphérique est même conservée jusqu'aux composites finaux.

Dans la première partie, concernant la modification de la surface des particules de silice par greffage de *N*-propylaniline, les mesures de spectroscopie IR et RMN ne nous ont pas

permis de mettre en évidence la présence de notre greffon sur les particules. Par contre, les résultats d'analyses élémentaires et d'ATG nous ont permis de quantifier la quantité de greffons sur nos particules avec 1,54 à 0,64 fonctions/nm² pour des densités de greffage élevée de 2,62 et 1,07 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ respectivement. De plus, les mesures de surface spécifique par adsorption d'azote ont montré que la microporosité a disparu et que la surface est devenue beaucoup plus hydrophobe et donc enrichie en espèces carbonées. Pour finir, la mesure du potentiel zêta en fonction du pH prouve qu'une modification de la surface a bien eu lieu avec une surface chargée positivement à pH acide < 5,5 pour les 3 populations, cette méthode montre que les particules de 160 et 300 nm ont aussi été modifiées avec succès.

Les particules modifiées ont ensuite été utilisées dans la seconde partie pour réaliser une encapsulation de PANI contrôlée. La polymérisation de l'aniline se fait préférentiellement à la surface des particules de manière homogène quelle que soit la température. Cependant, à 0 °C, les composites cœur@coquilles sont tous englués alors qu'à température ambiante, l'encapsulation n'agglomère pas les particules. De plus, pour pouvoir contrôler l'encapsulation, il faut limiter la formation de PANI_{bulk}. Ainsi, lorsque la concentration initiale en aniline est inférieure à 30 % en masse, la formation de PANI_{bulk} peut être limitée voire éliminée. Pour finir, du fait de la certaine homogénéité de la coquille, nous avons appliqué et montré la validité d'une théorie qui permet de prévoir l'épaisseur finale du dépôt d'après les conditions initiales de synthèse. Malgré la faible stabilité des colloïdes en solution, le potentiel zêta à pH = 3,0 montre que c'est bien la PANI qui guide la charge des composites. La friabilité des pastilles nous a empêché de mesurer la conductivité des composites par la méthode 4-pointes. Nous avons donc essayé une méthode alternative par dépôt sur des surfaces capteurs et les résultats obtenus restent très aléatoires. D'autres investigations restent donc à mener pour élaborer une méthode de dépôt permettant la formation de couches fines et homogènes. Il serait également intéressant d'effectuer ces synthèses dans des volumes beaucoup plus grands pour s'approcher des standards de l'industrie. En effet, N. Kohut-Svelko a montré qu'il était possible de réaliser des cœur@coquilles de particules de polystyrène avec de la PANI dans des volumes de 50 L³⁴.

Avant de conclure totalement notre étude, dans le prochain chapitre seront présentées des perspectives d'applications avec la présentation de résultats préliminaires sur l'adsorption de métaux en solution et la détection de gaz.

Bibliographie du Chapitre 4 :

1. Roosz, N. *et al.* Synthesis and Characterization of PANI-Silica composites - Raspberry vs core-shell structures. *J. Colloid Interface Sci.* **502**, 184–192 (2017).
2. Riede, A. *et al.* In Situ Polymerized Polyaniline Films. 2. Dispersion Polymerization of Aniline in the Presence of Colloidal Silica. *Langmuir* **16**, 6240–6244 (2000).
3. Fedorova, S. & Stejskal, J. Surface and precipitation polymerization of aniline. *Langmuir* **18**, 5630–5632 (2002).
4. Stejskal, J. *et al.* Surface Polymerization of Aniline on Silica Gel. *Langmuir* **19**, 3013–3018 (2003).
5. Liu, P. *et al.* In situ chemical oxidative graft polymerization of aniline from silica nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* **87**, 109–113 (2004).
6. Liu, B.-T. *et al.* Conductive polyurethane composites containing polyaniline-coated nano-silica. *J. Colloid Interface Sci.* **393**, 138–142 (2013).
7. Wheelwright, W. V. K. *et al.* A Novel Low Solvent Method for Grafting Polyaniline to Silylated Silica. *Macromol. Symp.* **298**, 51–56 (2010).
8. Park, D. E. *et al.* Stimuli-responsive polyaniline coated silica microspheres and their electrorheology. *Smart Mater. Struct.* **25**, 11 (2016).
9. Weng, C.-J. *et al.* Preparation of gold decorated SiO₂@polyaniline core-shell microspheres and application as a sensor for ascorbic acid. *Electrochim. Acta* **95**, 162–169 (2013).
10. Dai, C.-F. *et al.* Using silane coupling agents to prepare raspberry-shaped polyaniline hollow microspheres with tunable nanoshell thickness. *J. Colloid Interface Sci.* **394**, 36–43 (2013).
11. Jafarzadeh, M. *et al.* Synthesis of silica-polypyrrole core-shell nanocomposite using in situ γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES)-modified nanosilica. *Synth. Met.* **162**, 466–476 (2012).
12. Marini, M. *et al.* Functionally modified core-shell silica nanoparticles by one-pot synthesis. *Colloids Surf., A* **317**, 473–481 (2008).
13. Berendsen, G. E. & Galan, L. de. Preparation and Chromatographic Properties of Some Chemically Bonded Phases for Reversed-Phase Liquid Chromatography. *J. Liq. Chromatogr.* **1**, 561–586 (1978).

14. Brinker, C. & Scherer, G. W. Chapter 10: Surface Chemistry and Chemical Modification. in *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* 617–672 (Academic Press, London, 1990).
15. Bourgeat-Lami, E. *et al.* Poly(ethyl acrylate) latexes encapsulating nanoparticles of silica: 1. Functionalization and dispersion of silica. *Polymer* **36**, 4385–4389 (1995).
16. Pardal, F. *et al.* Modification of silica nanoparticles by grafting of copolymers containing organosilane and fluorine moieties. *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.* **47**, 4617–4628 (2009).
17. Bartholome, C. *et al.* Nitroxide-Mediated Polymerization of Styrene Initiated from the Surface of Silica Nanoparticles. In Situ Generation and Grafting of Alkoxyamine Initiators. *Macromolecules* **38**, 1099–1106 (2005).
18. Stöber, W. Chemische Adsorption von Methylchlorsilanen an kristallinem und amorphem Siliziumdioxid. *Kolloid-Zeitschrift* **149**, 39–46 (1956).
19. Stöber, W. *et al.* Chemisorption von Alkoholen an Amorphem Siliciumdioxid. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **604**, 104–110 (1957).
20. Brinker, C. & Scherer, G. W. *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. (Academic Press, London, 1990).
21. Brown, H. C. *et al.* Chapter 14 - Dissociation Constants. in *Determination of Organic Structures by Physical Methods* (eds. Nachod, F. C. & Braude, E. A.) 567–662 (Academic Press, London, 1955).
22. Lascelles, S. F. & Armes, S. P. Synthesis and characterization of micrometre-sized, polypyrrole-coated polystyrene latexes. *J. Mater. Chem.* **7**, 1339–1347 (1997).
23. Kohut-Svelko, N. *et al.* Study of a Nanocomposite Based on a Conducting Polymer: Polyaniline. *Langmuir* **21**, 1575–1583 (2005).
24. Maeda, S. *et al.* Surface Characterization of Conducting Polymer-Silica Nanocomposites by X-ray Photoelectron Spectroscopy. *Langmuir* **11**, 1899–1904 (1995).
25. Perruchot, M. *et al.* The role of a silane coupling agent in the synthesis of hybrid polypyrrole–silica gel conducting particles. *J. Mater. Chem.* **8**, 2185–2193 (1998).
26. Yang, F. *et al.* Preparation of uniform silica/polypyrrole core/shell microspheres and polypyrrole hollow microspheres by the template of modified silica particles using different modified agents. *J. Colloid Interface Sci.* **301**, 470–478 (2006).
27. Stejskal, J. *et al.* Reprotonated polyanilines: The stability of conductivity at elevated temperature. *Polym. Degrad. Stab.* **102**, 67–73 (2014).
28. Stejskal, J. *et al.* Oxidative stability of polyaniline. *Polym. Degrad. Stab.* **97**, 1026–1033 (2012).

29. Ćirić-Marjanović, G. *et al.* Synthesis and Characterization of Self-Assembled Polyaniline Nanotubes/Silica Nanocomposites. *J. Phys. Chem. B* **113**, 7116–7127 (2009).
30. Konyushenko, E. N. *et al.* Polyaniline nanotubes: conditions of formation. *Polym. Int.* **55**, 31–39 (2006).
31. Trchová, M. & Stejskal, J. Polyaniline: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **83**, 1803–1817 (2011).
32. Lovett, J. R. *et al.* One-Pot Preparation of Conducting Polymer-Coated Silica Particles: Model Highly Absorbing Aerosols. *Adv. Funct. Mater.* **24**, 1290–1299 (2014).
33. Shim, G. H. *et al.* Inkjet-printed electrochromic devices utilizing polyaniline–silica and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–silica colloidal composite particles. *J. Mater. Chem.* **18**, 594–601 (2008).
34. Kohut-Svelko, N. *et al.* Overview of the preparation of pure polyaniline and conductive composites in dispersed media and by thermal processes: from laboratory to semi-industrial scale. *Polym. Int.* **55**, 1184–1190 (2006).

Chapitre 5

Perspectives d'applications

I. Introduction

La découverte des propriétés conductrices des polymères conducteurs intrinsèques¹⁻³ a permis de créer une alternative aux métaux et aux semi-conducteurs. De nombreuses applications ont donc été développées comme notamment les encres conductrices⁴, les matériaux électrorhéologiques^{5,6}, les capteurs⁷⁻⁹ ou encore les supercondensateurs^{10,11}. Dans ce chapitre sont présentés les résultats préliminaires obtenus avec nos composites silice-PANI quant à leur utilisation pour deux applications environnementales, à savoir la dépollution des eaux pour l'aspect particulaire qui ne met en jeu que le pouvoir chélatant des doublets libres des azotes de la PANI et la détection de gaz pour l'aspect conducteur basée sur une modification des propriétés électriques de la PANI lorsqu'elle interagit avec certaines molécules.

II. Adsorption de métaux en solution

II.A. Introduction et généralités

La dépollution des eaux par la capture des ions métalliques est un enjeu mondial de santé publique. Elle peut être réalisée notamment par filtration¹² ou par adsorption à la surface de colloïdes¹³. La polyaniline a déjà montré sa capacité à adsorber les ions métalliques tels que le Cadmium(II)^{14,15}, le Plomb(II)^{14,16}, le Nickel(II)^{14,17} ou encore le Cuivre(II)^{14,18,19}. Le Cuivre (II) étant l'ion métallique le plus étudié pour la dépollution des eaux, nous avons testé la capacité d'adsorption de nos composites vis-à-vis de cet ion. Dans la législation française, la concentration limite en cuivre pour l'eau de source et l'eau rendue potable par traitement²⁰ est de 2 mg.L⁻¹. Les exemples d'utilisation de composites silice-PANI pour l'adsorption d'ions Cu²⁺ sont tout de même assez rares et pour exemple, F. Belaïb a utilisé des particules de silice poreuses de diamètre compris entre 63 et 200 µm et de 500 m².g⁻¹ de surface spécifique (volume poreux de 75 cm³.g⁻¹) avec et sans PANI. Il a montré que les particules de silice seules ne permettaient pas l'adsorption d'ions Cu²⁺ (10 mg.L⁻¹) et ce quel que soit le pH de la solution. Lors de l'utilisation de composites silice-PANI, il a, par contre, obtenu un plateau de saturation dès 20 min avec une adsorption proche de 100 %²¹. Nous allons donc comparer la capacité d'adsorption des ions Cu²⁺ en solution par de la PANI seule, par des composites Silice-PANI et par de la silice encapsulée par la PANI (SiO₂@PANI), tous obtenus avec les mêmes paramètres de polymérisation chimique de l'aniline. Pourtant, l'utilisation de la PANI pour cette

opération pourrait permettre, grâce à ses propriétés conductrices, de valoriser le Cuivre(II) adsorbé. Effectivement, il serait envisageable après adsorption, de réaliser la réduction du Cuivre(II) contenu dans les composites pour le déposer sur une cathode dans un montage électrochimique.

