

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

جامعة محمد البشير الابراهيمي - برج بوعريريج

UNIVERSITE MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI – BORDJ BOUARRERIDJ
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière



Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de master

Filière : Chimie
Spécialité : Chimie analytique

Intitulé

Elaboration et caractérisation d'un capteur
d'humidité à base d'un polymère
hygroscopique

Présenté Par :

- Mebarkia Intissar
- Gueddoudj Fatima

Le : 25 / 06 / 2023

Jury de soutenance :

Président	: Mekhalef Taher	M.C.A . Université de BBA
Encadreur	: Tababouchet Mohamed Yacine	M.A.A . Université de BBA
Examineur	: Dadache Derradji	M.C.A . Université de BBA

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions Dieu "Allah", le tout-puissant, de nous avoir permis et accordé de la volonté, de la patience et du courage. de réaliser ce travail, et qui nous a amenés à ce degré de connaissance.

Nous souhaitons exprimer nos vifs remerciements et notre profonde gratitude à notre encadreur "Tababouchet Mohamed yacine", pour ses conseils clairs et pertinents Sa patience remarquable et son suivi précieux tout au long de l'accomplissement de ce travail méritent une reconnaissance spéciale. Sa disponibilité, ses compétences pédagogiques et humaines ont joué un rôle déterminant dans chaque étape de ce travail, nous apportant un encadrement essentiel.

Nous tenons également à exprimer nos remerciements à l'ingénieur du laboratoire de chimie analytique, Monsieur "Ziani Issam", et aussi docteur Khaladi Mohamed Reda ainsi qu'à l'ingénieur du laboratoire de recherche au bloc de recherche de l'université de Sétif pour leur contribution aux analyses infrarouges (FTIR). Leur expertise et leur soutien ont été précieux pour la réalisation de notre travail

Nous remercions chacun des membres du jury d'avoir consacré une partie de leur temps à la lecture de ce mémoire et pour l'intérêt qu'ils ont

porté à ce travail.

Nos remerciements s'adressent à tous nos enseignants et aux membres du département de chimie analytique de l'université de Bordj BouArreridj.

Ainsi qu'à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail.

Merci



Dédicace :

C'est avec un immense honneur que je consacre ce travail à mes parents, qui m'ont donné la vie et qui illuminent mes yeux.

Egalement mon père , qui m'a soutenu constamment et motivé, ainsi qu'à ma chère mère pour toutes ses prières.

À mes chers frères et mes chères sœurs.

À ma famille entière, À toutes les personnes que j'aime et qui m'aiment

À mon encadreur, "Tababouchet Mohamed yacine",

Pour ses conseils inestimables, son écoute active et sa disponibilité constante.

A mon marié et ma deuxième famille.

A ma chère binôme MEBARKIA INTISSAR, j'espère que la vie lui réserve le

Meilleur.

À ma belle et chère Donia Hamlaoui,

Pour tout le soutien que tu m'as apporté et ta présence constante à mes côtés

A tous mes amis.

À toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce humble travail.



FATIMA

Dédicace :

Je suis reconnaissant envers Allah pour nous avoir accordé la capacité d'écrire et de réfléchir, ainsi que la force de croire en nous-mêmes, la patience nécessaire pour réaliser nos rêves, et la volonté et la persévérance pour mener à bien ce travail actuel.

À ma très chère mère, aucun mot ne peut exprimer l'amour immense que je ressens pour toi, ni la profonde gratitude que j'ai envers toi pour tous les efforts et les sacrifices que tu as constamment consentis pour mon éducation.

À mon cher père, qui m'a toujours soutenu moralement, encouragé et poussé à poursuivre mes études, que Dieu le garde en bonne santé.

À mes chers frères (AMINE, WALID , ABDE RAHMAN) ,Je tiens à exprimer ma gratitude envers la femme de mon frère (ma belle-sœur) et sa fille (ma nièce) pour leur présence et leur impact positif dans nos vies. Leur soutien et leur amour sont très appréciés.

À ma famille dans son ensemble, à toutes les personnes qui me sont chères et qui m'aiment, à mon encadreur, "Tababouchet Mohamed Yacine", pour ses précieux conseils, son écoute attentive et sa disponibilité constante.

Je tiens également à remercier une personne qui m'est chère pour son soutien financier et moral.

À ma chère binôme, Gueddoudj Fatima, je te souhaite sincèrement d'être heureuse dans ta vie et de voir tous tes rêves se réaliser (ma deuxième sœur), ton bonheur et ta réussite sont des souhaits qui te sont destinés avec tout mon amour et mon soutien.

À ma belle et chère Donia Hamlaoui, je tiens à te remercier pour tout le soutien que tu m'as apporté et ta présence constante à mes côtés.

À tous mes amis(Rayane, Imane, Siham), je vous suis reconnaissant pour votre amitié et votre soutien tout au long de ce projet.

Enfin, Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce modeste travail. Votre implication a été précieuse et je vous en suis très reconnaissant.

INTISSAR

Sommaire

Remerciements

Sommaire

Liste des Figures

Liste des Tableaux

Liste des abréviations

Introduction Générale..... 1

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.1.Les Polymères conducteurs composites 3

I.1.1.Généralité 3

I.1.2.Elaboration des composites Polymères conducteurs 4

I.1.2.1.Préparation par mélangeage à l'état fondu 4

I.1.2.2.Préparation par mélangeage en solution 5

I.1.2.3.Préparation par polymérisation in-situ 5

I.1.3.Facteurs influençant les propriétés conductrices 6

I.1.3.1.Effet des paramètres de traitement..... 6

I.1.3.2.Effet de la matrice polymérique 6

I.1.3.3.Effet de la concentration de la charge conductrice 7

I.2.Les Polymères Conducteurs Intrinsèques 7

I.2.1.Structure des polymères conducteurs intrinsèques 8

I.2.2. Méthodes de dopage..... 10

I.2.2.1. Dopage chimique 11

I.2.2.2.Dopage électrochimique 11

I.2.2.3.Dopage photochimique..... 12

I.2.2.3.Dopage par injection de charges à l'interface Métal/Semi-conducteur 12

I.3.La polyaniline 12

I.3.1.Structure de la polyaniline 13

I.3.2.Synthèse de la polyaniline 14

1. Synthèse chimique 14

2. Synthèse électrochimique 14

Sommaire

I.3.3. Mécanisme de la polymérisation de l'aniline	15
I.3.4. Dopage de la polyaniline	16
I.3.4.a. Dopage par protonation	16
I.3.4.b. Dopage par oxydation	17
I.3.5. Les applications de la polyaniline	18
I.4. Le polyvinyle alcool (PVA)	19
I.4.1. Définition	19
I.4.2. Synthèse du polyvinyle alcool (PVA)	19
I.4.3. Propriétés physiques et chimiques du PVA	20
I.4.4. Les applications du polyvinyle alcool	21
I.5. Les capteurs	22
I.5.1. Généralité	22
I.5.2. Caractéristiques d'un capteur	23
I.5.2.1. Sensibilité	23
I.5.2.2. Sélectivité	23
I.5.2.3. Stabilité	24
I.5.2.4. Réversibilité	24
I.5.2.6. Limite de détection	24
I.5.3. Structure d'un capteur chimique	24
I.5.3.1. La couche sensible	25
I.5.3.2. Les transducteurs	25
I.5.4. Capteur d'humidité	26
I.5.4.1. Principe de fonctionnement de capteur d'humidité	27
I.5.4.2. Classification des capteurs d'humidité	27
I.5.4.2.1. Capteurs d'humidité capacitifs	27
I.5.4.2.2. Capteurs d'humidité résistifs	27
I.6. Application des capteurs dans la détection d'humidité	28
I.6.1. L'humidité	28
I.6.1.1. l'humidité absolue	28

Sommaire

I.6.1.2. l'humidité relative	29
I.6.2.L'effet de l'humidité sur l'environnement	29

Chapitre II : Etude expérimentale

II.1.Matériels et Produits utilisés	30
II.2.Synthèse des nanocomposites	31
II.2.1.Synthèse des nanocomposites polyaniline-oxyde de Cu ₂ O	32
II.2.2.préparations des composites à base de polyvinyle alcool (PVA) et de polyaniline dopée	35
II.3. Mesure de la résistivité électrique	37
II.4.Préparation des milieux humides.....	38
II.5.Techniques de caractérisation utilisées	39
II.5.1.La spectroscopie infrarouge IR	39
II.5.2.Spectroscopie d'absorption dans l'UV visible	40
II.5.3.conductivité électrique	42

Chapitre III : résultats et discussion

III- Résultats et Discussion.....	43
III.1.Analyse spectroscopique Infrarouge	43
III.1.A.Les poudres nanocomposites (PANi-Oxyde de cuivre)	43
III.1.B.Les films composites polyvinyle alcool –polyaniline	44
III.2.Caractérisation par Spectroscopie UV-visible	45
III.3.Etude des propriétés électrique des nanocomposites et composites	48
III.3.1Etude de la conductivité des nanocomposites (PANi-Cu ₂ O)	48
III.4.Etude de la résistivité des films dans différents milieu humides	49
Conclusion Générale	52

Références Bibliographiques

Résumé

Liste des figures

Figure I.1 : Schéma du principe du seuil de percolation.....	4
Figure I.2 : schéma représente effet de l'agitation sur le réseau connective.....	6
Figure I.3 : les Polymères Conducteurs Intrinsèques.....	8
Figure I.4: Représentation dans le modèle de bande des conducteurs, semi-conducteurs et isolant	9
Figure I.5: Conductivités électriques de polymères conducteurs intrinsèques comparées à celles de polymères isolants et de quelques conducteurs non polymères	11
Figure I.6: Structure chimique de l'aniline polyaniline	13
Figure I.7: Structure du polyaniline.....	13
Figure I.8: Présentation de différentes formes de polyaniline	14
Figure I.9: Formation du cation radicalre de l'aniline	15
Figure I.10: Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical avec le monomère	15
Figure I.11: Couplage de deux cations-radicaux	16
Figure I.12 : Propagation de la chaîne polymère.....	16
Figure I.13 : Mécanisme de dopage de la PANI par protonation avec un acide HA	17
Figure I.14 : Mécanisme de dopage de la PANI par oxydation	18
Figure I.15: Préparation du polyvinyle alcool par hydrolyse.....	19
Figure I.16 : Structure chimique du polyvinylique alcool(PVA)	20
Figure I.17 : schéma montrant les principaux composants d'un capteur chimique	22
Figure I.18 : Principe de fonctionnement des capteurs chimiques	25
Figure I.19 : Différentes formes de capteurs d'humidité.....	27
Figure I.20 : image d'un capteur d'humidité résistif	28
Figure I.21: l'humidité relative.....	29
Figure II.1: représente un Organigramme de préparation des nano composites PANi- Cu ₂ O	32
Figure II.2 : Solution de l'aniline avec Oxyde de cuivre	33
Figure II.3 : Montage expérimentale de la réaction de polymérisation de la PANI- Cu ₂ O ..	34
Figure II.4 : purification de la solution de PANI- Cu ₂ O	34