Deux paramètres sont importants dans le cadre de l'adsorption d'ions métalliques : le pH de la solution et la nature du contre-ion du sel métallique. Une étude interne à notre équipe de recherche a montré que l'utilisation de sel de dichlorure de cuivre (CuCl_2) permettait l'obtention de meilleurs rendements que d'autres sels de cuivre comme le sulfate de cuivre (CuSO_4). Nous avons donc utilisé du dichlorure de cuivre di-hydraté. Concernant le pH, nous l'avons fixé à une valeur de $6,0 \pm 1,0$ ^{16,21,22} afin de déprotoner la polyaniline et de diminuer les répulsions électrostatiques entre les ions Cu^{2+} et la PANI se produisant à des $\text{pH} < 6,0$ tout en évitant la précipitation du cuivre à des $\text{pH} \geq 7,0$ ¹⁵.

II.B. Protocole

De manière à pouvoir comparer nos résultats à ceux de la littérature, la concentration initiale en ions Cu^{2+} est fixée à environ 10 mg.L^{-1} tandis que la concentration en PANI varie de 1 à 10 g.L^{-1} . Dans un protocole typique de mesure, une solution à 100 mg.L^{-1} en Cu^{2+} est préparée à $\text{pH} = 6,0$ en solubilisant $134,2 \text{ mg}$ de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans 500 mL d'eau doublement distillée. Elle est ensuite diluée pour faire plusieurs solutions de 50 mL à 10 mg.L^{-1} pour les études cinétiques et 20 mL dans le cas d'adsorptions durant 24 h . L'ajustement du pH est effectué par ajout de faibles volumes d'une solution d'hydroxyde de sodium de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Les solutions sont mises sous agitation à 300 rpm à température ambiante, puis la masse désirée en adsorbant est ajoutée pour démarrer l'adsorption. Chaque solution est traitée par ultrasons durant 5 min pour disperser l'adsorbat. Les cinétiques nécessitent des prélèvements de 5 mL de solution à 10 min , 30 min , 1 h , 2 h , 3 h , 4 h et 24 h , puis une centrifugation est réalisée pour ne récupérer que le surnageant. La quantité de Cu^{2+} restante en solution est par la suite mesurée par spectroscopie d'adsorption atomique après étalonnage avec des solutions tampons en Cu^{2+} de 1 ; 1,5 ; 2 ; 4 ; 6 ; 8 et 10 mg.L^{-1} . Les résultats seront présentés en fonction de la capacité d'adsorption (C_a) d'ions Cu^{2+} par gramme d'adsorbat d'après l'équation (5-1). La concentration massique en Cu^{2+} est exprimée en mg.L^{-1} et celle de l'adsorbat en g.L^{-1} .

$$C_a (\text{mg.g}^{-1}) = \frac{([\text{Cu}^{2+}]_{\text{initiale}} - [\text{Cu}^{2+}]_{\text{restante}})}{[\text{Adsorbat}]} \quad (5-1)$$

II.C. Résultats préliminaires

Dans une première série d'expériences nous avons étudié l'effet de la concentration en PANI seule (1 à 10 g.L⁻¹) sur les cinétiques d'adsorption des ions Cu²⁺ (Figure 5-1). Dans le cas d'une concentration en polymère de 1,0 g.L⁻¹, la capacité d'adsorption augmente grandement pour atteindre 5,7 mg.g⁻¹ en 4 h mais chute ensuite à 2,4 mg.g⁻¹ au bout de 24 h. On peut supposer que, puisque l'adsorption est réalisée à pH 6,0 pour ne pas avoir de répulsions électrostatiques entre les Cu²⁺ et la PANI⁺ protonée, la PANI neutre est mal dispersée à ce pH et sédimente (même si l'agitation masque ce point). Par manque de temps la manipulation n'a pas pu être répétée, il faudrait donc refaire l'adsorption pour confirmer ce point. Pour des concentrations supérieures à 3,0 g.L⁻¹, la capacité d'adsorption augmente très peu les 4 premières heures pour atteindre un palier de saturation inférieur à 1,0 mg.g⁻¹. Puisqu'un palier est atteint et que la capacité d'adsorption ne diminue pas au bout de 24 h, le comportement visible pour 1,0 g.L⁻¹ de PANI ne se produit pas pour une concentration supérieure à 3,0 g.L⁻¹. La PANI étant déjà trop concentrée, elle n'est pas stable dès le début de la cinétique et on ne constate pas cette diminution.

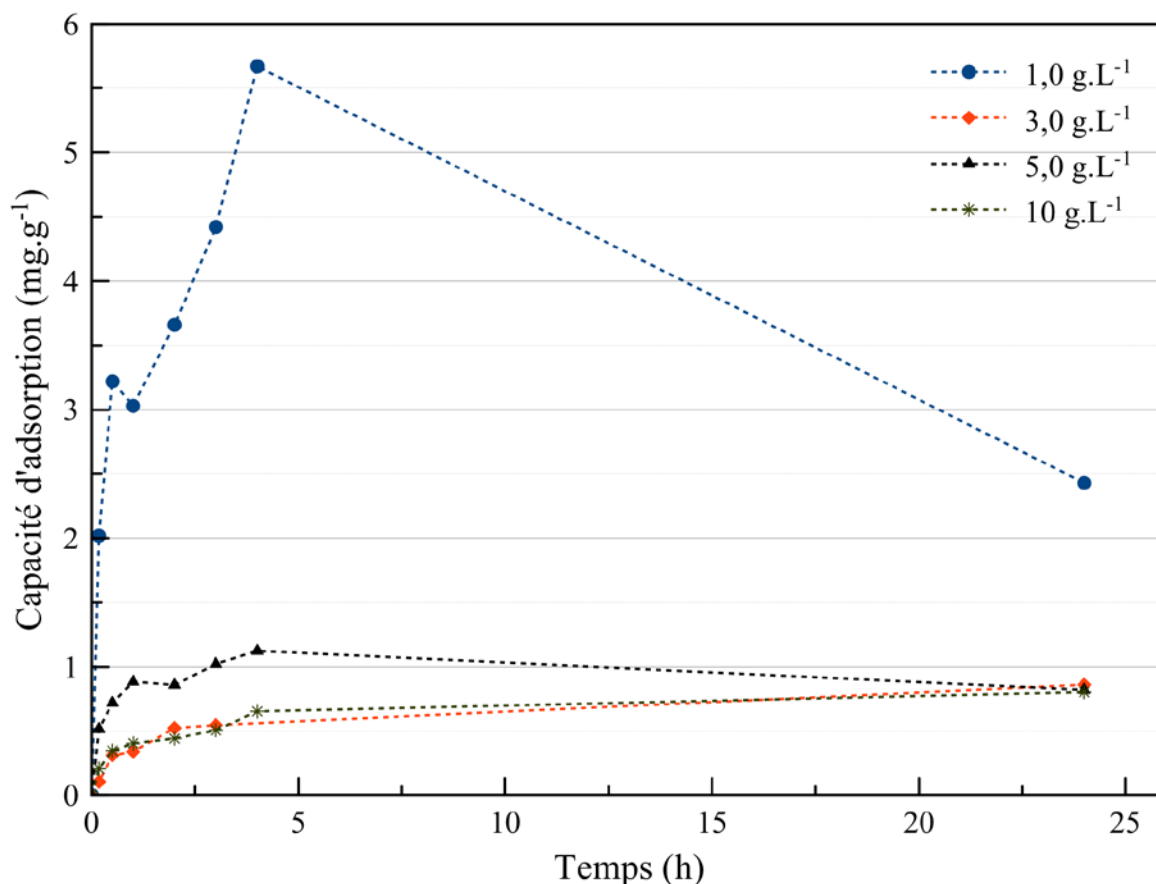


Figure 5-1 : Cinétique de rétention des ions Cu(II) en fonction de la concentration massique en PANI
pH = 6,0 ; [Cu(II)]_{initiale} = 10 mg.L⁻¹.

Concernant la cinétique et plus particulièrement l'apparition du palier de saturation, on constate que plus de 50 % du palier est atteint dès 1 h. F. Belaib n'a pas effectué de cinétique uniquement avec de la PANI mais a obtenu le palier de saturation dès 20 min avec ses composites silice-PANI²¹. M.E. Mahmoud a également obtenu un plateau vers 20 min avec l'utilisation de composite à base d'un mélange post-synthèse de particules de silice de 10-20 nm avec une matrice de PANI²². Pour de la PANI seule, L. Ai a utilisé de la PANI en structure de nano-bâtons synthétisée sous ultrasons et a obtenu un plateau après 100 min¹⁹. Nous avons donc des vitesses d'adsorption relativement similaires à ce qui se trouve dans la littérature.

La capacité d'adsorption pourrait paraître faible mais elle représente la quantité d'ions Cu^{2+} adsorbée par gramme d'adsorbant. Ainsi même si, au bout de 24 h, elle est égale à 0,86 ; 0,82 et 0,80 mg.g^{-1} pour respectivement 3, 5 et 10 g.L^{-1} de PANI, cela équivaut à 26, 41 et 80 % d'ions adsorbés. Par conséquent, utiliser 10 g.L^{-1} de PANI permet l'adsorption de 4/5 des ions Cu^{2+} en solution.

Nous avons ensuite investigué les composites cœur@coquilles S300T@P30 composés de particules de silice de 300 nm de diamètre fonctionnalisées puis encapsulées par une épaisseur de 25 ± 4 nm en PANI et synthétisées à température ambiante (Cf chapitre 4). Seuls ces composites cœur@coquille ont été considérés car ce sont ceux possédant le plus fort pourcentage massique en PANI ($\%_m = 30$). Nous avons également préparé des composites SiO_2 -PANI selon le même protocole de synthèse (Cf chapitre 3) mais en utilisant des SiO_2 de 300 nm de diamètre non fonctionnalisées et comportant également un pourcentage massique de PANI de 30 % (S300-P30). Pour compléter l'étude, ces composites ont également été synthétisés à une température de 0 °C pour regarder l'effet de la température de synthèse. Dans un premier temps, dans le tableau 5-1 sont reportés les pourcentages ainsi que les capacités d'adsorption obtenus après 24 h pour des concentrations en composites de 1 g.L^{-1} .

Les cœur@coquilles ont une capacité relativement proche avec 0,48 et 0,40 mg.g^{-1} pour respectivement la synthèse à température ambiante et à 0 °C. Cela donne 4,8 et 4,0 % des ions Cu^{2+} adsorbés au bout de 24 h. Ceci est en accord avec la morphologie similaire de ces deux composites (Cf chapitre 4). Pour les composites avec des silices non encapsulées, la synthèse à température ambiante permet également une meilleure adsorption avec 1,57 mg.g^{-1} alors que celle à 0 °C adsorbe seulement 0,32 mg.g^{-1} . Ainsi, il semblerait que les synthèses réalisées à 0 °C aient les moins bonnes capacités d'adsorption. Lorsque les particules ne sont pas fonctionnalisées, la PANI polymérise sous forme d'une matrice compacte de particules alors que pour celles fonctionnalisées, une structure cœur@coquille est obtenue mais tous les composites sont englués entre eux. Les ions Cu^{2+} étant chélatés et s'adsorbant au niveau des

doublets non liants des azotes de la PANI, il est possible que la matrice compacte de PANI formée à 0 °C ne possède pas suffisamment de degrés de libertés pour fixer les ions Cu^{2+} sur les azotes.

Tableau 5-1 : Capacité et pourcentage d'adsorption des composites silice@PANI et silice-PANI à 1 g.L^{-1} au bout de 24 h à température ambiante. $[\text{Cu(II)}] = 10\text{ mg.L}^{-1}$ et $\text{pH} = 6$.

Échantillon	C_a (mg.g^{-1})	Pourcentage d'adsorption
PANI	2,43	24,3
S300T@P30 – T_{Amb}	0,48	4,8
S300T@P30 – 0 °C	0,40	4,0
S300-P30 – T_{Amb}	1,57	15,7
S300-P30 – 0 °C	0,32	3,2

Toutes ces valeurs restent inférieures à celles de la PANI seule à 1 g.L^{-1} . Néanmoins, les composites silice@PANI et silice-PANI ne possèdent que 30 % en masse de PANI et en conséquence, la concentration en PANI dans les composites n'est que d'environ $0,3\text{ g.L}^{-1}$. Cette capacité d'adsorption est comprise dans la gamme des résultats obtenus dans d'autres études pour des tests similaires qui vont de $1,0^{21}$ à $10^{14,19}\text{ mg.g}^{-1}$.

Pour pouvoir comparer les pourcentages d'adsorption, des adsorptions de 24 h ont été effectuées pour des concentrations en composites de 1 à 10 g.L^{-1} équivalent concentration PANI, c'est-à-dire de 3 à 33 g.L^{-1} en composite. Sur la figure 5-2 sont reportés tous les pourcentages d'adsorption obtenus avec la concentration en composite sur l'axe du bas et la concentration en PANI correspondante sur l'axe du haut. On constate que le pourcentage adsorbé évolue pratiquement dans le même sens quel que soit l'adsorbat lorsque leur concentration augmente. Ainsi, plus on met d'adsorbat dans le milieu, plus la quantité d'ions Cu^{2+} diminue en solution, ce qui est attendu. Le graphique peut être découpé en deux parties, la première pour les concentrations en composites allant de 3 à 10 g.L^{-1} et la seconde allant de 10 à 33 g.L^{-1} . Pour les concentrations en composites inférieures à 10 g.L^{-1} (3 g.L^{-1} de PANI), le pourcentage d'adsorption varie peu et reste inférieur à 30 %. Ensuite pour les concentrations en composites supérieures à 10 g.L^{-1} , le pourcentage d'adsorption augmente beaucoup jusqu'à 80 % environ pour tous les échantillons et 71 % pour S300-P30 synthétisé à 0 °C pour une concentration de 10 g.L^{-1} équivalent PANI (soit 33 g.L^{-1} pour les composites). Sachant que la limite de concentration en Cu^{2+} est de 2 mg.L^{-1} dans l'eau rendu potable par traitement, l'adsorption par 33 g.L^{-1} durant 24 h serait viable pour traiter l'eau.

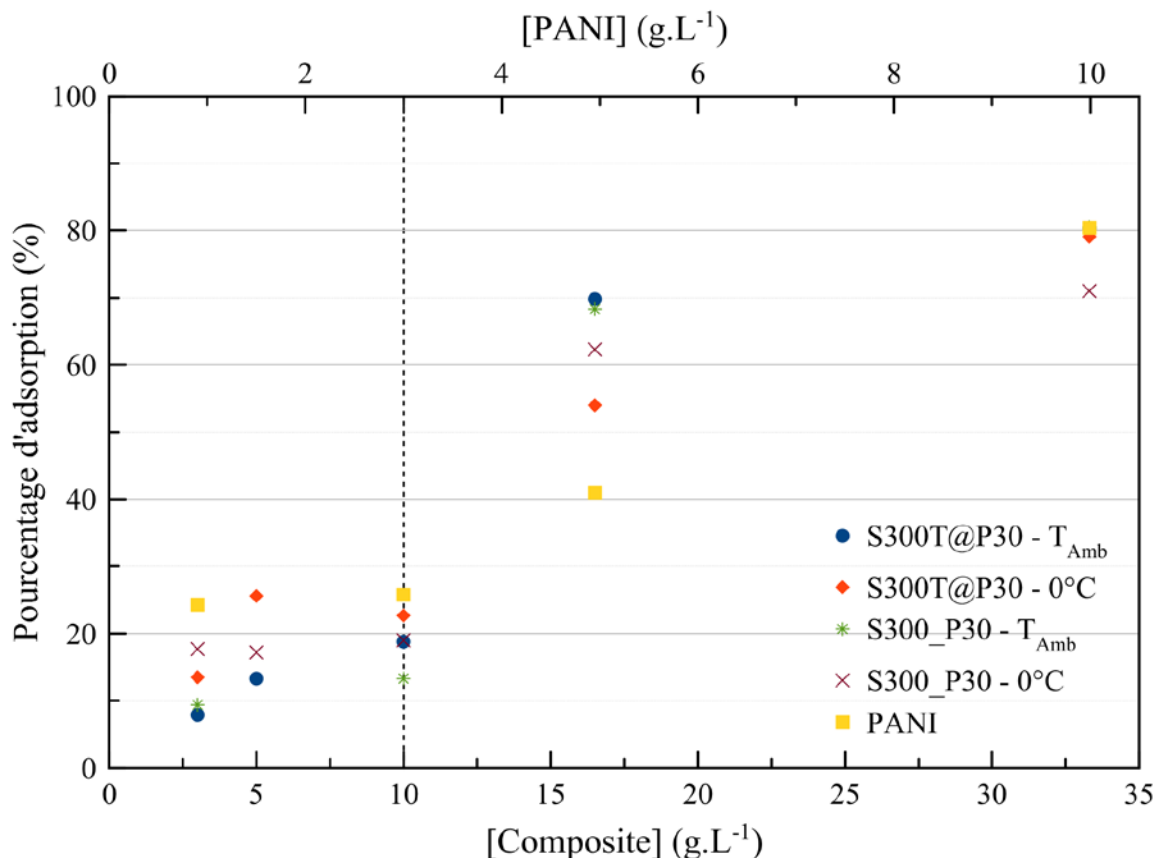


Figure 5-2 : Pourcentage d'adsorption après 24 h en fonction de la concentration massique en PANI (échelle du haut) ou des composites (échelle du bas) à pH = 6,0 et $[\text{Cu(II)}]_{\text{initiale}} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$: S300T@P30 - T_{Amb} (rond bleu), S300T@P30 - 0°C (losange rouge), S300-P30 - T_{Amb} (étoile verte), S300-P30 - 0°C (croix violette) et la PANI (carré jaune).

F. Balaib a adsorbé 100 % des 10 mg.L^{-1} d'ions Cu^{2+} en utilisant 10 g.L^{-1} de composites silice-PANI au bout de 120 min (la proportion en PANI n'est pas connue)²¹ alors que L. Ai a adsorbé 76 % d'une solution à 10 mg.L^{-1} d'ions Cu^{2+} avec 10^{-2} g.L^{-1} de nano-bâtons de PANI après 300 min¹⁹. *A contrario*, C. Zhou a adsorbé après 900 min 15 % d'ions Cu^{2+} en partant d'une solution à $63,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de Cu^{2+} (c'est-à-dire $9,5 \text{ mg.L}^{-1}$ d'ions adsorbés) et $1,6 \text{ g.L}^{-1}$ de nano-tours de PANI¹⁴.

Ces différences de capacité d'adsorption sont similaires aux différences observées pour le charbon actif. A. Netzer et D.E. Hughes avaient investigué la capacité d'adsorption de 10 charbons actifs de fournisseurs différents pour l'adsorption de 10 mg.L^{-1} d'ions métalliques dont Cu^{2+} . Ils avaient ainsi obtenu des pourcentages d'adsorption allant de 5 à 93 % suivant les charbons actifs utilisés après 2 h de mise en contact (concentration en charbon actif de 5 g.L^{-1})²³. Concernant le chitosan, K.H. Chu a par exemple montré pour l'adsorption de 10 mg.L^{-1} d'ions Cu^{2+} la possibilité d'en adsorber jusqu'à environ 83 % en utilisant 5 g.L^{-1} de chitosan après 50 à 100 min²⁴. W.S. Wan Ngah et son équipe ont également résumé les meilleurs résultats

obtenus par des composites comprenant du chitosan et les capacités d'adsorption varient grandement pour les ions Cu^{2+} : de $8,18 \text{ mg.g}^{-1}$ avec des composites sable-chitosan à plus de 500 mg.g^{-1} pour des composites clinoptilolite-chitosan²⁵. Le composite testé présente donc des capacités d'adsorption correct et d'autres investigation sont nécessaire pour confirmer et optimiser la procédure.

II.D. Conclusions et ouvertures sur l'adsorption de cuivre (II)

Les cinétiques d'adsorption avec la PANI seule ont montré que plus de 50 % du palier de saturation est atteint après 1 h. Cette vitesse est comprise dans la gamme obtenue par d'autres études réalisées sur la PANI et ses composites pour l'adsorption de 10 mg.L^{-1} d'ions Cu^{2+} qui va de $20^{21,22}$ à 100^{19} min. Le relargage de Cu^{2+} lorsqu'une faible concentration de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ en PANI est utilisée laisse penser que le polymère, qui a été dispersé par ultrasons au début de la cinétique, s'agrège entre 4 et 24 h en libérant l'ion métallique. En augmentant la concentration en PANI, il devient plus difficile de disperser le polymère et donc on ne constate pas ce phénomène. Les adsorptions de 24 h en présence des composites $\text{SiO}_2\text{-PANI}$ et $\text{SiO}_2\text{@PANI}$ avec des particules de silice de 300 nm et 30 % en masse de PANI ont ensuite été effectuées. Pour pouvoir les comparer avec celle de la PANI seule, la proportion de PANI dans les composites a été prises en compte. Deux domaines ont pu être mis en évidence avec un premier pour les concentrations en composites inférieures à 10 g.L^{-1} (soit 3 g.L^{-1} de PANI environ) où le pourcentage d'adsorption reste relativement constant et en dessous de 30 %. Ensuite, pour des concentrations supérieures à 10 g.L^{-1} en composites, le pourcentage d'adsorption augmente jusqu'à environ 80 % pour tous les échantillons et 71 % pour S300-P30 synthétisé à 0°C pour 33 g.L^{-1} en composites (10 g.L^{-1} en PANI). Cela permet d'obtenir une eau avec 2 mg.L^{-1} de Cu^{2+} en accord avec la législation française.

Il serait donc intéressant de faire des cinétiques avec les composites sur des temps plus courts pour voir l'effet de la silice sur la capacité d'adsorption de la PANI. De plus, une méthode pour augmenter la surface spécifique de la PANI dans le cas des cœur@coquilles serait de dissoudre la silice présente dans les composites. Cela créerait des capsules vides de PANI où le solvant pourrait venir s'insérer. Pour finir, il serait possible d'élaborer un dispositif pour la récupération du cuivre. La PANI étant conductrice, il serait envisageable d'effectuer un dépôt par électrochimie avec l'utilisation des composites comme électrode. Ainsi, les ions Cu^{2+} adsorbés sur la PANI préalablement placée à l'anode pourraient être réduits sur une cathode en cuivre.