Liste des figures

Figure II.5 : schéma représente un Organigramme de préparation des films en PVA-nanocharge.....	35
Figure II.6 : Montage opératoire de la réaction de polymérisation en solution (PVA-PANi)	36
Figure II.7 : Montage de Mesure de la résistivité électrique	37
Figure II.8 : présentation des différentes solutions saturées	38
Figure II.9 : Montage opératoire de la mesure de la résistivité électrique en milieu humide	38
Figure II.10 : Appareil de spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR Q-AT-S)	39
Figure II.11 : Schéma de principe de fonctionnement d'un FTIR.....	40
Figure II.12 : Appareil de spectroscopie UV-Visible (UV-1900i)	41
Figure II.13 Représentation schématique d'un spectrophotomètre de type mono faisceau à monochromateur)	42
Figure II.14 : Appareil multimètre ZOYI ZT-5BQ	42
Figure III.1 : Spectre FTIR des nanocomposites (PANi- Cu ₂ O)	43
Figure III.2 : Spectre FTIR des films (PVA-PANi)	45
Figure III.3 : spectrophotométrie (UV-VIS) films composites (PVA), (PVA-PANI %5)	46
Figure III.4 : spectrophotométrie (UV-VIS) films composites différente pourcentage (10, 20, 30,40)	46
Figure III.5 : spectrophotométrie (UV-VIS) films composites (PVA-PANI 50%)	47
Figure III.6 : spectrophotométrie (UV-VIS) des films composites différente pourcentage	47
Figure III.7 : Effet de la charge Cu ₂ O sur la conductivité électrique de Polyaniline (PANi)	48
Figure III.8 : la variation de la résistivité électrique en fonction de taux d'humidité (RH%)	50

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : polymères conducteurs intrinsèques (PCI) non dopés	8
Tableau I.2 : Les caractéristiques des capteurs d'humidité récemment publiés	23
Tableau II.1 : présentation de différents produits chimiques utilisés dans la synthèse	30

Liste des abréviations

Pcc	Polymères conducteurs composite
CB	Le noire de carbone
CF	Les fibres des carbones
CNT	Les nanotubes de carbone
GE	Le graphène
BV	Bande de valence
BC	Bande de conduction
PANI	poly aniline
APS	Le persulfate d'ammonium
K₂Cr₂O₇	Dichromate de potassium
KIO₃	l'iodate de potassium
CuCl₂	le chlorure de cuivre(II)
FeCl₃	le chlorure de fer(III)
PANI-EB	Le poly aniline émeraldine base
PANI-ES	Le poly aniline émeraldine sel
PVA	Polyvinyle alcool
PVAc	Acétate de polyvinyle
PVAEst	Polyvinyle ester
GO	oxyde de Graphène
PLA	Acide polylactique
SLS	Le lauryl sulfate de sodium
Cu₂O	Oxyde de cuivre
T	Température en degré Celsius
°C	Degré Celsius
FTIR	Infrarouge à transformée de fourrier
KOH	Hydroxide de potassium
CH₃COOK	Acetate de potassium
K₂CO₃	Carbonate de potassium
NaHCO₃	Bicarbonate de sodium
NaCl	Chlorure de sodium
KCl	Chlorure de potassium
K₂SO₄	Sulfate de potassium
RH	l'humidité relative
HCL	chlorhydrique

Introduction générale

Introduction générale

Ces dernières années, le domaine des capteurs a connu un renouveau tout à fait remarquable. Grace aux développements au niveau technologique et à l'évolution des besoins dans de nombreux secteurs, les capteurs ont connu des améliorations significatives en termes de précision, de taille, de fiabilité et de polyvalence. ont été utilisées pour des applications aussi variées au niveau de la santé, de l'agriculture, de l'industrie automobile, de l'énergie et de l'environnement [1]. En raison de ses caractéristiques particulières, l'humidité ambiante a un impact sur toutes les formes de vie, y compris les êtres humains et les matériaux, donc Il est indispensable de la surveiller et de la contrôler pour les différents traitement. C'est pourquoi les chercheurs sont toujours intéressés par la possibilité de développer des matériaux de détection de l'humidité qui présentent une bonne stabilité, une durabilité à long terme, et une réponse rapide au stimulé [2].

Les polymères conducteurs présentent l'avantage de pouvoir être utilisés dans le domaine des capteurs d'humidité grâce à leurs propriétés uniques; ils offrent une grande flexibilité ce qui permet de les utiliser dans une grande variété d'applications. On peut les intégrer dans des dispositifs souples, comme les textiles intelligents ou les patchs cutanés, ce qui permet de surveiller en permanence l'humidité corporelle ou l'humidité de l'environnement. En outre, certains polymères hygroscopiques présentent une grande sensibilité aux variation d'humidité et réagissent de manière mesurable aux variations du taux d'humidité du milieu. Cela leur donne la capacité de fonctionner comme des capteurs sensibles et précis pour détecter et quantifier cette grandeur[3].

L'objectif de cette étude est d'élaboré d'un matériaux composites conducteurs à base d'un polymère hygroscopique utilisant différents techniques de polymérisation, le matériau obtenu sera utilisé comme un capteur d'humidité, cette préparation suivie des caractérisations approfondies permettra d'évaluer ses propriétés électriques telles que la conductivité et la résistivité électrique, et ses performances en tant que capteur d'humidité. Ce mémoire est structuré en trois chapitres et une conclusion générale.

Dans le premier chapitre, nous avons effectués une étude bibliographique sur les matériaux composites conducteurs et ses applications comme capteurs d'humidité, nous commencerons par une généralité et nous avons discutés les différents aspects des matériaux composites et des conducteurs de la manière dont ils peuvent être combinés pour former des

Introduction générale

matériaux composites conducteurs. Nous décrivons les différents polymères utilisées dans la préparation de nos matériaux. Elle est suivi d'une présentation générale sur les capteurs chimiques, leurs principe de fonctionnement et ses applications à la détection de l'humidité.

le deuxième chapitre décrit les matériaux utilisés et les différents techniques de la préparation des films composite et leurs caractérisation par différentes méthodes physique à savoir: la spectrométrie infra-rouge à transformé de Fourier (FTIR), spectrophotométrie (UV-Visible), et les mesures de la conductivité électrique.

Dans le troisièmes chapitre, nous essayerons de présenter et discuter les différents résultats obtenus après les différents caractérisations.

Et enfin On termine par une conclusion général dont laquelle sont exposés les principaux résultats de ce travail.

Chapitre I
Etude Bibliographique

I.1. Les Polymères conducteurs composites :

I.1.1. Généralité :

Les matériaux composites à base de polymères conducteurs font l'objet d'une attention particulière depuis plusieurs décennies, en raison de leur capacité à doter les matériaux non seulement d'une bonne aptitude à la transformation, mais aussi de diverses fonctionnalités, à l'exception de la conductivité électrique. Il est connu que la résistance électrique des polymères conducteurs composites (PCC) dépend des structures conductrices de la matrice polymère. Pour cette raison, tout changement dans les réseaux conducteurs peut conduire à des changements remarquables dans le signal électrique de sortie des (PCC). Ce comportement stimulus-réponse des réseaux conducteurs aux conditions de l'environnement permet d'utiliser les (PCC) pour concevoir des capteurs sensibles capables de détecter ou de suivre les conditions de l'environnement, telles que la pression, la température, le solvant ou la vapeur [4].

Les polymères conducteurs composites (PCC) sont obtenus sur la base du mélange d'une matrice polymère isolante avec des charges conductrices telles que le noir de carbone (CB), les fibres de carbone (CF), les nanotubes de carbone (CNT), les particules métalliques, les polymères conducteurs tels que la polyaniline, ou toute autre particule de charge susceptible de produire une bonne conductivité à travers la matrice polymère [5]. L'incorporation de nanoparticules conductrices dans la matrice polymère permettrait de combiner de manière efficace les avantages de chacun des composants, créant ainsi des composites polymères conducteurs dotés de propriétés adaptatives. Pour que le matériau devienne conducteur, on doit ajouter une concentration optimale de nanoparticules au polymère; la concentration de la phase conductrice doit être supérieure au seuil de percolation [6], comme la montre sur la figure ci-dessous.

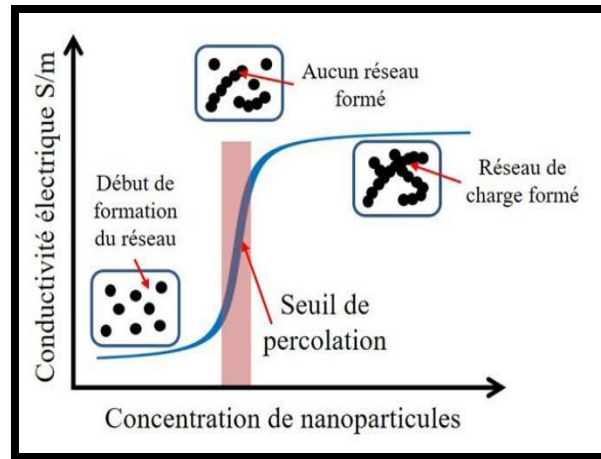


Figure I.1 : Schéma présente le principe de seuil de percolation.

✚ Phénomène de la percolation :

Les composites à base de polymères conducteurs présentent souvent des caractéristiques de percolation [7-10]. La figure (I.1) représente la courbe de percolation pour un polymère composite conducteur qui montre la variation de la conductivité du composite en fonction de la quantité de polymère conducteur introduite dans le composite. À de faibles concentrations, les particules ne se touchent pas et le matériau présente des propriétés diélectriques (non conductrices). Lorsque le taux de particules augmente jusqu'à une valeur critique, la conductivité augmente de plusieurs ordres de grandeur. La concentration de particules pour laquelle ce phénomène se produit est connue sous le nom de concentration seuil de percolation. Au-delà de ce seuil, le matériau est considéré comme conducteur.

I.1.2.Elaboration des composites Polymères conducteurs:

Dans le but de préparer des composites polymères conducteurs, différentes charges conductrices d'électricité telles que le noir de carbone (CB), les nanotubes de carbone (CNT), les fibres de carbone (CF), le graphène (GE), les polymères conducteurs ex (polyaniline) et les particules métalliques sont dispersées dans la matrice polymère afin d'obtenir des composites à caractère conducteur [11].

Par ailleurs, la méthode de préparation des polymères conducteurs composites (PCC) est déterminante pour la dispersion des charges ainsi que pour la construction du réseau conducteur dans la matrice polymère, ce qui influe sur les propriétés électriques et mécaniques des

composites. Jusqu'à présent, trois types de méthodes de préparation des (PCC) ont été établis, notamment le mélange à l'état fondu, la polymérisation in situ et le mélange en solution.

I.1.2.1. Préparation par mélangeage à l'état fondu :

C'est une technique qui permet de disperser directement les charges conductrices dans la matrice de polymère dans son état fondu grâce à la présence des forces de cisaillement, ou sous une température de fusion des polymères. Cette étape permet de fondre les polymères conducteurs et la matrice de polymère, ce qui facilite leurs mélanges et leurs homogénéisations. Suivi par un refroidissement pour permettre la solidification.

L'avantage de cette technique est sa simplicité est largement utilisée dans l'échelle industriel. Cependant, il faut tenir compte de bien contrôler la température de mise en œuvre car l'augmentation de cette dernière cause la dégradation thermique des polymères [12].