III. Détection de gaz à partir de surface résistive

III.A. Introduction et généralités

Les productions agricoles et chimiques émettent des gaz comme l'ammoniac (NH_3), l'éthanol (EtOH) et d'autres composés organiques volatiles (COV). Ces composés peuvent être dangereux à forte dose mais aussi lors d'une exposition de longue durée de moindre dose. Il est donc nécessaire d'avoir des techniques d'analyses de l'air pour pouvoir contrôler les seuils de dangerosité. Le problème est que les techniques d'analyse actuellement utilisées comme la chromatographie sont encombrantes, non déplaçables et ont besoin de gros apports en énergie pour fonctionner. Pour améliorer cela, plusieurs alternatives sont développées comme l'utilisation de capteurs piézoélectriques et de capteurs résistifs. Ce sont ces derniers qui vont nous intéresser. Des capteurs résistifs composés de surfaces sensibles en oxyde métallique, comme l'oxyde de zinc (ZnO) ou, le plus étudié, le dioxyde d'étain (SnO_2) ont ainsi été mis au point mais ceux-ci nécessitent souvent d'être portés à des températures supérieures à $200\text{ }^\circ\text{C}$ pour fonctionner de manière optimale²⁶. Ainsi, des capteurs à base de SnO_2 peuvent être sensibles à des COV (éthanol, méthanol, acétone, etc) à des concentrations inférieures à 1000 ppm mais ils doivent être chauffés à plus de $450\text{ }^\circ\text{C}$ et ne sont pas sélectifs²⁷. Pour permettre de réduire la température de fonctionnement optimale, de nouvelles morphologies ou traitements sont recherchés comme la calcination à $600\text{ }^\circ\text{C}$ d'un gel de ZnO permettant, après la fabrication du capteur, de détecter NH_3 à des concentrations inférieures à 100 ppm en quelques secondes à température ambiante²⁸. Les capteurs résistifs à base de polymères conducteurs sont donc une bonne alternative aux oxydes métalliques puisqu'ils sont sensibles naturellement à température ambiante comme c'est le cas de la PANI²⁹⁻³¹.

Le principe des capteurs résistifs repose sur la mesure de la variation de la résistance d'un matériau donné. En soumettant la surface à un gaz, il peut soit ne rien se passer, soit se produire une réaction chimique avec le gaz aboutissant à une variation de sa résistance (positive ou négative). Les matériaux semi-conducteurs sont les plus appropriés car ils ne possèdent que peu d'électrons dans leur bande de valence. Ainsi, lors de l'interaction avec une molécule de gaz, la mesure de la variation de ce nombre d'électrons, qui se traduit en variation de résistance, est plus précise. Ensuite, pour être efficace, un capteur doit pouvoir être réutilisé. L'objectif est donc d'être en mesure de retrouver l'état initial d'équilibre de la surface par désorption.

La polyaniline s'est montrée sensible à plusieurs gaz et le principe de détection est basé sur différents mécanismes qui dépendent de la nature de ce gaz. Pour la détection de composés organiques volatils tel que l'éthanol, seul un phénomène physique de gonflement intervient avec une diminution de l'organisation du film aboutissant à une augmentation de la résistance³². Dans le cas de gaz comme l'ammoniac, c'est une réaction d'équilibre avec la PANI qui se met en place où l'ammoniac (NH_3) déprotone la PANI- H^+ pour former NH_4^+ mais la PANI récupère son proton lors de l'étape de rinçage avec élimination de NH_3 ³³. Pour finir, il est possible de détecter des gaz oxydant comme l'ozone (O_3) mais celui-ci va oxyder l'éméraldine en pernigraniline sans possibilité de réduction par la suite. Pour rendre la détection répétable, il faut utiliser un médiateur qui réagira avec O_3 préférentiellement et produira ensuite une espèce qui agira comme dopant pour la PANI comme le diiode³⁴.

Cette réactivité est également modulable selon la morphologie⁹ du film puisqu'elle modifie sa surface spécifique et sa géométrie. Beaucoup de matériaux composites comportant de la PANI ont également été testés mais le plus souvent ils sont obtenus par association de la PANI avec des oxydes de métaux de transition³⁵ comme le dioxyde de titane^{36,37}. Dans notre cas, nous allons nous intéresser uniquement à l'aspect morphologique avec les composites à base de particules de silice encapsulée par la PANI en expérimentant de manière préliminaire la détection d'éthanol, d'ammoniac et d'humidité.

III.B. Préparation du substrat et montage expérimental

III.B.1. Élaboration de la surface sensible

La base du substrat est une surface HERAEUS MSP 632 composée de deux électrodes de platine interdigitées de 10 μm d'épaisseur et espacées de 10 μm ainsi qu'une résistance de chauffe et d'un capteur de température de type Pt1000. Des solutions à base de 3,3 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de PANI seule ou de particules de silice de différentes tailles encapsulées par de la PANI et dispersées par ultrasons dans l'éthanol sont préparées. Puis 30 gouttes successives de 10 μL sont déposées et laissées évaporer. Les substrats sont ensuite stockés avant utilisation.

III.B.2. Le montage expérimental

Le montage expérimental est schématisé sur la figure 5-3 et a été réalisé avec l'aide de Franck Berger et Jean-Baptiste Sanchez de l'Institut FEMTO-ST. Il est composé d'une voie

permettant la génération d'un taux précis d'humidité à partir d'un flux d'air sec à $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, d'une voie pour l'injection d'ammoniac à 100 ppm et $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et d'une voie pour des vapeurs d'éthanol à 30 ppm à $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Une seule voie est ouverte à la fois. La suite du circuit de gaz se compose de la cellule capteur hermétique en téflon puis d'une mise à l'évent. Le capteur est relié au connecteur électrique du couvercle de la cellule de détection qui est relié à une carte d'acquisition SGX SENSORTECH MICS-EK1 pilotée par ordinateur avec le logiciel SGX Gas Sensor Evaluation Kit fourni pour l'acquisition des données.

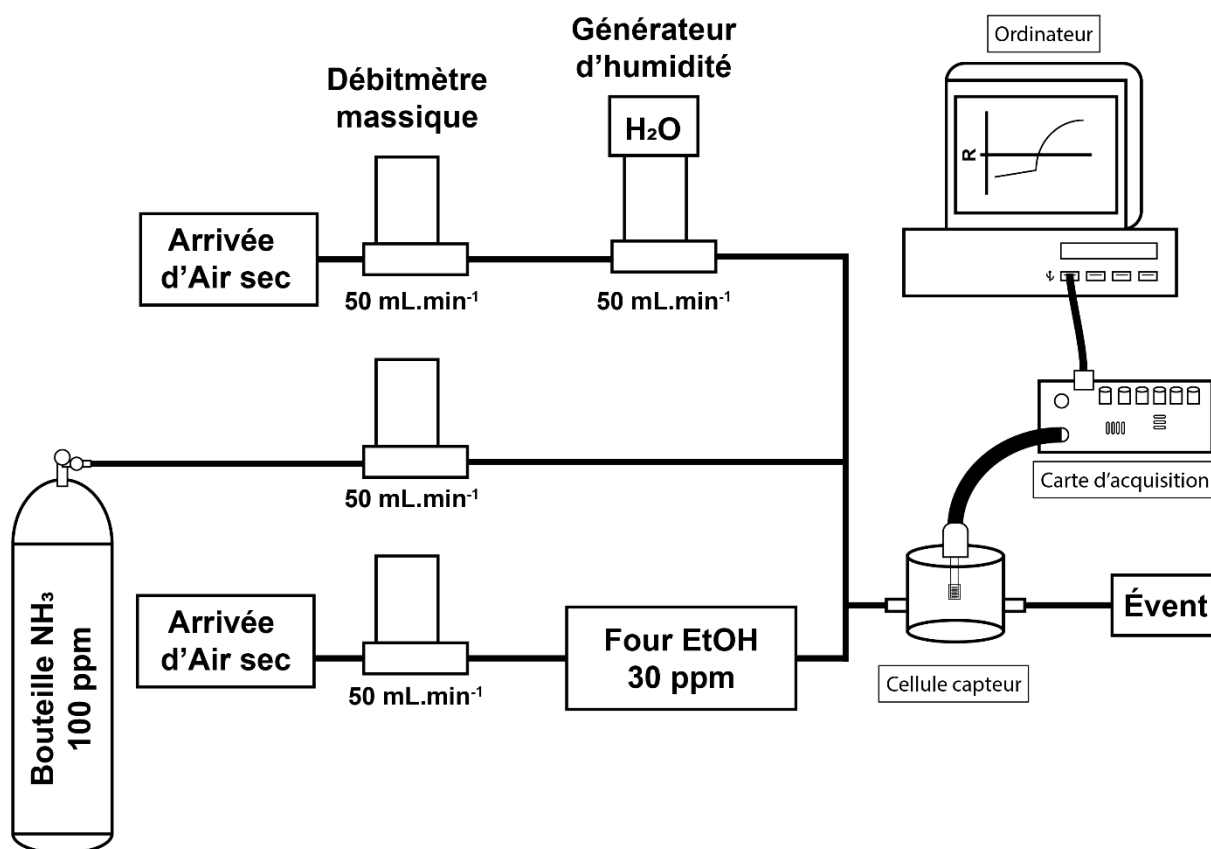


Figure 5-3 : Schéma du montage expérimental.

III.C. Résultats préliminaires

III.C.1. Détection de l'éthanol

L'éthanol (EtOH) est un solvant dont les vapeurs sont très inflammables et provoquent des étourdissements. Nous avons donc envisagé la détection de traces de vapeur en utilisant un tube à perméation couplé à un four permettant la production d'un flux constant à $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de 30 ppm d'éthanol. Pour regarder si notre dispositif permet la détection d' EtOH , les premiers tests ont été réalisés sur un substrat de PANI seule. La figure 5-4 est typique de tous les tests

effectués sur les différents substrats. Aucune variation ne se produit lors de l'injection d'EtOH que ce soit à température ambiante, comme ici, ou à une température plus élevée. Le mécanisme de détection de l'éthanol est un phénomène physique de gonflement avec l'EtOH qui s'insère dans la matrice polymère réduisant ainsi l'ordonnement du dépôt et aboutissant à une augmentation de la résistance³². Il est donc possible que la PANI ne puisse pas gonfler car le film est trop compact ou plus vraisemblablement qu'il n'y a pas suffisamment de matière pour la détection de 30 ppm. Dans tous les cas, nous n'avons pas pu réaliser la manipulation en injectant une quantité contrôlée et déterminée d'éthanol plus importante.

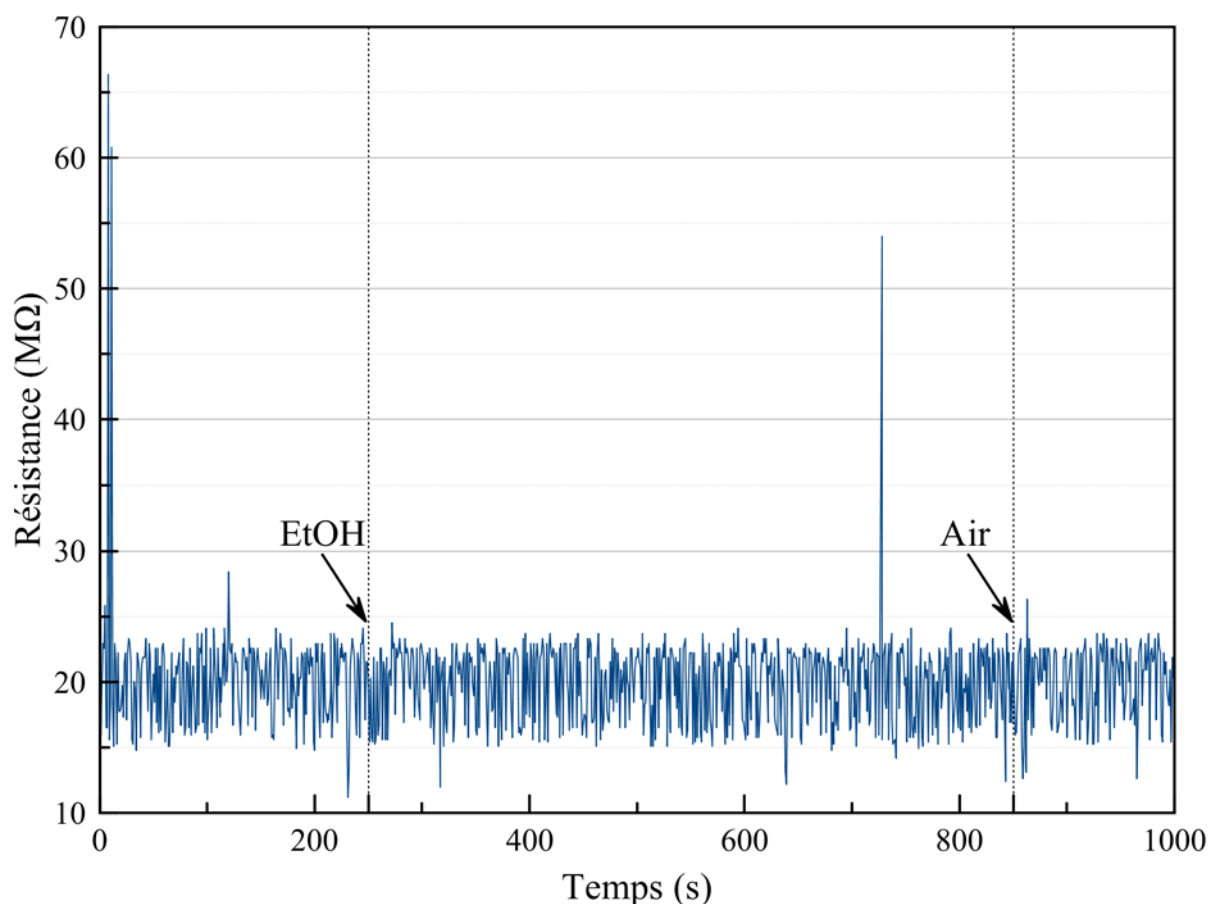


Figure 5-4 : Résistance en fonction du temps d'un capteur PANI pour la détection de 30 ppm d'EtOH à température ambiante et 0 % d'humidité. Injection de 10 min, flux de 50 mL.min⁻¹.

III.C.2. Détection de l'ammoniac

L'ammoniac (NH₃) est un gaz produit majoritairement en zone agricole dont la réglementation française prévoit une limite d'exposition de 10 ou 20 ppm pour une exposition de 8 h ou de court terme respectivement³⁸. Ce gaz est étudié par défaut avec la polyaniline car elle peut le détecter à température ambiante^{9,29,30,35}. Deux mécanismes d'interactions entre

l'ammoniac et la PANI sont possibles. L'ammoniac peut soit oxyder le polymère par transfert d'électrons, soit le déprotoner par transfert de protons³⁹. Ce dernier est un procédé de chimisorption où l'ammoniac vient s'adsorber au niveau des azotes de la PANI (3). La PANI est dopée sous forme de sel d'éméraldine PANI-H⁺A⁻ par un acide HA (avec A⁻ le contre-ion). L'ammoniac, avec son doublet non-liant sur l'azote peut se coordonner avec le proton dopant la PANI-H⁺ pour former le cation ammonium NH₄⁺ plus stable. L'ammoniac déprotonne ainsi la PANI en éméraldine base et sa résistance augmente. Or NH₄⁺, en déprotonant la PANI-H⁺ reste positionné vers les azotes du polymère au niveau des contre-ions A⁻ et le procédé inverse (gain de proton par la PANI) est également favorable. Les atomes d'azote du polymère ont une orbitale hybridée sp² et la formation d'une troisième liaison σ avec un atome d'hydrogène serait accompagnée par la diminution de l'énergie totale de la PANI. Cet équilibre chimique (5-2) permet, lorsqu'on arrête d'injecter de l'ammoniac, de rendre le proton à la PANI ce qui redope le film en sel d'éméraldine et abaisse sa résistance à nouveau^{33,40}.



Un dépôt de PANI a d'abord été réalisé pour vérifier la faisabilité de la détection. Le suivi de sa résistance au cours du temps est présenté sur la figure 5-5 débutant par 50 min sous air sec où l'on ne voit qu'une très faible augmentation de la résistance. Après le début de l'injection de NH₃, il faut attendre environ 3 min avant que la résistance de la PANI augmente. Puis, lorsqu'on commute à nouveau sous air sec après 10 min d'injection au total de NH₃, il faut attendre 3 nouvelles minutes pour que la résistance se stabilise. Ceci est cohérent avec le mécanisme d'action de l'ammoniac sur la PANI où l'ammoniac agit comme une base en déprotonant la PANI et élève sa résistance. Cependant, il n'y a pas de retour à la résistance d'origine, l'ammoniac n'est donc pas totalement désorbé. Néanmoins, ce test montre que la PANI permet bien la détection de 100 ppm d'ammoniac à température ambiante même si la cinétique et le temps d'injection sont longs. Il faut donc vérifier cela sur les composites cœur@coquilles. Les temps de réponse et de récupération ne sont pas toujours bien signalés dans la littérature mais P.P. Sengupta a obtenu pour de la PANI des temps de réponse équivalents (3-4 min) et n'avait également pas de retour à la ligne de base³³. M. Bouhadid, après des injections successives de 50 ppm de NH₃ durant 3 min n'avait également pas de retour à la ligne de base mais le temps de détection était inférieur à la minute pour des cœur@coquilles polybutylacrylate@PANI ou polystyrène@PANI déposés par spray⁴¹. A.L. Kukla a, quant à

lui, obtenu pour la détection de 100 ppm de NH_3 , un temps de réponse de seulement 1 min avec retour à la ligne de base 5 min après l'arrêt de l'injection du polluant⁴⁰.

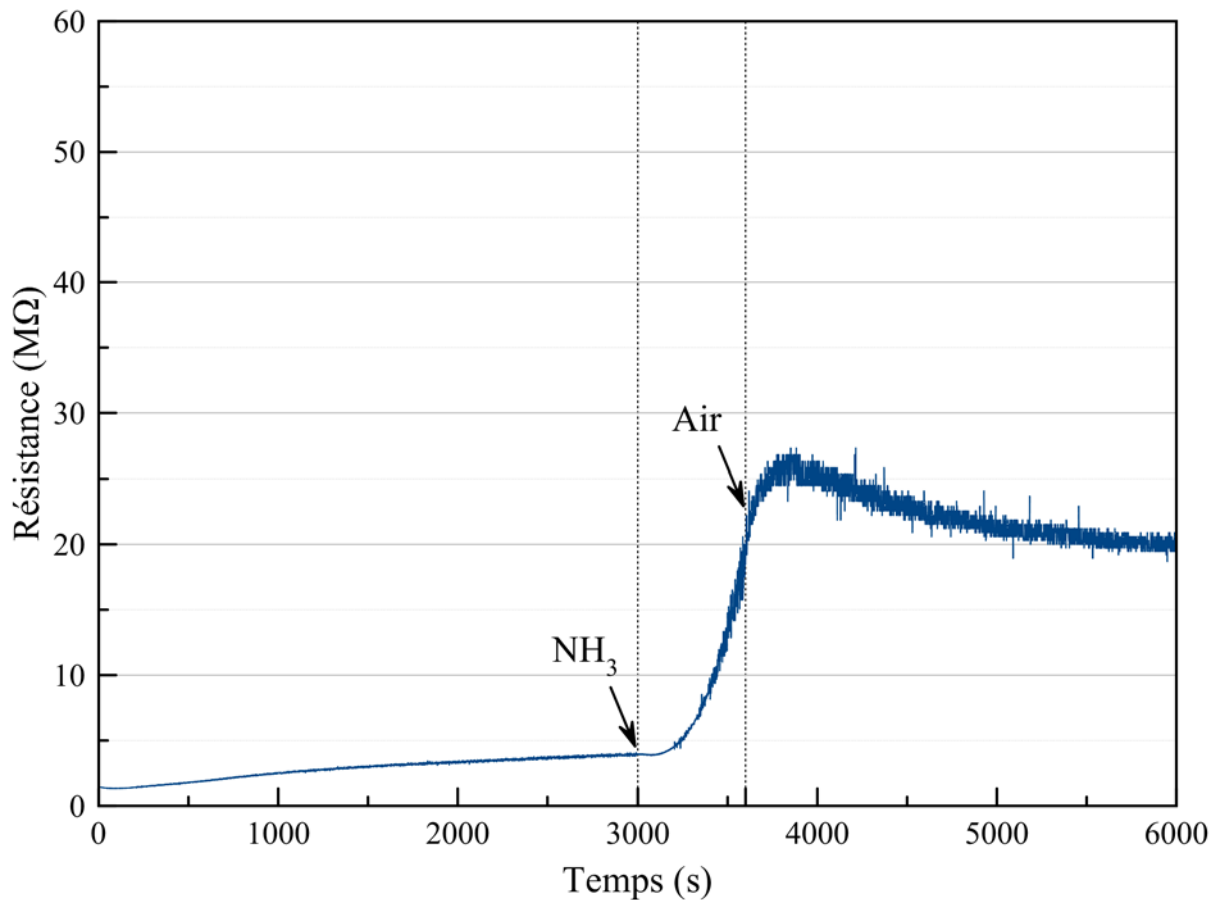


Figure 5-5 : Résistance en fonction du temps d'un capteur PANI pour la détection de 100 ppm d'ammoniac à température ambiante et 0 % d'humidité. Injection de 10 min, flux de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Sur la figure 5-6 est représenté le suivi de la résistance d'un capteur à base de S300T@P30 (particules de 300 nm de diamètre encapsulées par 27,5 nm de PANI) à température ambiante. Deux injections de 100 ppm d' NH_3 ont été réalisées, la première durant 4 min et la seconde durant 11 min. Dans ce cas, aucune injection ne s'est traduite par une variation de résistance et donc de détection. Cela est probablement dû à la faible quantité de PANI dans le film. En effet, nous avons déposé au maximum 1 mg de composite à la surface du peigne interdigité et puisqu'il n'y a que 30 % en masse de PANI, cela donne 0,33 mg de PANI dans le film. La capacité de détection étant fonction de la concentration en surface sensible, cela est insuffisant pour avoir un signal. Notons également que la méthode de dépôt ainsi que le solvant utilisé pour la dispersion n'ont pas été optimisés par manque de temps. Ainsi, il est possible que seule une infime partie de la matière déposée en surface des peignes interdigités participe à la mesure de résistance diminuant encore la surface sensible globale.