I.1.2.2. Préparation par mélangeage en solution :

Cette méthode de préparation consiste à disperser la charge conductrice dans un solvant approprié, puis dissoudre la matrice de polymère dans un solvant adéquat. En mélangeant soigneusement les deux solutions, on obtient une solution homogène. Cette solution est ensuite utilisée pour fabriquer le composite en réalisant des étapes telles que l'évaporation du solvant ou la précipitation de la matrice polymère, ce qui conduit à la formation d'un film ou d'une structure solide contenant la charge conductrice dispersée dans la matrice polymère. La préparation en solution offre l'avantage de permettre un contrôle précis de la composition du composite et d'assurer une bonne dispersion des charges conductrices dans la matrice polymère. Cependant, il est important de choisir un solvant adéquat et de comprendre la solubilité et la compatibilité des matériaux pour obtenir un mélange homogène et de haute qualité [13].

I.1.2.3. Préparation par polymérisation in-situ :

La méthode d'incorporation in situ est une technique utilisée pour préparer des polymères conducteurs composites en synthétisant directement les polymères conducteurs à l'intérieur d'une matrice polymère. Dans ce processus, les monomères réactifs sont mélangés et initiés à polymériser au sein du système lui-même, elle consiste généralement en une réaction chimique

entre les fragments de polymères conducteurs et la matrice polymère produisant ainsi des liaisons directes entre la charge conductrice et la matrice.

L'avantage de cette technique est qu'elle permet d'obtenir une dispersion homogène des polymères conducteurs à l'intérieur de la matrice polymère. Cela garantit une bonne interaction entre les phases conductrices et la matrice isolantes, ce qui conduit à des propriétés électriques améliorées. De plus, cette méthode permet un contrôle précis de la composition et de la morphologie du matériau composite [14].

I.1.3.Facteurs influençant les propriétés conductrices :

I.1.3.1.Effet des paramètres de traitement :

Certains paramètres de traitement, en particulier ceux qui nécessitent un cisaillement considérable du mélange polymère/charge, ont un impact significatif sur les propriétés conductrices des composites polymères conducteurs. Deux effets contradictoires doivent être équilibrés lors du mélange de ces composites. Premièrement, afin de garantir une dispersion uniforme des charges conductrices dans la matrice polymère, il est nécessaire d'agiter suffisamment le composite, ce qui signifie que l'agitation intense et prolongée améliore la conduction. Cependant, d'autre part, ces conditions de mélange intensif génèrent des forces de cisaillement élevées qui entraînent la rupture des agrégats de charge conductrice, réduisant ainsi leur capacité à former des pistes conductrices dans la matrice polymère. Par conséquent, la résistivité du composite augmente. Le choix des paramètres de traitement doit se faire avec précaution. Il est évident qu'un excellent processus de mélange doit combiner une dispersion homogène de la charge conductrice et une bonne amélioration de la conduction [15].

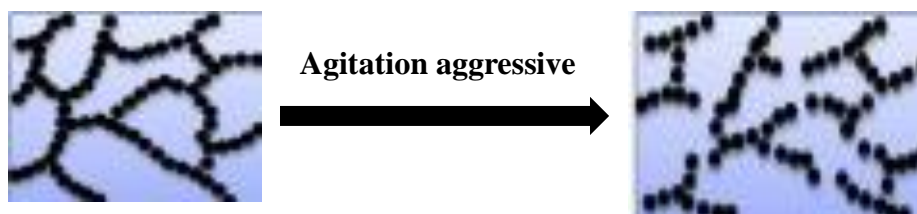


Figure I.2 : schéma représente l'effet de l'agitation sur le réseau connectif.

I.1.3.2.Effet de la matrice polymérique :

De nombreux chercheurs établissent un lien entre la conductivité et les matrices de polymères en ce qui concerne la présence de groupements fonctionnel dans les polymères, et les différents mélanges existant. Leur influence sur la conductivité est similaire à celle qu'ils exercent sur le seuil de percolation. En outre, la compatibilité de la matrice polymère avec la charge conductrice est un autre facteur d'influence, qui a un effet considérable sur la conductivité [8].

I.1.3.3.Effet de la concentration de la charge conductrice :

La conductivité d'un polymère chargé de charges conductrices dépend fortement de la concentration en charges. En dessous d'une concentration critique, les charges sont dispersées individuellement dans la matrice et il n'y a pas de réseau conducteur évident en raison des distances importantes entre les charges. La conductivité dépend alors principalement de la conductivité de la matrice polymère, qui est généralement non conductrice, ce qui rend l'ensemble du système isolant. À la concentration critique, des réseaux conducteurs se forment soudainement dans la matrice, et une légère augmentation de la concentration en charges entraîne une forte augmentation de la conductivité. Cette transition des propriétés macroscopiques reflète les changements au niveau de la structure microscopique. Au-delà de cette valeur critique, la conductivité dépendra principalement des réseaux conducteurs formés par les charges. Étant donné que des réseaux conducteurs sont déjà présents, une augmentation supplémentaire de la concentration en charges est comparable à l'augmentation du diamètre d'un fil conducteur, et la conductivité augmente donc marginalement par rapport à l'augmentation de la concentration en charges [16].

I.2.Les Polymères Conducteurs Intrinsèques :

Les polymères conducteurs intrinsèques sont composés d'une chaîne principale conjuguée, avec alternance de liaisons simples et doubles. Cette conjugaison qui permet l'établissement d'un réseau π délocalisé, responsable de la conductivité électrique. La conductivité étant de type polaronique, la mobilité des porteurs majoritaires (électrons ou trous selon le type de conductivité n ou p) est en général faible. C'est donc l'ajout de charges qui permet de réaliser des conductivités fortes [17].

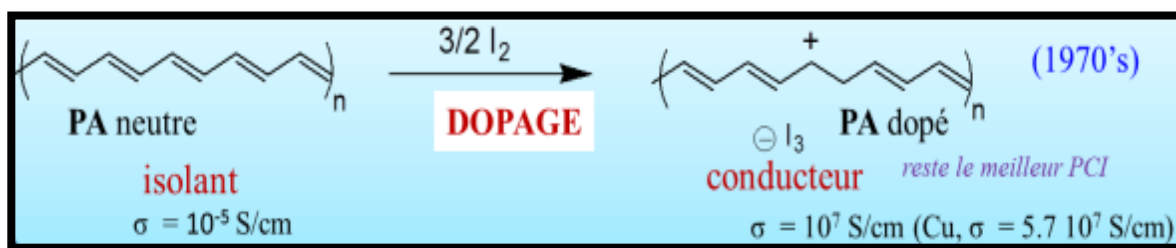


Figure I.3: les Polymères Conducteurs Intrinsèques.

I.2.1. Structure des polymères conducteurs intrinsèques:

Un polymère conducteur est une macromolécule capable de transporter des charges, qu'il s'agisse d'électrons ou de trous. Pour posséder des propriétés de conductivité, un polymère doit être conjugué, c'est-à-dire qu'il doit présenter une alternance de liaisons simples et de liaisons doubles, comme illustré dans le tableau (I.1).

Tableau I.1 : polymères conducteurs intrinsèques (PCI) non dopés.

POLYMERE	STURCTURE CHIMIQUE	Gap (eV)	Conductivité S/cm
Poly acétylène		1.4-1.5	10^2-10^5
Poly (paraphnyléné)		2.7	10^2-10^4
Polypyrrole		3.2	10^1-10^3
Polyaniline		PANI-EB 1.4	$1-10^2$
Polythiophène		2.0-2.1	10^1-10^3

Les principales catégories de polymères conducteurs intrinsèques incluent les polyacétylènes, les polypyrroles, les polythiophènes, les polyanilines et les polyvinyles de para-phénylène. Cependant, pour devenir conducteur, le polymère doit également être dopé. Le dopage implique soit la suppression d'électrons (par oxydation) soit l'ajout d'électrons (par réduction) au réseau carboné du polymère. Ces trous ou électrons peuvent se déplacer le long de la chaîne polymère, ce qui rend le matériau conducteur d'électricité.

La plupart des polymères conducteurs non dopés connus sont des semi-conducteurs grâce à leur structure en bandes [18].

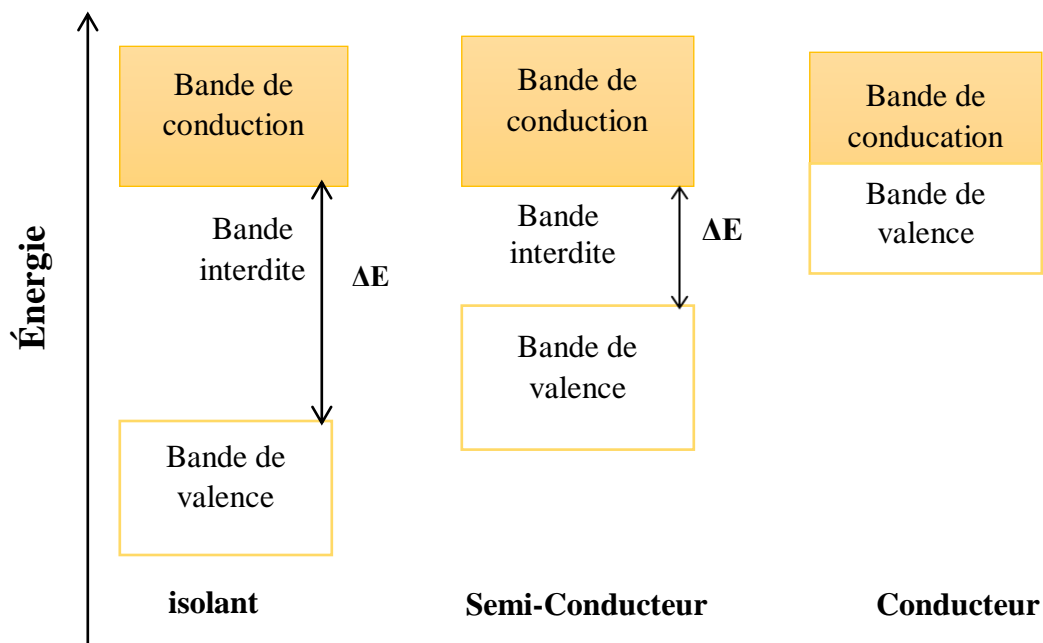


Figure I.4: Représentation dans le modèle de bande des conducteurs, semi-conducteurs et isolant.

La théorie des bandes permet d'expliquer, de manière schématique, les différences de comportement électrique entre un isolant, un semi-conducteur et un conducteur. Selon cette théorie, les électrons peuvent occuper des niveaux d'énergie dans des intervalles spécifiques appelés bande de valence (BV) et bande de conduction (BC), qui sont séparés par des bandes d'énergie interdites (gap). La conductivité électrique d'un matériau sera d'autant meilleure que les

Électrons peuvent se déplacer facilement entre la bande de valence (où se trouvent les derniers niveaux occupés par les électrons) et la bande de conduction. À des températures supérieures à (0 °k), on distingue trois états en fonction de la valeur du gap :

- Lorsque le gap est supérieur à 5 eV, le niveau de Fermi se situe dans la bande interdite. Étant donné que la bande de valence est pleine et la bande de conduction est vide, elles ne peuvent pas contribuer à la conduction. L'écart d'énergie est trop important pour que les électrons puissent passer dans la bande de conduction. Par conséquent, le matériau est isolant.
- Lorsque le gap est inférieur à 1 eV, le niveau de Fermi se situe dans une bande permise. La bande de conduction contient quelques électrons qui, sous l'action d'un champ électrique, se déplacent vers les places vides et participent à la création d'un courant électrique. Dans ce cas, le matériau est considéré comme conducteur.
- Lorsque le gap est d'environ 1 eV, les électrons occupent partiellement la bande de conduction et il y a quelques places vides dans la bande de valence. En raison de l'agitation thermique, les électrons peuvent passer de la bande de valence à la bande de conduction, laissant ainsi des trous dans la bande de valence. Sous l'effet d'un champ électrique, la conduction peut se produire à la fois dans la bande de conduction et dans la bande de valence (avec les trous se déplaçant dans la direction opposée). Dans ce cas, le matériau est considéré comme un semi-conducteur [19].

I.2.2. Méthodes de dopage :

Le terme "dopage" a également été étendu aux polymères conducteurs, car ils peuvent également passer de l'état semi-conducteur à l'état conducteur grâce à l'introduction des nanochages. Cependant, le dopage des polymères diffère de celui des semi-conducteurs inorganiques car il implique des processus chimiques et physiques différents. De plus, le taux de dopage des polymères est généralement plus élevé, de l'ordre de 10 à 50 % en masse, par rapport aux parties par million pour les semi-conducteurs inorganiques [20].

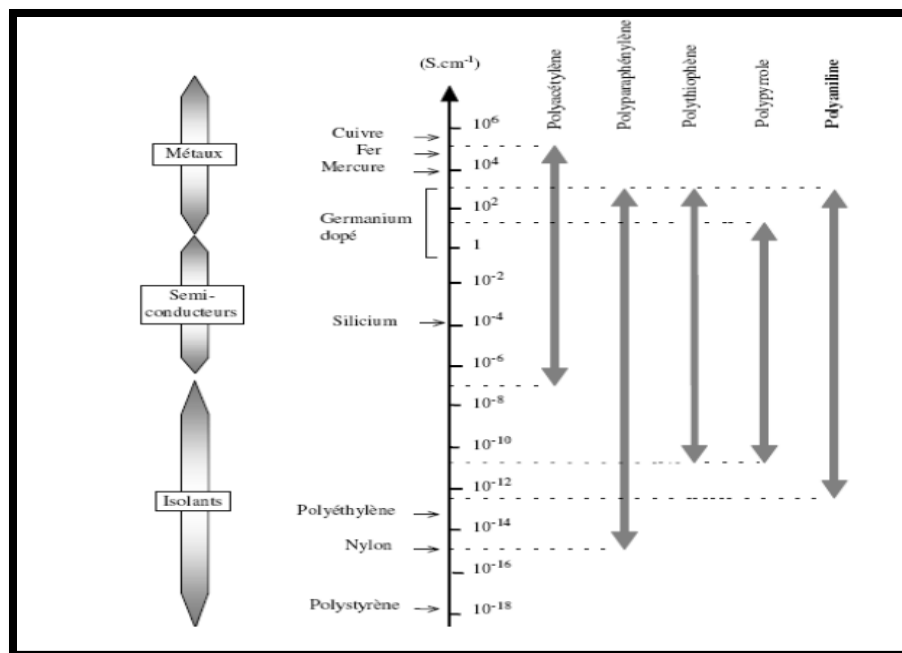


Figure 1.5: Conductivités électriques de polymères conducteurs intrinsèques comparées à celles de polymères isolants et de quelques conducteurs non polymères.

Le dopage peut être réalisé de différentes manières : chimique, électrochimique, photochimique ou par injection de charges à l'interface Métal/Semi-conducteur.

I.2.2.1. Dopage chimique :

Le dopage des polymères conjugués est un processus de dopage redox qui implique un transfert de charges entre le dopant et les chaînes du polymère conjugué [21]. Au cours de ce dopage, il y a un transfert d'électrons, ce qui modifie le nombre total d'électrons π des chaînes conjuguées du polymère. Comme toute réaction d'oxydoréduction, ce processus de dopage est réversible.

I.2.2.2. Dopage électrochimique :

Le dopage électrochimique est une méthode utilisée pour réaliser un dopage partiel et homogène d'un polymère conducteur, ce qui peut être difficile à contrôler par le dopage chimique traditionnel. Dans ce processus de dopage électrochimique, l'électrode injecte des charges redox dans le polymère conducteur, tandis que les ions se diffusent à travers la structure polymère de l'électrolyte pour compenser la charge électronique.

À l'équilibre électrochimique, le taux de dopage est déterminé par la tension appliquée entre le polymère et la contre-électrode [22].

I.2.2.3. Dopage photochimique :

Le polymère semi-conducteur subit une oxydation et une réduction locales par absorption de photons et séparation des charges (lorsqu'il est exposé à un rayonnement d'énergie supérieure à sa bande interdite). Cela conduit à la création de paires électron-trou et à la séparation des porteurs de charge libre. À la suite de cette photo-excitation, une recombinaison peut se produire. Cette recombinaison peut être radiative, ce qui entraîne une émission de lumière (photoluminescence) dans le cas de polymères tels que le poly (p-phénylène vinylique) et le poly (p-phényl phénol). Cependant, dans d'autres polymères tels que le polyacétylène et le polythiophène, la recombinaison peut ne pas être radiative, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'émission de lumière [23].

I.2.2.3. Dopage par injection de charges à l'interface Métal/Semi-conducteur :

Dans le cas de l'injection d'électrons et de trous à partir de contacts métalliques dans les bandes π^* et π du polymère conjugué, le processus se fait sans l'introduction de contre-ions. Les électrons peuvent être injectés dans la bande π^* du polymère, conduisant à son oxydation, tandis que les trous peuvent être injectés dans la bande π , entraînant sa réduction.

Contrairement aux méthodes de dopage chimique ou électrochimique, où des contre-ions sont introduits pour compenser les charges électriques, cette méthode d'injection d'électrons et de trous ne nécessite pas l'utilisation de contre-ions [23].

I.3. La polyaniline:

La polyaniline (PANI) est l'un des polymères conducteurs les plus intéressants avec une conductivité électrique réglable variant entre celle d'un isolant, d'un semi-conducteur et d'un métal [24], sa formule idéale, sous forme de base se compose de motifs benzoïdes ($-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}$) et motif quinoïde ($-\text{N}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{N}-$). La (PANi) peut être synthétisée par voie chimique et électrochimique, il est chimiquement stable, ayant une absorption élevée dans le spectre visible et une grande mobilité des porteurs de charge, ses propriétés physiques sont contrôlées par les

états d'oxydation et de protonation. La polyaniline possède une propriété exceptionnelle parmi les polymères conducteurs : elle peut être dopée de manière réversible et particulièrement simple par addition d'acide-base, ce qui permet de contrôler ses propriétés électriques et optiques. [25].

I.3.1. Structure de la polyaniline :

Green et Woodhead [26] ont été les premiers à constater que la PANI est une chaîne de molécules d'aniline, accouplées tête-à-queue en position para du cycle aromatique. Ils ont suggéré une structure octamérique linéaire.

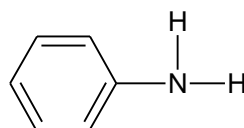


Figure I.6: la structure chimique de l'aniline.

La polyaniline (PANI) est constituée d'unités amine ($-NH$) et imine ($=N$), c'est le seul polymère qui contient un hétéroatome d'azote intégré entre les cycles phényles le long de la chaîne [26].

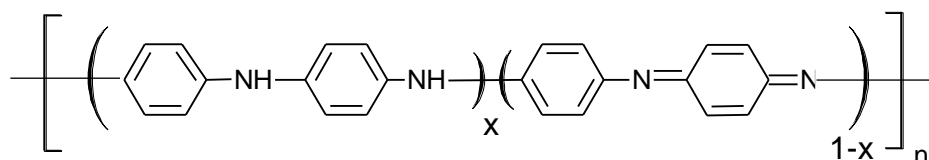


Figure I.7: Structure de polyaniline.

La variété des propriétés physico-chimiques de la polyaniline (PANI) est due à la présence de groupement ($-NH$), La différence dans la constitution amine et imine du (PANI) génère des états d'oxydation différents du matériau, allant de l'état totalement réduit "Leucoemeraldine" à l'état totalement oxydé "Perni-graniline".

On peut passer d'un état de la PANI à un autre par des moyens simples de réduction. Parmi tous les états d'oxydation, l'éméraldine oxydée à (50% d'unités réduites benzène, diamine et 50% de unités oxydés de type quinone diimine) est la plus stable.

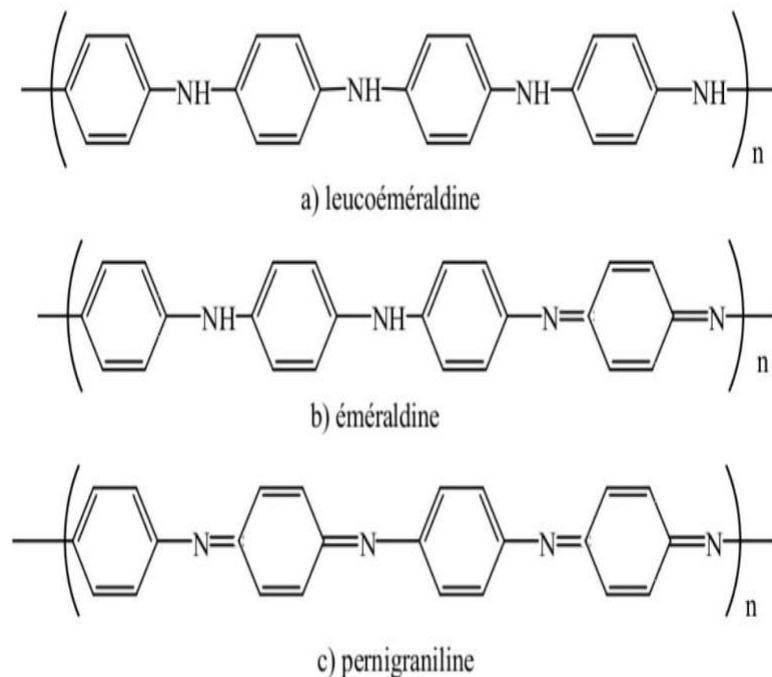


Figure I.8: présentation de différentes formes de polyaniline.

I.3.2.Synthèse de la polyaniline :

Différentes méthodes peuvent être employées pour le traitement de la polyaniline, dans la documentation, la polymérisation chimique oxydative et polymérisation électrochimique sont les deux méthodes les plus courantes. Néanmoins, chaque méthode a des avantages et des inconvénients [27].

1. Synthèse chimique :

La synthèse chimique présente l'avantage d'être un processus simple pour produire de la polyaniline en grande quantité, ce qui en fait actuellement la méthode commerciale pour sa production [27]. La synthèse de la polyaniline implique la polymérisation de l'aniline dans un milieu organique ou acide concentré ($\text{pH} < 2,5$) en présence d'un agent oxydant. Divers agents oxydants en solution aqueuse peuvent être utilisés tel que le persulfate d'ammonium (APS), le dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), l'iodate de potassium (KIO_3), ainsi que des sels métalliques comme le chlorure de cuivre(II) (CuCl_2) et le chlorure de fer(III) (FeCl_3) ont été utilisés. [28].