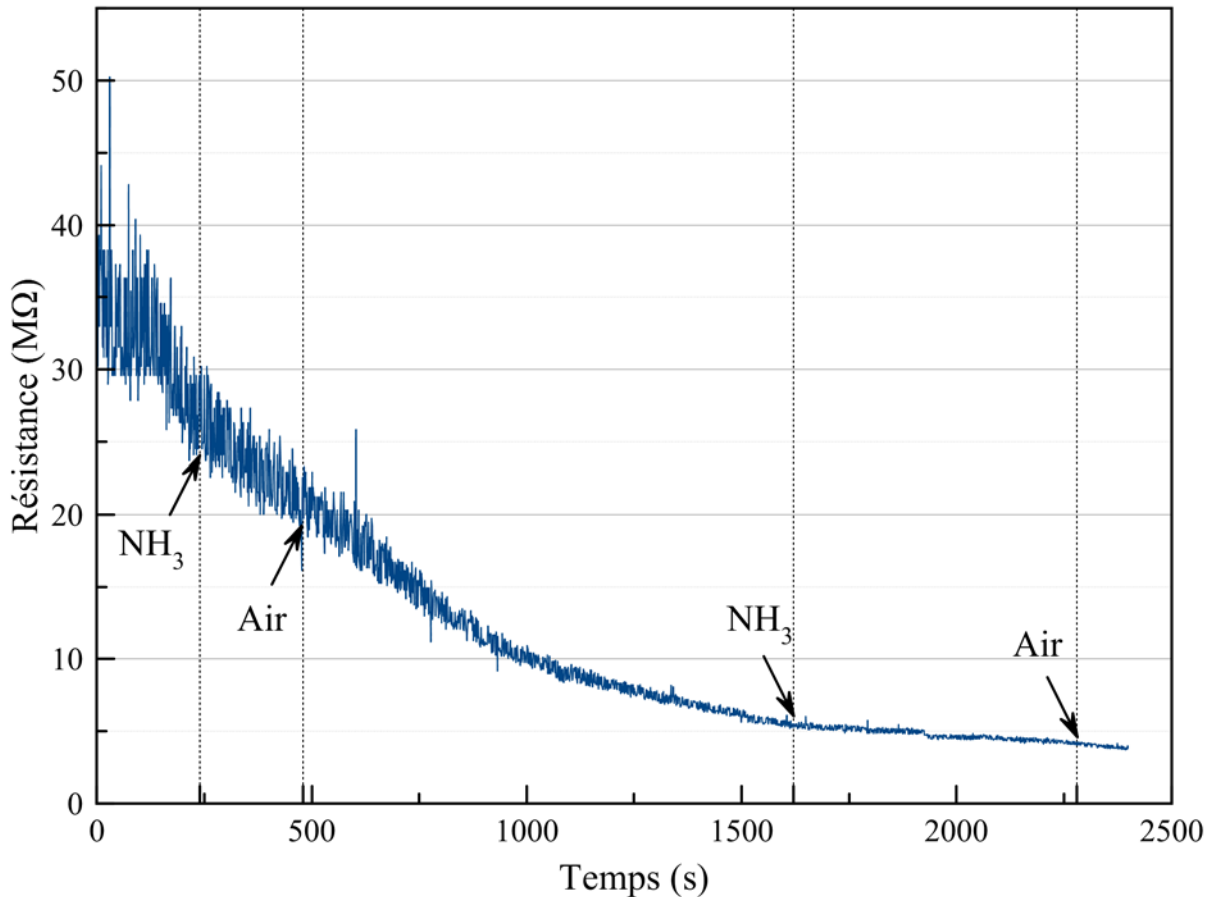


Figure 5-6 : Résistance en fonction du temps d'un capteur S300T@P30 pour la détection de 100 ppm d'ammoniac à température ambiante et 0 % d'humidité. Première injection de 4 min et la seconde de 11 min, flux de 50 mL.min⁻¹.

III.C.3. Détection du taux d'humidité

La mesure du taux d'humidité en temps réel est importante dans le cas de l'analyse des gaz en atmosphère réelle. Pour exemple, le taux d'humidité varie de 35 à 95 % durant une année à Besançon (www.infoclimat.fr). Pour cette mesure, nous avons expérimenté le capteur à base de S300T@P30 pour des taux d'humidité variant entre 30 et 90 %. Dans un premier temps, des alternances entre 30 et 90 % d'humidité ont été réalisées et le suivi de la résistance est présenté sur la figure 5-7. La résistance est très stable à 53 MΩ sous 90 % d'humidité et elle augmente lorsque l'humidité diminue à 30 %. De plus, lorsqu'on repasse sous 90 % d'humidité, on arrive quasiment de nouveau à la première ligne de base avec une légère dérive à 63 MΩ. Par contre, la cinétique est relativement lente avec 10 à 15 min d'attente pour atteindre 65 % du palier de 30 % d'humidité et il n'y a pas de stabilisation après 70 min d'exposition. La forme "en vague" du signal, visible notamment sur les paliers à 30 % est due à un bruit électrique périodique non

identifié. L'amplitude de résistance entre 30 et 90 % d'humidité laisse prévoir une bonne sensibilité pour la détermination des taux d'humidité intermédiaires.

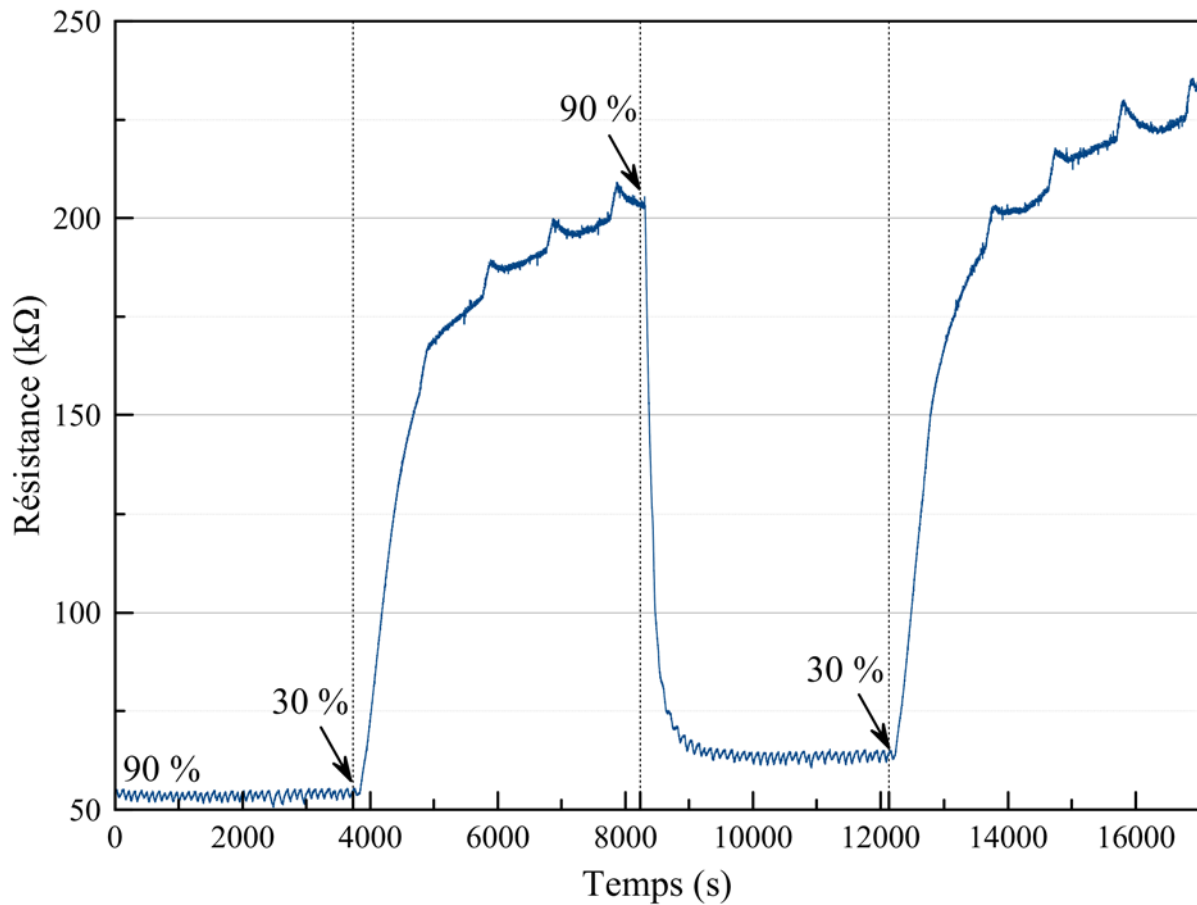


Figure 5-7 : Résistance en fonction du temps d'un capteur S300T@P30 pour la détection du taux d'humidité à température ambiante. Injection d'environ 70 min, flux de 50 mL.min⁻¹.

Nous avons alors fait varier le taux d'humidité de 30 à 90 % par pas de 10 % toutes les 15 min. La moyenne sur les 500 dernières secondes pour chaque taux d'humidité a été représentée sur la figure 5-8. La droite de sensibilité ainsi obtenue n'est pas réellement linéaire (la régression linéaire ayant seulement un coefficient de corrélation de 0,92). La résistance de la surface varie grandement entre 30 et 50 % d'humidité puis, l'écart diminue et devient constant de 60 à 90 % avec une régression linéaire de coefficient de corrélation supérieur à 0,99. Tout ceci montre que la PANI a besoin de beaucoup d'humidité pour conserver sa stabilité électrique et qu'elle est déstabilisée dans une atmosphère sèche. Ceci est en accord avec les phénomènes de déprotonation qui apparaissent lorsque le polymère est séché⁴². Par conséquent, les composites obtenus de morphologie cœur@coquille peuvent être utilisés pour la mesure du taux d'humidité ambiante dans des environnements à humidité supérieure à 60 % même si d'autres essais sont obligatoires pour confirmer la répétabilité du système.

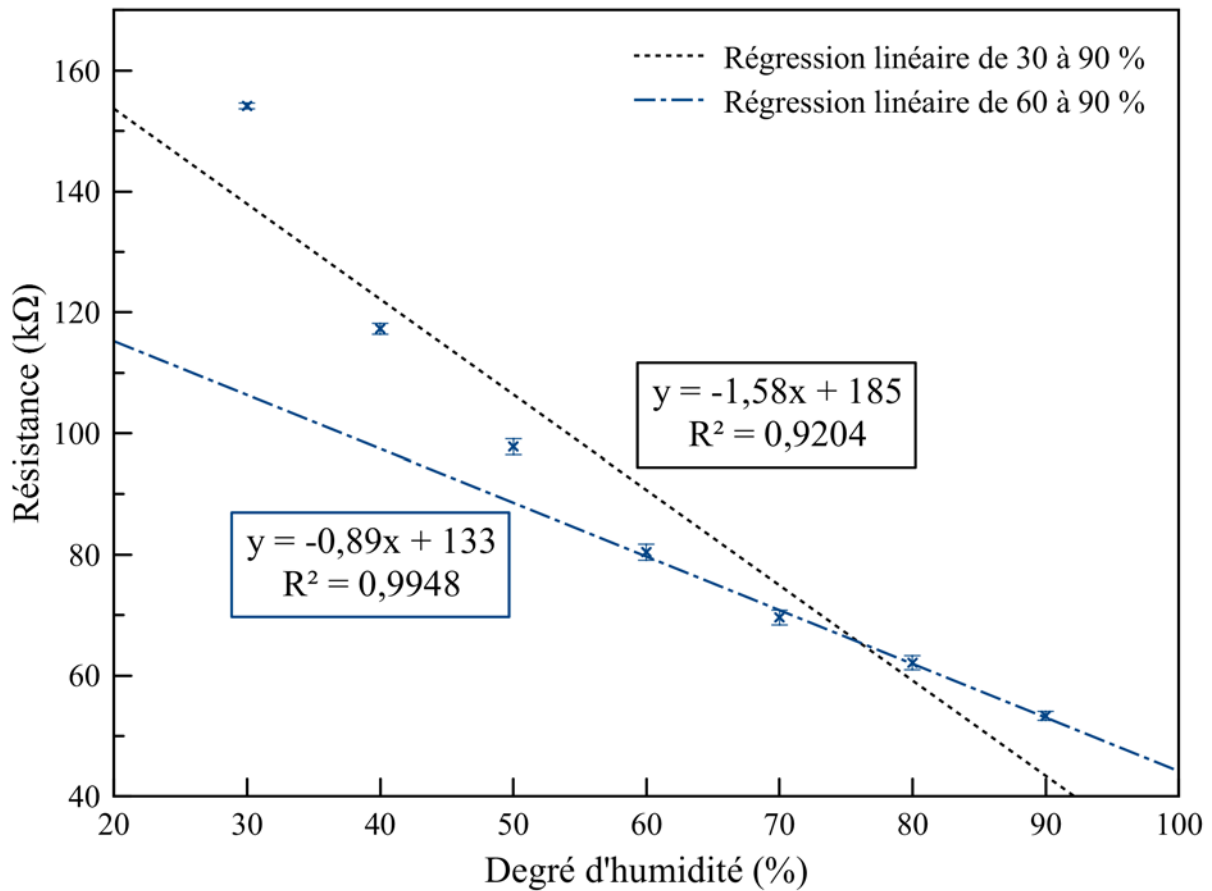


Figure 5-8 : Sensibilité au taux d'humidité d'un capteur S300T@P30 à T_{Amb} . Les points sont obtenus par la moyenne sur 500 sec des résistances du palier de saturation. Flux 50 mL.min⁻¹.