2. Synthèse électrochimique :

Les polymères conducteurs peuvent être synthétisés par des méthodes électrochimiques telles que la galvanostatique, la potentiostatique et la potentiodynamique. Cette méthode permet de produire des films minces de PANI sur différents substrats conducteurs, notamment pour une utilisation dans des dispositifs électroniques. Elle offre un contrôle sur le degré de dopage, l'oxydation du polymère et l'épaisseur des films déposés [29]. L'électro-polymérisation de l'aniline se fait généralement dans une cellule à trois électrodes, comprenant une électrode auxiliaire, une électrode de référence et un support conducteur en tant qu'électrode de travail. La polymérisation a lieu dans un milieu aqueux sous une température ambiante.

I.3.3. Mécanisme de la polymérisation d'aniline :

Les mécanismes de polymérisation chimique ont été étudiés par des auteurs différents. La première étape de la polymérisation est l'oxydation du monomère pour obtenir un cation radicalaire.

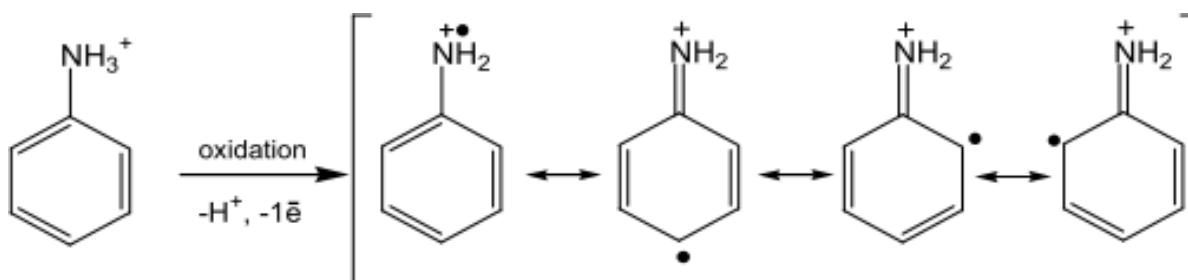


Figure I.9: Formation du cation radical de l'aniline.

Deux mécanismes sont proposés ci-après :

- le couplage du cation radicalaire ainsi formé avec une molécule neutre de l'aniline .

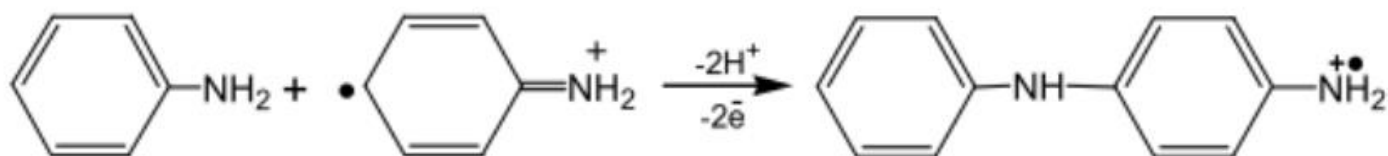


Figure I.10 : Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical avec le monomère.

- ou bien le couplage de deux radicaux cationiques

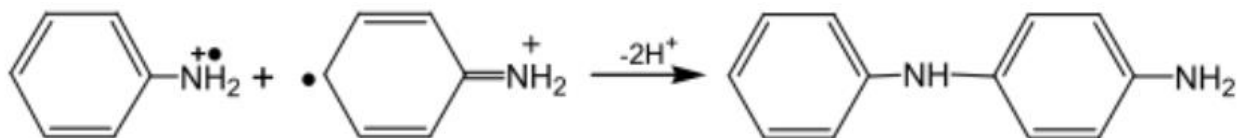


Figure I.11 : Couplage de deux cations-radicaux.

Le second mécanisme est plus généralement admis dans la documentation. Dans l'étape de propagation de la chaîne polymère, le dimère est oxydé en un cation radical, puis est couplé à nouveau avec (i) un cation radical obtenu par l'oxydation de l'aniline ou (ii) un autre dimère de cation radical.

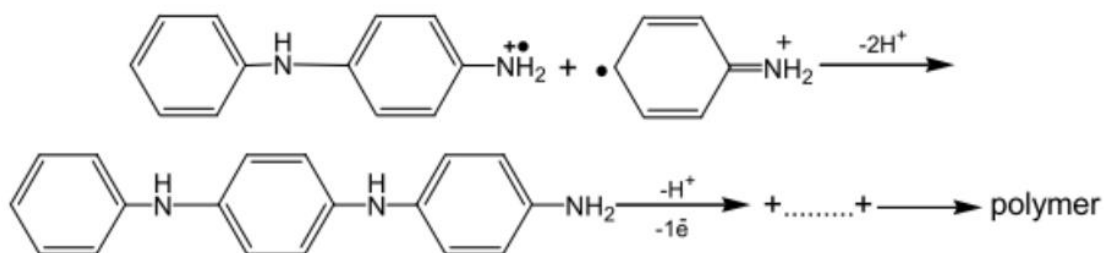


Figure I.12 : Propagation de la chaîne polymère.

I.3.4. Dopage de la polyaniline :

Le dopage de la PANI est un processus utilisé pour améliorer sa conductivité électrique, peut être réalisé de différentes manières, notamment par oxydation ou par protonation.

I.3.4.a. Dopage par protonation:

Lors du dopage par protonation, il y a un échange de protons (H^+) entre le dopant (un acide (HA) et la base (PANI-EB) et la formation de charges électriques sur la chaîne de polymère. La forme benzène est plus stable que la forme quinone, la macromolécule protonée effectue un réarrangement redox intérieur pour ne laisser que des anneaux de type benzène équivalents sur le plan énergétique, Ce réarrangement mène la formation des polarons positifs, délocalisés sur de nombreuses unités monomères de la chaîne polymère. La présence de polarons

positifs, consécutifs au réarrangement des électrons sur la chaîne polymère, et de contre-ions (A^-) de l'acide, assure l'électroneutralité du système. Une fois dopée, la polyaniline est nommée sel d'émeraldine (PANI-ES) [30].

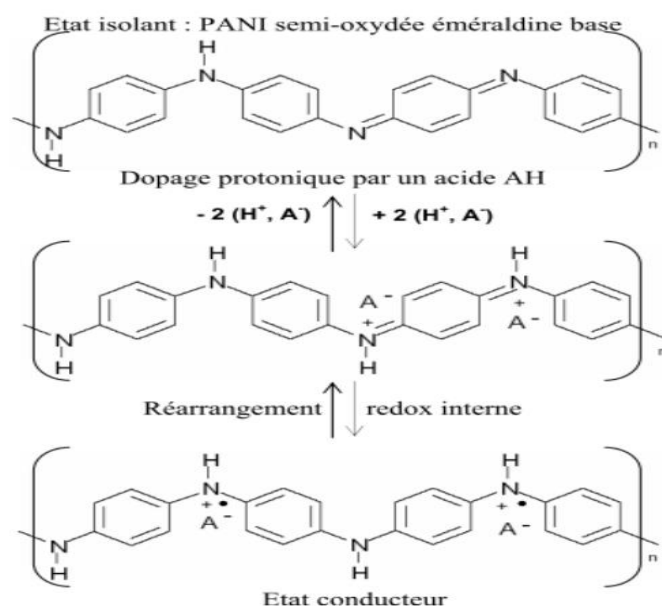


Figure I.13 : Mécanisme de dopage de la PANI par protonation avec un acide HA.

La protonation du PANI-EB se produit sans changer le nombre d'électrons π du système [31], seul le nombre d'électrons des orbitales (p) participant à la conjugaison diminue. Il s'agit donc une réaction d'oxydoréduction interne qui permet le passage de l'état semi-conducteur à l'état conducteur ou métallique [32].

Cette réaction de protonation est rendue possible par les propriétés acide-base de la polyaniline. La majorité des auteurs s'accordent pour dire que la protonation a lieu exclusivement sur les sites imines ($-N=$) de la structure [33]. Le taux de dopage de la polyaniline est défini par le rapport entre le nombre de protons (H^+) ajoutés sur le nombre total d'atomes d'azote.

I.3.4.b. Dopage par oxydation :

Le dopage par oxydation de la polyaniline (PANI), ainsi que des autres polymères conducteurs, conduit à des réactions d'oxydo-réduction qui provoquent un changement du

nombre d'électrons dans le système π . Dans le cas spécifique de la PANI, ce changement correspond à une diminution due à un dopage de type (p).

La leuco-éméraldine, qui est la forme réduite de la PANI, peut être dopée par oxydation chimique ou électrochimique, comme illustré dans la figure I.14. Ce processus implique la suppression d'un électron de l'atome d'azote amine, ce qui crée un cation radical (polaron), suivi de l'ajout d'un contre-ion (A^-) pour maintenir la neutralité électronique [34].

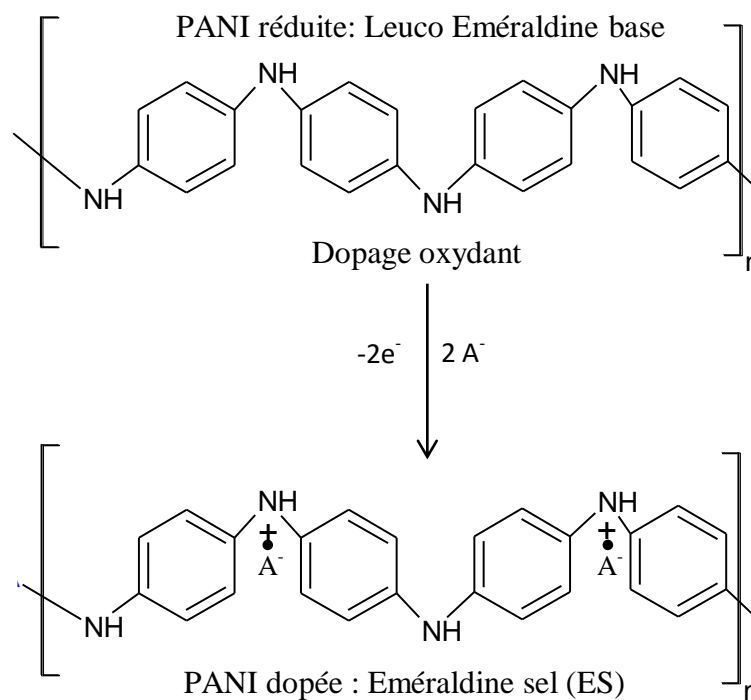


Figure I.14 : Mécanisme de dopage de la PANI par oxydation.

I.3.5. Les applications de la polyaniline :

La polyaniline (PANI) est un polymère extrêmement conducteur ; compte tenu de sa synthèse facile, de ses propriétés uniques et de son faible coût, il attire une considération remarquable dans diverses applications [35] ; On peut citer :

- ✓ des Capteurs (chimiques, biochimiques, thermique, gaz).
- ✓ Batteries rechargeable.