III.D. Conclusions et ouvertures sur la détection de gaz

La détection de gaz a été faite sur une interface à peigne interdigité en utilisant la PANI seule ou encapsulant des particules de silice comme surface sensible résistive. Les gaz examinés furent l'éthanol, l'ammoniac et la vapeur d'eau à température ambiante. Dans le cas de l'éthanol, aucun composé ne s'est montré sensible à ce gaz, certainement à cause du mécanisme de détection basé sur le gonflement du polymère. Cependant, la concentration en éthanol était de seulement 30 ppm, il faudrait donc avoir un dispositif permettant d'obtenir une concentration supérieure.

Pour 100 ppm d'ammoniac, seul le substrat basé sur de la PANI seule a subi des variations de résistance à son contact mais le processus n'est pas réversible. Il faut donc, en premier lieu changer la méthode de dépôt pour améliorer l'homogénéité du film et les contacts avec le peigne interdigité pour augmenter la surface sensible et donc l'intensité du signal. Il

faudrait ensuite refaire des tests de détection de NH_3 mais avec un taux d'humidité supérieur à 60 % pour ne pas assécher le polymère et ainsi peut être améliorer la désorption de l'ammoniac.

Pour finir, le taux d'humidité est mesurable avec une surface à base de cœur@coquille à température ambiante. La sensibilité est linéaire au-delà de 60 % d'humidité, il est donc possible de déterminer précisément le taux d'humidité. Par contre en dessous de 50 % d'humidité, la surface s'assèche, se déprotone et la mesure n'est plus régie par une loi linéaire. Cet effet est visible lors du retour à 90 % d'humidité où le signal ne revient pas à la ligne de base. De plus, aucun palier de saturation n'est atteint après 70 min sous 30 % d'humidité.

Pour les applications capteurs, il est donc envisageable de se tourner vers la détection d'ammoniac en présence d'humidité à température ambiante mais également vers la mesure du taux d'humidité. Le premier objectif sera d'élaborer une méthode de dépôt efficace pour avoir un film homogène à la surface du peigne interdigité ou alors de développer une méthode par impression où l'encre serait directement composée des cœur@coquille SiO_2 @PANI. Le second objectif sera d'augmenter la superficie de la surface sensible par deux protocoles différents. Le plus évident est le dépôt d'une quantité plus importante de composite pour augmenter la masse totale de PANI. Le second consisterait à dissoudre le cœur de silice pour obtenir des coquilles vides et perméables de PANI. Générer une surface sensible à base de ces coquilles de PANI permettrait d'obtenir un film poreux de différentes tailles de pores pour augmenter considérablement la surface spécifique du matériau permettant la détection.

Bibliographie du Chapitre 5 :

1. Heeger, A. J. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials. *Nobel Lectures* (2000).
2. MacDiarmid, A. G. 'Synthetic Metals': A Novel Role for Organic Polymers. *Nobel Lectures* (2000).
3. Shirakawa, H. The Discovery of Polyacetylene Film: The Dawning of an Era of Conducting Polymers. *Nobel Lectures* (2000).
4. Shim, G. H. *et al.* Inkjet-printed electrochromic devices utilizing polyaniline–silica and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–silica colloidal composite particles. *J. Mater. Chem.* **18**, 594–601 (2008).
5. Choi, H. J. *et al.* Electrorheological characterization of polyaniline dispersions. *Eur. Polym. J.* **33**, 699–703 (1997).
6. Pavlínek, V. *et al.* The effect of polyaniline layer deposited on silica particles on electrorheological and dielectric properties of their silicone–oil suspensions. *Physica A* **353**, 21–28 (2005).
7. Dhand, C. *et al.* Recent advances in polyaniline based biosensors. *Biosens. Bioelectron.* **26**, 2811–2821 (2011).
8. Lakard, B. *et al.* Potentiometric pH sensors based on electrodeposited polymers. *Polymer* **46**, 12233–12239 (2005).
9. Fratoddi, I. *et al.* Chemiresistive polyaniline-based gas sensors: A mini review. *Sens. Actuators, B* **220**, 534–548 (2015).
10. Jamadade, V. S. *et al.* Studies on electrosynthesized leucoemeraldine, emeraldine and pernigraniline forms of polyaniline films and their supercapacitive behavior. *Synth. Met.* **160**, 955–960 (2010).
11. Salinas-Torres, D. *et al.* All electrochemical synthesis of polyaniline/silica sol–gel materials. *Electrochim. Acta* **56**, 3620–3625 (2011).
12. Lakard, S. *et al.* Retention of Cu(II) and Ni(II) ions by filtration through polymer-modified membranes. *Sep. Purif. Technol.* **149**, 1–8 (2015).
13. Singhon, R. *et al.* Adsorption of Ni(II) ions on colloidal hybrid organic–inorganic silica composites. *Colloids Surf., B* **93**, 1–7 (2012).
14. Zhou, C. *et al.* Controlled synthesis of tower-like aniline oligomers with excellent adsorption properties. *New J. Chem.* **39**, 2202–2208 (2015).

15. Mansour, M. S. *et al.* Removal of Cd (II) ion from waste water by adsorption onto polyaniline coated on sawdust. *Desalination* **272**, 301–305 (2011).
16. Behbahani, M. *et al.* The use of tetragonal star-like polyaniline nanostructures for efficient solid phase extraction and trace detection of Pb(II) and Cu(II) in agricultural products, sea foods, and water samples. *Food Chem.* **158**, 14–19 (2014).
17. Zheng, Y. *et al.* Enhanced Selectivity for Heavy Metals Using Polyaniline-Modified Hydrogel. *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 4957–4961 (2013).
18. Santos Saucedo, I. *et al.* Selective adsorption of metallic complex using polyaniline or polypyrrole. *Mater. Chem. Phys.* **182**, 39–48 (2016).
19. Ai, L. & Jiang, J. Ultrasonic-assisted synthesis of polyaniline nanosticks, and heavy metal uptake performance. *Mater. Lett.* **65**, 1215–1217 (2011).
20. Arrêté du 14 mars 2007 relatif aux critères de qualité des eaux conditionnées, aux traitements et mentions d'étiquetage particuliers des eaux minérales naturelles et de source conditionnées ainsi que de l'eau minérale naturelle distribuée en buvette publique - Version consolidée au 23 janvier 2018 - <https://tinyurl.com/yctbm7vn>. (2007).
21. Belaib, F. *et al.* A macroscopic study of the retention capacity of copper b polyaniline coated onto silica gel and natural solid materials. *Desalination* **166**, 371–377 (2004).
22. Mahmoud, M. E. *et al.* Nanocomposites of nanosilica-immobilized-nanopolyaniline and crosslinked nanopolyaniline for removal of heavy metals. *Chem. Eng. J.* **304**, 679–691 (2016).
23. Netzer, A. & Hughes, D. E. Adsorption of copper, lead and cobalt by activated carbon. *Water Res.* **18**, 927–933 (1984).
24. Chu, K. H. Removal of copper from aqueous solution by chitosan in prawn shell: adsorption equilibrium and kinetics. *J. Hazard. Mater.* **90**, 77–95 (2002).
25. Wan Ngah, W. S. *et al.* Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydr. Polym.* **83**, 1446–1456 (2011).
26. Eranna, G. *et al.* Oxide Materials for Development of Integrated Gas Sensors—A Comprehensive Review. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **29**, 111–188 (2004).
27. Gong, H. *et al.* Interaction between thin-film tin oxide gas sensor and five organic vapors. *Sens. Actuators, B* **54**, 232–235 (1999).
28. Rao, G. S. T. & Tarakarama Rao, D. Gas sensitivity of ZnO based thick film sensor to NH₃ at room temperature. *Sens. Actuators, B* **55**, 166–169 (1999).
29. Nicolas-Debarnot, D. & Poncin-Epaillard, F. Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors. *Anal. Chim. Acta* **475**, 1–15 (2003).

30. Haynes, A. & Gouma, P.-I. Chapter 30: Polyaniline-Based Environmental Gas Sensors. in *Sensors for Environment, Health and Security* (ed. Baraton, M.-I.) 451–459 (Springer, Netherlands, 2009).
31. Joubert, M. *et al.* Conducting polyaniline composite: From syntheses in waterborne systems to chemical sensor devices. *Polymer* **51**, 1716–1722 (2010).
32. Yang, L.-Y. & Liau, W.-B. Environmental responses of nanostructured polyaniline films based on polystyrene–polyaniline core–shell particles. *Mater. Chem. Phys.* **115**, 28–32 (2009).
33. Sengupta, P. P. *et al.* Polyaniline as a Gas-Sensor Material. *Mater. Manuf. Processes* **21**, 263–270 (2006).
34. Srinives, S. *et al.* Potassium Iodide-Functionalized Polyaniline Nanothin Film Chemiresistor for Ultrasensitive Ozone Gas Sensing. *Polymer* **9**, 80 (2017).
35. Pandey, S. Highly sensitive and selective chemiresistor gas/vapor sensors based on polyaniline nanocomposite: A comprehensive review. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* **1**, 431–453 (2016).
36. Tai, H. *et al.* Fabrication and gas sensitivity of polyaniline–titanium dioxide nanocomposite thin film. *Sens. Actuators, B* **125**, 644–650 (2007).
37. Tai, H. *et al.* Influence of polymerization temperature on NH₃ response of PANI/TiO₂ thin film gas sensor. *Sens. Actuators, B* **129**, 319–326 (2008).
38. Code du travail Français - Article R4412-149 - <https://tinyurl.com/yal6hlu6>. (2012).
39. Carquigny, S. Conception, caractérisation et mise en oeuvre de matériaux organiques conducteurs pour capteur gaz. (Ph.D. thesis, Ecole des mines de Douai, Université de Lille 1 - Science et Technologie, France, 2011).
40. Kukla, A. L. *et al.* Ammonia sensors based on sensitive polyaniline films. *Sens. Actuators, B* **37**, 135–140 (1996).
41. Bouhadid, M. *et al.* Polyaniline Composites for Chemical Sensors and Release Devices. *Sensor Letters* **6**, 548–557 (2008).
42. Stejskal, J. *et al.* Reprotonated polyanilines: The stability of conductivity at elevated temperature. *Polym. Degrad. Stab.* **102**, 67–73 (2014).

Conclusion générale

L'objectif de ces travaux était l'élaboration d'un protocole de synthèse pour former des composites colloïdaux de morphologie cœur@coquille avec des particules de silice comme cœur et des coquilles de polyaniline. Des particules de silice de 90, 160 et 300 nm de diamètre ont donc été synthétisées suivant le procédé Stöber. Les diverses méthodes de caractérisation mises en œuvre ont montré que les particules étaient sphériques et monodisperses ainsi que microporeuses. De plus, la surface possède 35,7 % de groupements silanols pour un taux de condensation de 91,2 %.