- ✓ Electrodes et circuits.
- ✓ Des inhibiteurs de corrosion.
- ✓ Isolation de câbles à haute tension.
- ✓ utilisés pour fabriquer des cellules photovoltaïques.
- ✓ les catalyseurs, l'administration de médicaments, systèmes de stockage d'énergie.

I.4. Le polyvinyle alcool (PVA):

I.4.1. Définition:

L'alcool polyvinylique (PVA) a été découvert en 1924 par les chercheurs allemands Hermann et Haehnel. Il s'agit d'un polymère synthétique biodégradable, semi cristallin, d'origine pétrolière [38]. Il est obtenu au niveau industriel par hydrolyse directe de l'acétate de polyvinyle (PVAc) dans l'éthanol avec de l'hydroxyde de potassium. Il est soluble dans l'eau, faiblement soluble dans l'éthanol, mais non soluble dans les autres solvants organiques [36].

I.4.2. Synthèse du polyvinyle alcool (PVA):

L'alcool polyvinylique ne peut pas être directement synthétisé à partir de son monomère, l'alcool vinylique, en raison de son instabilité chimique [37]. Il est généralement synthétisé selon deux étapes :

- La première étape consiste à synthétiser le poly (vinyle ester) (PVEst) approprié.
- La deuxième étape correspond à l'hydrolyse du PVEst en PVA selon le mécanisme suivant :

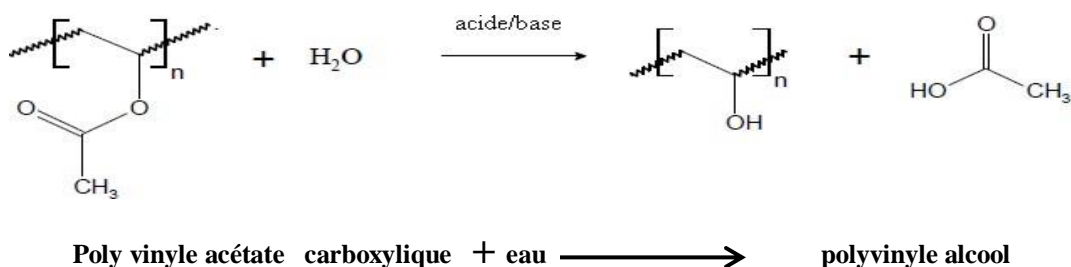


Figure I.15: Préparation du polyvinyle alcool par hydrolyse.

Selon le degré d'hydrolyse, une certaine quantité du groupement acétate peut être liée à la chaîne de polymère, cette présence a un impact significatif sur les propriétés du matériau obtenu. Les propriétés physico-chimiques, mécaniques et thermiques du matériau PVA hydrolysé varient en fonction du degré d'hydrolyse.

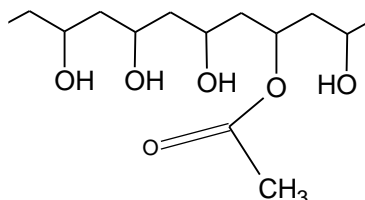


Figure I.16: Structure chimique du polyvinyle alcool(PVA).

En outre une augmentation du degré d'hydrolyse peut entraîner une augmentation de la solubilité du PVA dans l'eau, car les groupes hydroxyle favorisent l'interaction avec les molécules d'eau. De plus, le PVA hydrolysé présente généralement une plus grande flexibilité et une résistance mécanique réduite par rapport au PVA non hydrolysé. La transition vitreuse, qui est la température à laquelle le matériau passe d'un état rigide à un état plus mou, peut également être modifiée par l'hydrolyse du PVA [38].

I.4.3. Propriétés physiques et chimiques du PVA :

Les propriétés chimiques et physiques du PVA peuvent être variées en fonction du pourcentage d'hydrolyse, qui détermine la qualité du PVA et son poids moléculaire [38].

- ✓ Les propriétés de surface des charges de PVA sont importantes dans les critères de sélection des charges de PVA [39].
- ✓ Le PVA présente une résistance à la traction, une flexibilité, une dureté et des caractéristiques de barrière aux gaz et aux arômes considérables.
- ✓ Le PVA présente des propriétés de barrière à l'oxygène supérieures à celles d'autres polymères, mais il doit être protégé de l'humidité pour conserver sa perméabilité aux gaz [40].
- ✓ Le PVA est un polymère soluble dans l'eau, sa solubilité et ses propriétés physiques sont influencées par le degré d'hydrolyse et le poids moléculaire [41].

- ✓ Le PVA est partiellement cristallin et possède des propriétés telles que la résistance chimique et la biodégradabilité.
- ✓ Le PVA est biocompatible, peut absorber des molécules de protéines, minimiser l'adhésion cellulaire et n'a pas d'effets toxiques, ce qui le rend adapté aux applications biomédicales
- ✓ Le PVA peut se lier chimiquement aux surfaces des nanoparticules où s'y enchevêtrer physiquement.

I.4.4. Les applications du polyvinyle alcool :

Le polyvinyle alcool est utilisé dans une large gamme d'application. on peut cités :

- **Émulsifiant** : Le PVA se conduit comme un émulsifiant non ionique et est une protection colloïdale qui tolère des concentrations élevées d'électrolytes. Le PVA peut être utilisé pour émulsifier une variété de substances, y compris les huiles végétales, les huiles minérales, les solvants, les plastifiants, la cire et les résines.
- **Revêtements protecteurs** : Le PVA est employé comme couche protectrice temporaire pour certains substrats afin d'éviter les rayures sur les métaux après leur polissage. Il est également utilisé pour protéger les métaux du ternissement dû aux gaz.
- **Cosmétiques** : les émulsions très stables d'huiles et de graisses naturelles sont préparées à l'aide de PVA partiellement hydrolysé.
- **Film** : Les films PVA sont utilisés en tant qu'emballages hydrosolubles pour les savons, les sels de douche, les insecticides et les désinfectants. Il est actuellement utilisé pour la fabrication d'emballages imperméables à l'oxygène.
- **Colle** : l'alcool polyvinylique est utilisé pour la préparation des colles à papier.

I.5. Les Capteurs:

I.5.1. Généralité :

Un capteur est un dispositif qui mesure ou détecte un phénomène physique ou une grandeur spécifique et le convertit en signal utilisable, il est conçu pour fournir une réponse expérimentale en fonction de la quantité d'un échantillon, d'une espèce chimique ou d'une classe d'espèces chimiques... Il peut être également conçu pour détecter la présence des substances spécifique telle que les gaz toxiques, les polluants atmosphérique ou les composés organiques volatils.

Les capteurs chimiques font partie de capteurs qui exploitent des réactions chimiques spécifiques entre les cibles et le matériau sensible présenté dans le capteur, ils sont constitués d'une couche sensible permettant la reconnaissance de l'espèce avec laquelle elle interagit, et d'un système transducteur transformant l'interaction chimique en un signal électrique. Les deux fonctions sont souvent liées de manière très efficace.

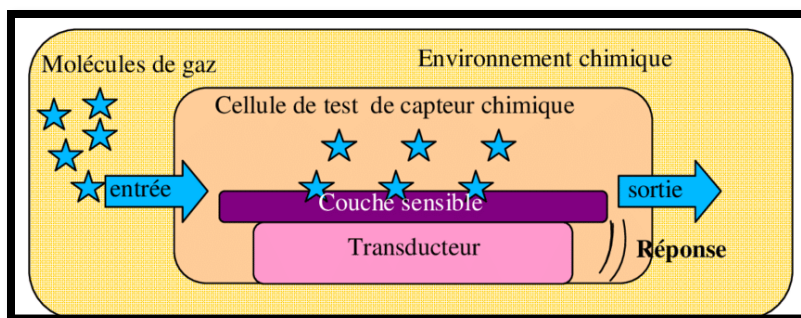


Figure I.17 : Schéma montrant les principaux composants d'un capteur chimique.

En effet, les matériaux de base employés dans les capteurs chimiques peuvent varier en fonction de l'application et des substances ciblées. Ces matériaux peuvent être des polymères de conception spéciale qui réagissent de manière sélective à certaines molécules chimiques, ou des couches minces d'oxydes métalliques qui détectent des substances sélectionnées. Le contact de ces matériaux sensibles avec les substances ciblées provoque des réactions chimiques qui

gènèrent des signaux mesurables, tels que des changements de résistance électrique ou de couleur [42].

Tableau I.2 : Les caractéristiques des capteurs d'humidité récemment publiés [43].

Matériau de détection	Type de réponse	La Plage de RH (%)	Réponse/temps de récupération
Polyaniline/GO soluble dans l'eau	Résistance	11–97	8/9 s
Oxyde d'Ag/Zinc	Impédance	11–95	36/6 s
PLA/PANI–ZnO	Impédance	20–90	85/120 s
PANI/SLS	Résistance	5–95	18/~35 s
Sulfure de cadmium/polyacrylamide	Capacité	50–95	33/12 s
Poly(ionique liquide)	Capacité	10–80	~50/50 s
Butyrate d'acétate de cellulose (CAB)	Capacité	10–80	-
Nanofibre de cellulose/carbone Noir	Résistance	30–90	10/6 s
Oxyde de cuivre	Impédance	13–97.3	32 s/-

I.5.2.Caractéristiques d'un capteur :

Les caractéristiques d'un capteur sont des propriétés qui décrivent son comportement et sa performance lors de la mesure de différents grandeurs, ces caractéristiques peuvent varier en fonction de types de capteurs et leurs domaine d'application, on peut citer les principales caractéristiques: Sensibilité, Sélectivité, Stabilité, réversibilité, la limite de détection [44].

I.5.2.1.Sensibilité :

Ce paramètre caractérise la capacité du capteur à détecter la plus petite variation de la quantité à mesurer. Le coefficient de sensibilité d'un capteur est déterminé en calculant le

rapport entre l'augmentation de la réponse électrique du capteur et l'augmentation de la concentration de gaz détecté. Un capteur d'humidité est dit sensible si une petite variation de la concentration entraîne une grande variation du signal de sortie [45].

La relation générale de la sensibilité est donc :

$$s = \frac{\Delta R}{\Delta C}$$

Avec

S : la sensibilité

R : la réponse du capteur (la sortie du capteur, changement de masse ou résistance ou conductance,...)

C : la concentration.

I.5.2.2.Sélectivité :

C'est la capacité du capteur à mesurer une seule grandeur dans le milieu utilisé. Elle est en général définie comme le rapport entre la sensibilité d'un gaz et la sensibilité d'un autre gaz pour des concentrations données. Un capteur est sélectif si sa sensibilité à un gaz est peu affectée par la présence d'autres gaz [46].

I.5.2.3.Stabilité :

Ce paramètre est destiné à caractériser la dérive du signal du capteur au cours du temps. Il y a un vieillissement du capteur, ce qui limite son utilisation à long terme [47].

I.5.2.4.Réversibilité :

Elle détermine la capacité du capteur à revenir à son état initial lorsque l'excitation gazeuse est supprimée. Dans ce cas, nous devons, dans toutes les expériences, vérifier cette réversibilité car dans le cas inverse, on parle d'empoisonnement du capteur.

I.5.2.5.Limite de détection :

C'est la plus petite valeur de la grandeur à mesurer qui peut être détectée, avec une incertitude acceptable, et qui est significativement en dehors du bruit de fond [48].

I.5.3. Structure d'un capteur chimique :

Un capteur chimique est un dispositif qui traduit directement la concentration d'une espèce chimique en un signal transmissible, généralement électrique ou optique. Le capteur est destiné au suivi 'en temps réel' d'une espèce chimique dans un milieu gazeux ou liquide. Il est composé d'une partie assurant la détection chimique couplée à un système de transduction. Le principe de détection est basé sur l'interaction entre le corps du capteur épreuve et l'espèce cible qui donne lieu à une modification électronique ou ionique. Au-delà d'un rôle de discriminant, un capteur doit être capable de donner une information quantitative, ce qui le distingue du détecteur qui indique la présence d'une espèce spécifique au-delà d'une valeur seuil et délivre une information (tout ou rien) [49].

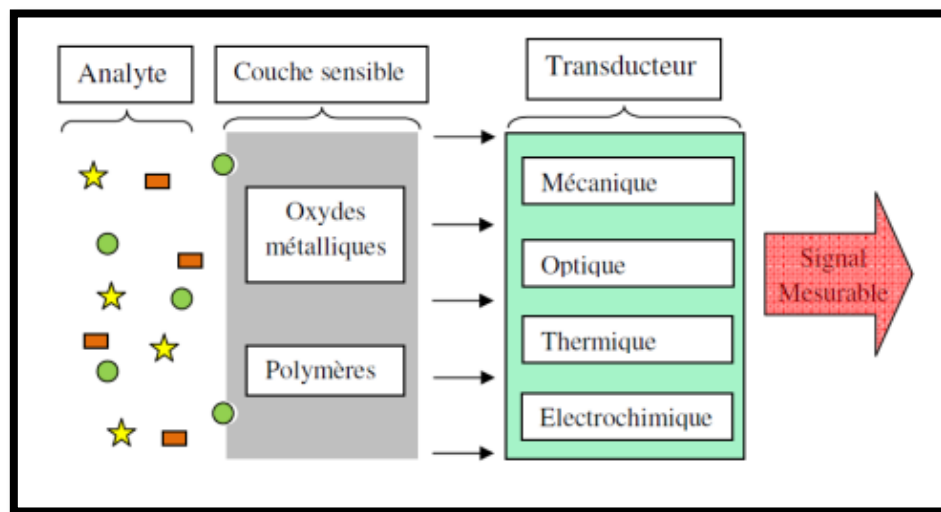


Figure I.18 : Principe de fonctionnement des capteurs chimiques.

Il est composé de deux parties principales : le récepteur, également appelé "couche sensible", qui interagit avec l'analyte, et la transduction, qui convertit l'interaction chimique en un signal électrique mesurable et corrélable à la concentration de l'analyte [50].

I.5.3.1. La couche sensible :

La couche sensible s'agit de la surface sur lequel le récepteur est immobilisé. Cette surface sensible peut être constituée de différents matériaux tels que des oxydes, des

nanomatériaux, des membranes polymères ou des couches minces fonctionnalisées. Elle peut également jouer le rôle de sélectionneur essentiellement dans le cadre de la détection d'espèces chimiques. Qui favorise interaction sélective entre les analytes chimiques présents dans l'échantillon et le récepteur du capteur. Une fois que les analytes chimiques sont absorbés par la couche sensible, il se produit des changements physiques ou chimiques qui se traduisent par une modification dans les propriétés électriques, optiques ou mécaniques de la couche. Ces changements sont ensuite enregistrés par le récepteur du capteur [51].

I.5.3.2. Les transducteurs :

C'est l'élément de conversion permettant de traduire l'information du récepteur suite à une reconnaissance ou une détection en un signal physique facilement exploitable. Il est choisi en fonction de la nature du signal généré par la couche sensible et du mode de conversion le plus approprié pour le rendre utilisable. Peut-être un circuit électronique qui mesure la résistance et convertit cette valeur en un signal électrique proportionnel [52].

I.5.4. Capteur d'humidité :

Le capteur d'humidité est un dispositif essentiel largement utilisé dans divers processus de production et d'expérimentation pour mesurer l'humidité ambiante [53]. Son utilisation permet d'assurer un contrôle efficace de l'humidité environnante afin d'améliorer le confort des individus. Ces capteurs sont également appliqués dans d'autres domaines tels que la médecine, la construction, la biologie, la surveillance environnementale, et bien d'autres encore [54].

Dans le cadre des mesures expérimentales, il est important de mesurer et de contrôler avec précision la valeur de l'humidité de l'environnement afin d'éviter toute interférence avec les résultats. Les capteurs d'humidité jouent un rôle clé dans ce processus en fournissant des mesures fiables et en permettant un ajustement adéquat des conditions environnementales [55].

I.5.4.1. Principe de fonctionnement d'un capteur d'humidité :

Le principe de fonctionnement d'un capteur d'humidité est basé sur la variation de l'impédance électrique, de sa capacité ou de sa résistance du fait de l'adsorption de molécules d'eau à l'état vapeur à la surface de sa couche sensible [56].

I.5.4.2. Classification des capteurs d'humidité :

I.5.4.2.1. Capteurs d'humidité capacitifs :

D'une manière générale, les capteurs capacitifs sont fabriqués en déposant une fine couche d'un matériau sensible sur des électrodes très rapprochées les unes des autres. Parfois, ces électrodes prennent la forme de deux structures en peigne interdigitées pour augmenter la capacité et améliorer la sensibilité du capteur. Cela permet à la vapeur d'eau d'interagir avec la surface Supérieure de la couche sensible et permet d'obtenir une plus grande surface d'interaction entre le matériau sensible et l'environnement, ce qui facilite la détection des changements capacitifs. les capteurs capacitifs présentent l'avantage de fonctionner à basse consommation d'énergie et d'offrir un signal de sortie élevé. . Il est clair que les performances d'un capteur capacitif dépendent essentiellement de la couche sensible utilisée [57].

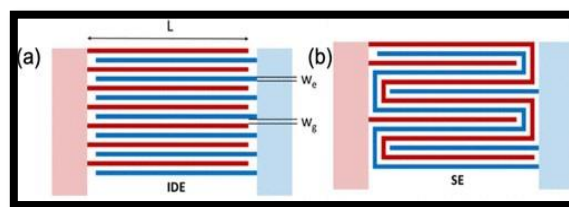


Figure 1.19: Différentes formes de capteurs d'humidité : (a) électrode interdigitée ; (b) serpentín

I.5.4.2.2. Capteurs d'humidité résistifs :

Les capteurs résistifs ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs nombreux avantages tels que leur haute sensibilité, leur réponse rapide, leur facilité de préparation et leur faible coût [58]. Ces capteurs d'humidité résistifs sont spécifiquement conçus pour convertir l'humidité de l'air en un changement d'impédance, qui peut être mesuré par le courant, la tension ou la résistance. Il existe trois groupes de matériaux utilisés comme couche sensible dans ces

capteurs, à savoir les céramiques, les polymères et les électrolytes, qui revêtent une importance particulière [59]. Les recherches sur les capteurs résistifs se concentrent principalement sur le développement de films sensibles afin d'améliorer leur durabilité et leur stabilité dans des environnements humides [58]. Selon la littérature, la plupart des capteurs résistifs sont composés d'une céramique en tant que couche sensible. Ces capteurs résistifs se basent sur la variation de la partie réelle de l'impédance en fonction de l'humidité relative (RH).



Figure I.20 : Image d'un capteur d'humidité résistif.

I.6. Application des capteurs dans la détection d'humidité :

I.6.1. L'humidité :

L'humidité est une grandeur physique largement mesurée dans de nombreuses applications commerciales et industrielles. Elle joue un rôle essentiel dans différents domaines tels que la ventilation des bâtiments, les chambres environnementales pour les tests électroniques, le séchage industriel, ainsi que la surveillance des processus dans les secteurs de la chimie, de l'électronique, de l'agroalimentaire, de la pharmacie, des cosmétiques et de l'analyse biomédicale.

L'humidité est définie comme la mesure de la quantité de vapeur d'eau présente dans un gaz. Deux paramètres couramment utilisés pour quantifier l'humidité sont l'humidité absolue et l'humidité relative.

I.6.1.1. l'humidité absolue :

L'humidité absolue est une mesure quantitative qui correspond à la masse de vapeur d'eau présente dans un volume donné. Elle est exprimée en (g/m^3). et qui permet de connaître la quantité d'eau effectivement présente dans l'air [60].

I.6.1.2. l'humidité relative :

L'humidité relative est une mesure de la quantité d'humidité présente par rapport à la quantité d'humidité que l'air pourrait contenir à cette température. L'humidité relative, qui est exprimée en pourcentage, La ligne des 100 % d'humidité relative (saturation) correspond à la ligne de l'échelle de température du bulbe humide et du point de rosée [61].

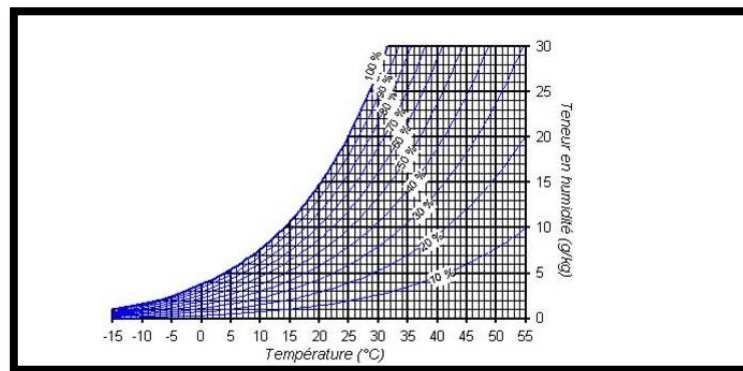


Figure I.21 : l'humidité relative.

I.6.2.L'effet de l'humidité sur l'environnement :

L'humidité de l'air est un facteur très important, de même que la pression ou la température à cause de sa nature hautement polaire, En raison de cette polarité, les molécules d'eau ont une forte affinité pour se lier aux molécules présentes sur les surfaces solides, ce qui facilite leur absorption et former des mono ou multi-molécules. Ce phénomène d'absorption de l'eau par les surfaces peut avoir de nombreuses conséquences pratiques, notamment dans le domaine de la construction, des matériaux de revêtement et de la conservation des aliments. à titre d'exemple, l'effet de l'humidité dans l'industrie du gaz, la pollution des gaz par l'humidité peut conduire à des réactions parasites, à la condensation et au givrage, ce qui peut bloquer la distribution du gaz. Dans l'industrie des semi-conducteurs, l'adsorption de molécules d'eau peut perturber le dépôt de couches minces. Elle influence également les caractéristiques électriques des matériaux et la réponse des systèmes réalisés. Dans le secteur de la santé L'humidité a un impact sur la santé, elle provoque des problèmes respiratoires, de la fatigue et des irritations oculaires [62].

Chapitre II

Etude expérimental

II.1. Matérielles et Produit utilisés :

- Ballon 250 ml
- Becher 80, 200 et 250 ml
- Fiole 500ml
- Système de filtration
- Eprouvette 100ml
- Ampoule à décanter 250ml
- Cristalliseur
- Buchner
- pipete
- Réfrigèrent
- Agitateur
- papier filtre

Tableau II.1 : présentation de différents produits chimiques utilisés dans la synthèse.