Nous avons ensuite essayé d'encapsuler ces particules de silice par oxydation chimique de l'aniline en milieu aqueux. En se basant sur le protocole de J. Jang¹, nous avons donc fixé le pH initial à 3,5 pour que la surface des particules de silice soit neutre et l'aniline protonée chargée positivement. Nous avons fait varier divers paramètres de synthèse comme la taille des particules, le ratio [APS]/[Ani] et la température de synthèse. Les cinétiques de température nous ont montré qu'avec les particules de silice de 300 nm de diamètre, les profils ressemblaient à ceux obtenus sans particules à un pH initial neutre alors que les cinétiques en présence de particules de 90 nm de diamètre sont comparables aux cinétiques obtenues en milieu acide concentré. Néanmoins, malgré ces changements, l'imagerie MEB et les analyses XPS ont donné un résultat négatif puisqu'aucune encapsulation n'a pu être réalisée. Dans le cas des particules de 300 nm de diamètre, nous avons abouti à un mélange de PANI et SiO₂ formant une morphologie inhomogène et pour les particules de 90 nm de diamètre, ce sont les SiO₂ qui se placent autour de particules de PANI formant ainsi une morphologie framboise. Il est cependant possible d'obtenir un semblant de morphologie cœur@coquille pour des synthèses réalisées à une température de 0 °C puisqu'à cette température la PANI polymérise sous forme de particules pouvant piéger aléatoirement les particules de silice en son sein. C'est pourquoi nous avons décidé de greffer à la surface des particules de silice un composé susceptible d'initier la polymérisation de l'aniline et d'orienter la réaction à la surface des silices.

Le greffon choisi a été le *N*-[3-(triméthoxysilyl)propyl]aniline en vue de fixer de façon covalente de la *N*-propylaniline sur la silice. La réaction a été réalisée dans le toluène anhydre à reflux pour éviter la réaction d'hydrolyse et provoquer uniquement la réaction de condensation

¹ Jang, J. et al. Synthesis and characterization of monodisperse silica–polyaniline core–shell nanoparticles. *Chem. Commun.* **0** 1622–1624 (2006).

avec les groupements Si-OH de surface des particules de silice. Vraisemblablement à cause de la faible quantité de matière fixée sur les silices, les mesures IR et RMN n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de *N*-propylaniline. Par contre, les mesures d'ATG et d'analyse élémentaire ont permis de quantifier 0,88 à 1,54 fonctions/nm², respectivement, sur nos particules de 90 nm de diamètre. Les isothermes d'adsorption ont révélé que les micropores avaient été colmatés et que la surface était devenue plus hydrophobe. De plus, la mesure de potentiel zêta a révélé une modification du point isoélectrique avec une charge de surface positive à des pH < 5,5 (au lieu de 3,0 pour des silices non modifiées) et à des pH > 5,5 une charge équivalente à celle d'avant modification. Tout ceci a confirmé le bon greffage de *N*-propylaniline à la surface des particules de silice.

Pour procéder à l'encapsulation, la polymérisation de l'aniline a ensuite été réalisée en présence de ces particules de silice fonctionnalisées de différentes tailles. Le pH initial a été maintenu à 3,5 et le ratio [APS]/[Ani] a été fixé à 1,25. Nous avons donc fait varier uniquement la concentration en aniline, la température du milieu réactionnel (ambiant et 0 °C) et la taille des particules de silice pour optimiser la réaction. Les techniques d'imageries MEB, MET et XPS ont confirmé la formation d'une morphologie cœur@coquille SiO₂@PANI, mais la formation simultanée de PANI seule en solution nous a contraints à travailler en dessous de 30 % en masse de polymère. De plus, à la température de 0 °C, les réactions n'ont pas produit la morphologie espérée avec l'apparition de colloïdes SiO₂@PANI collés les uns aux autres. Pour compléter l'étude, en se basant sur l'équation formulée par S. Lascelles et S.P. Armes² en 1997 et les observations de C.-F. Dai³ en 2013, nous avons vérifié qu'il était possible de modifier l'épaisseur de la couronne de polymère en fonction des paramètres initiaux. Ainsi, les mesures d'épaisseurs réalisées ont montré une très bonne corrélation entre les valeurs ciblées et les valeurs obtenues, validant le protocole expérimental. Nous avons donc élaboré et démontré un protocole simple en 3 étapes pour la synthèse de particules de silice monodisperse, leur fonctionnalisation et leur encapsulation à température ambiante par de la PANI. Tout cela en conservant le caractère monodisperse et les tailles des particules initiales.

Pour terminer, nous avons expérimenté deux applications dans le domaine environnemental qui sont l'adsorption d'ions métalliques en milieu aqueux et la détection de gaz. Premièrement, l'adsorption d'ions métalliques et plus particulièrement d'ions Cu²⁺ est possible que ce soit avec de la PANI seule ou avec les composites cœur@coquilles

² Lascelles, S. F. & Armes, S. P. Synthesis and characterization of micrometre-sized, polypyrrole-coated polystyrene latexes. *J. Mater. Chem.* **7**, 1339–1347 (1997).

³ Dai, C.-F. et al. Using silane coupling agents to prepare raspberry-shaped polyaniline hollow microspheres with tunable nanoshell thickness. *J. Colloid Interface Sci.* **394**, 36–43 (2013).

S300@3TMSPA@PANI. Les cinétiques d'adsorption réalisées montrent que le palier de saturation apparaît dès 1 h environ ce qui concorde avec d'autres études^{4,5}. Les particules de silice n'adsorbant pas les ions Cu^{2+} , les pourcentages d'adsorption entre les composites et la PANI seule sont similaires à concentration en PANI égale. Il a ainsi été possible d'adsorber environ 80 % des ions pour une concentration à 10 g.L^{-1} en PANI avec nos cœur@coquilles après 24 h par exemple. Deuxièmement, la détection de gaz n'a donné aucun résultat pour 30 ppm d'éthanol. Le mécanisme de détection étant basé sur le gonflement du film, il faudrait augmenter la quantité de PANI pour améliorer le seuil de détection. Concernant l'ammoniac à 100 ppm, sa détection a été possible à température ambiante avec uniquement la PANI seule, à cause probablement de la plus faible quantité de PANI dans les composites. L'ammoniac injecté n'est pas totalement désorbé lors de l'injection d'air sec et la résistance de la PANI ne retrouve pas sa valeur initiale ce qui est équivalent à P.P. Sengupta⁶. Pour finir, les composites se sont révélés sensibles à l'humidité avec une loi linéaire entre la variation de résistance et le taux d'humidité s'il est compris entre 60 et 90 % rendant ainsi sa mesure quantitative possible dans certaines conditions. Lorsque le taux d'humidité descend sous les 50 %, la PANI s'assèche et elle devient plus isolante. Ces résultats sont encourageants et montrent que ces applications sont envisageables.

Néanmoins, des optimisations sont à réaliser pour améliorer ces deux applications. Pour l'adsorption de métaux, ce sont les doublets non liants des azotes de la PANI qui permettent de chélater les bications. Ainsi, pour augmenter le taux d'adsorption, deux possibilités sont envisageables telles que l'augmentation de la concentration en PANI ou alors la dissolution du cœur de silice. En effet, dissoudre les particules de silice des composites permettra d'augmenter considérablement la surface spécifique à concentration égale en PANI en formant des coquilles creuses. Par la suite, il serait surtout intéressant de réaliser la récupération des ions métalliques pour leurs revalorisations. La PANI étant conductrice, il serait en effet possible de faire la réduction électrochimique du métal sur une cathode à partir d'un film anodique de composite ayant adsorbé au préalable les ions métalliques. Pour la détection de gaz, la surface spécifique est aussi très importante donc la dissolution du cœur de silice ainsi qu'augmenter la concentration en PANI permettrait d'avoir une meilleure réactivité et diminuer le seuil de détection. Mais, puisque cette application se base sur une mesure de la résistance de la PANI,

⁴ Belaib, F. et al. A macroscopic study of the retention capacity of copper b polyaniline coated onto silica gel and natural solid materials. *Desalination* **166**, 371–377 (2004).

⁵ Mahmoud, M. E. et al. Nanocomposites of nanosilica-immobilized-nanopolyaniline and crosslinked nanopolyaniline for removal of heavy metals. *Chem. Eng. J.* **304**, 679–691 (2016).

⁶ Sengupta, P. P. et al. Polyaniline as a Gas-Sensor Material. *Mater. Manuf. Processes* **21**, 263–270 (2006).

il faut tout d'abord développer une méthode de dépôt pour former un film homogène. Cela permettra d'avoir un contact électrique en tout point de la PANI en rendant tout le dépôt sensible à la détection contrairement au dépôt actuel très inhomogène. De plus, les détections devront être réalisées à des taux d'humidité supérieurs à 50 % pour ne pas déshydrater la PANI, ce qui la rendrait isolante. Pour finir, il serait également très intéressant de réaliser des films à bases d'un mélange de différentes tailles de composites pour voir si cela augmenterait la compacité du film et le transport de charge ainsi que de développer ces films sur des surfaces flexibles.

Titre : Élaboration de particules composites silice-polyaniline en vue d'applications environnementales.

Mots clés : Matériaux hybrides, Particules de silice, Polymère conducteur, Conductivité électrique, Adsorption d'ions métalliques, Capteur gaz.

Résumé : Dans cette thèse, nous avons décrit l'élaboration de matériaux composites silice-polyaniline (PANI). L'objectif principal était de contrôler les paramètres de synthèse permettant d'obtenir une morphologie cœur@coquille avec un cœur de silice et une couronne de PANI. Pour cela, des particules de silice (SiO_2) de différents diamètres ont été synthétisées d'après le procédé Stöber et caractérisées. Ensuite, nous avons effectué la polymérisation chimique de l'aniline en présence de ces particules mais malgré une modification des différents paramètres de synthèse, l'encapsulation homogène n'a pu être obtenue. Selon la taille des particules utilisées, les composites présentent soit une encapsulation

partielle soit une morphologie de type framboise, avec les particules de silice adsorbées sur la surface des particules de PANI.

Dans un second temps, nous avons donc greffé de façon covalente de la N-propylaniline en surface des particules de silice. Dans ce cas, en contrôlant les paramètres de synthèse, notamment la concentration en aniline initiale, nous avons obtenu des particules SiO_2 @PANI de morphologie recherchée avec une épaisseur en PANI contrôlable.

Pour finir, nous avons testé ces composites pour deux applications environnementales à savoir l'adsorption d'ions Cu^{2+} et la détection de gaz.

Title: Development of silica-polyaniline composite particles with a view to environmental applications.

Keywords: Hybrids materials, Silica particles, Conductive polymer, Electrical conductivity, Meta ions adsorption, Gas sensor.

Abstract: In this thesis, we have described the elaboration of silica-polyaniline (PANI) composites materials. The principal aim was to control the synthesis parameters to obtain a core@shell morphology with silica particles cores and PANI shells. For this, we have first synthesized silica particles (SiO_2) with varied sizes by Stöber process and characterized. We then performed the chemical polymerization of aniline in the presence of these silica particles, but, despite the modification of different synthesis parameters, the homogeneous encapsulation has not been obtained. Depending to the size of silica particles used for, the composites have either a partial encapsulation or

a strawberry-like morphology, with silica particles adsorbed on the surface of PANI particles.

So, in a second time, we have covalently functionalized the silica's surface with N-propylaniline. In this case, by controlling the synthesis parameters, especially the initial aniline concentration, we obtained SiO_2 @PANI particles of morphology sought with a controllable PANI thickness.

To finish, we tested these composites for two environmental applications, namely the adsorption of Cu^{2+} ions and gas detection.