Produits	Structure	Pureté	Fournisseurs
Aniline	$C_6H_5-NH_2$	95%	Biochem
Persulfate d'ammonium	$(NH_4)_2S_2O_3$	98%	Biochem
Oxide de cuivre	Cu_2O	99.99%	Biochem
Acide chlorhydrique	H-Cl	37%	Analar normapur
Acétone	CH_3-CH_3O	99.5%	Honeyell
Polyvinyle alcool	$-(CH_2-CHOH)-$	99%	Sigma – aldrich
Hydroxyde de potassium	K-O-H	85- 100%	Sigma – aldrich
Sulfate de potassium	KO-SO ₂ -KO	99%	Sigma – aldrich
Chlorure de sodium	Na-Cl	99.5%	Sigma – aldrich
Acétate de potassium	CH_3-COOK	99%	Sigma – aldrich
Carbonate de potassium	K-CO ₃ -K	99.9%	Biochem
Bicarbonate de sodium	Na-CHO ₃	99-100%	Sigma – aldrich
Chlorure de potassium	K-Cl	99.5%	Biochem

II.2.Synthèse des nanocomposites :

La préparation des films conducteurs à base de polyvinyle alcool se déroule en deux étapes principales :

La première étape consiste à préparer la charge conductrice à base de nanocomposite polyaniline-oxyde de cuivre (PANi-Cu₂O). Cette charge se présente sous forme de poudre et est élaboré par la technique de polymérisation in-situ en milieu acide. Cette technique permet de créer des liaisons entre la structure de la polyaniline et l'oxyde métallique, ce qui confère une fonctionnalité intégrée au matériau. En effet, différents échantillons ont été préparés avec différents pourcentage massique (1%, 3%, 5%, 7%, 10%, 20%, 30%).

La deuxième étape, basée sur le choix de l'échantillon présentant les meilleures caractéristiques électriques, pour but de l'ajouter comme une charge conductrice dans la matrice d'alcool polyvinylique à l'aide d'une polymérisation en solution.

Présentation de produits utilisés :

1-Aniline:

- Formule générale : C₆H₅NH₂ ;
- Masse molaire : M=93.13g/mole;
- Pureté : 95 % ;
- Densité : d = 1.022 ;
- Marque : BIOCHEM ;
- Pureté : 37 % ;
- Densité : d = 1.18;

2- Persulfate d'ammonium :

- Formule générale : (NH₄)₂S₂O₈ ;
- Masse molaire : M =228.2g/mole ;
- Pureté : 98 % ;
- Marque : BIOCHEM;
- Densité : d =0.791 ;
- Marque : Honeyell ;

3- Acide chlorhydrique :

- Formule générale : HCl ;
- Masse molaire : M = 36.46 g/mole ;

4- Acétone :

- Formule générale : CH₃-CH₃O ;
- Masse molaire : M = 58.08 g/mole ;
- Pureté : 99.5 % ;
- Densité : d =0.791 ;
- Marque : Honeyell ;

5- Oxyde de cuivre :

- Formule générale : Cu₂O ;
- Masse molaire : M = 143,08g/mole;
- Densité : d = 6 g /cm³ ;
- Marque : BIOCHEM

II.2.1. Synthèse des nanocomposites polyaniline-oxyde de Cu_2O :

La synthèse chimique de la polyaniline s'effectue par la méthode conventionnelle de polymérisation de l'aniline par oxydation chimique dans une solution aqueuse. L'aniline est dissoute dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl 1M), pour déclencher la réaction de polymérisation, un oxydant qui est le persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ est également ajouté progressivement (goutte à goutte) à un rapport molaire d'environ 1 entre l'oxydant et le monomère.

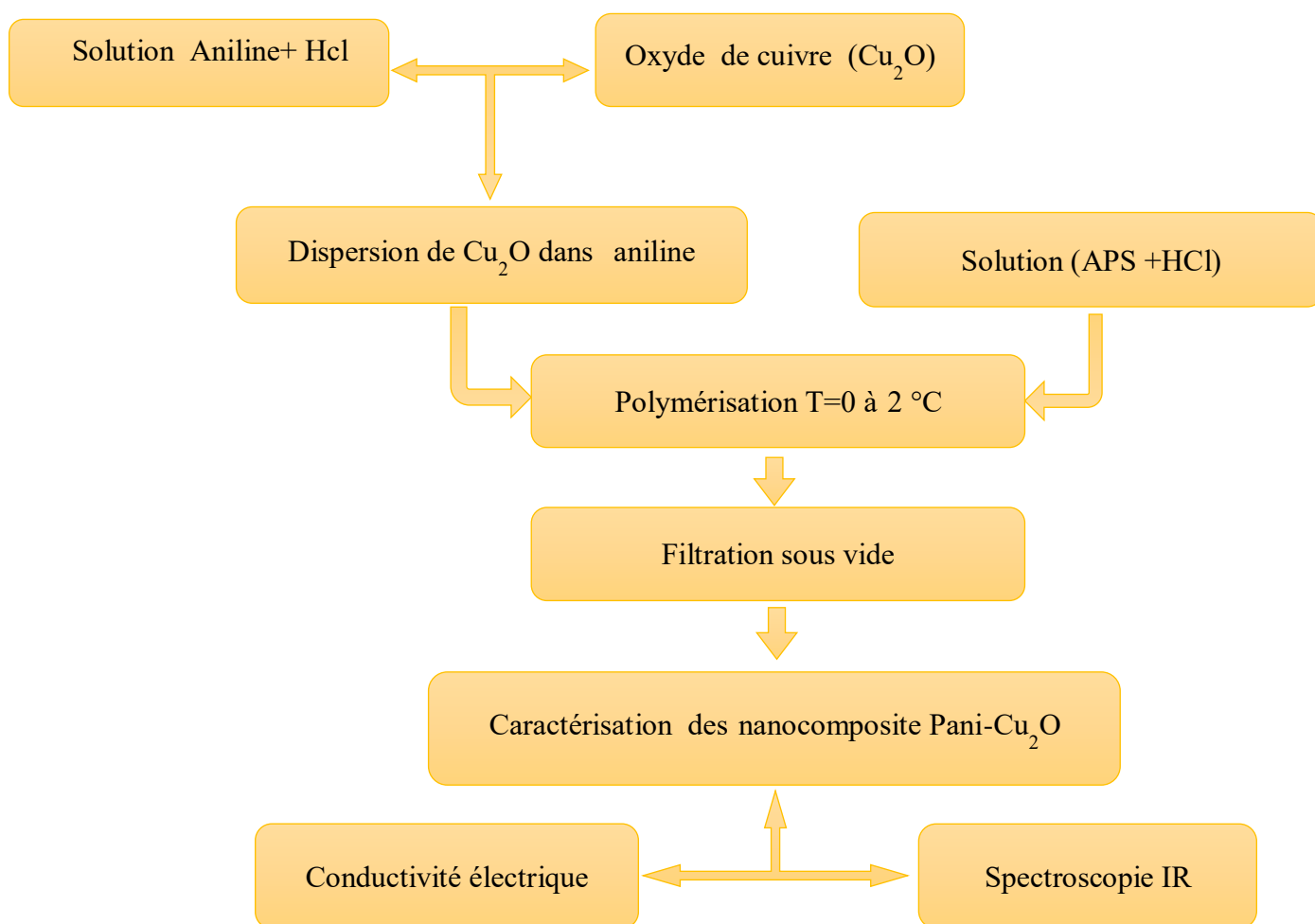


Figure II.1 : schéma de préparation des nanocomposites PANi-Cu₂O.

La préparation des nanocomposites à base de polyaniline et d'oxyde de cuivre (PANI-Cu₂O) a fait appel à la technique de polymérisation in-situ. Dans un bécher de 250 ml on dissout une masse de 4,6 gr d'aniline dans un volume de 100 ml d'acide chlorhydrique (1M d'HCl). Une fois que l'aniline est complètement dissoute, une quantité appropriée de masse d'oxyde de cuivre est ajouté au mélange à différent pourcentage (1%, 3%, 5%, 7%, 10%, 20% et 30%). Ce mélange est ensuite agité vigoureusement pendant 1 h.

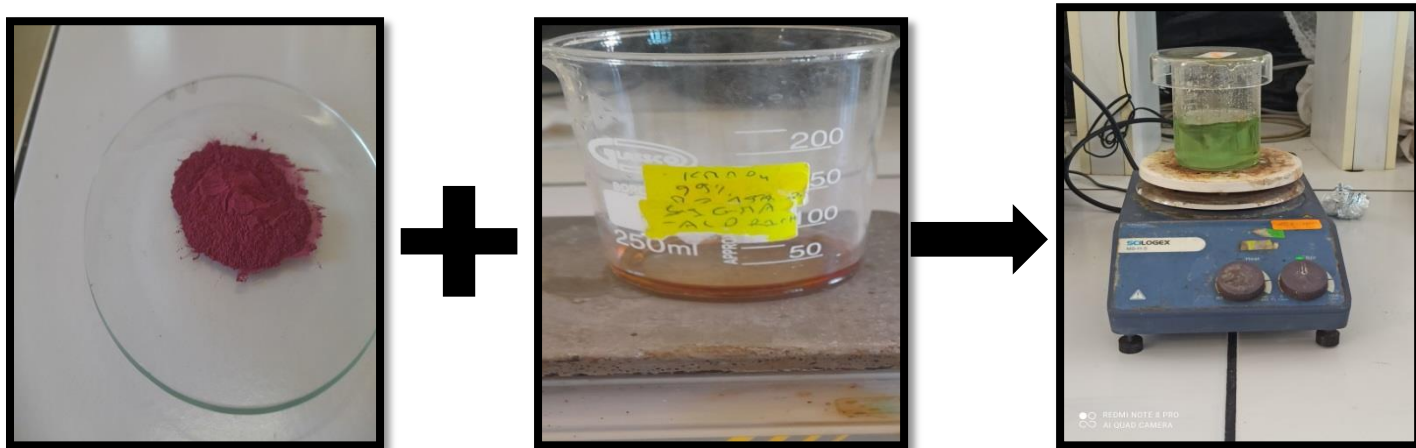


Figure II.2 : Solution de l'aniline avec Oxyde de cuivre.

En deuxième lieu, une masse de 11 gr de persulfate d'ammonium est dissoute dans un volume de 50 ml d'acide chlorhydrique (1M d'HCl) pour former la solution oxydante (initiateur). Après avoir préparé les deux solutions on lance la réaction de polymérisation selon le montage schématisé dans la figure II.3.

Dans des conditions très précises, la réaction de polymérisation se déroule à une température comprise entre 0°C et 2°C avec une vitesse d'agitation de 700 tr/min. le processus de polymérisation oxydative du monomère commence dès l'ajout des premières gouttelettes de la solution de persulfate d'ammonium (oxydant) une fois que tout le contenu de l'ampoule est déversé, le mélange est maintenu sous agitation pendant 6 heures. Le changement de couleur apparaît dès que la première goutte de l'oxydant atteint le mélange réactionnel.

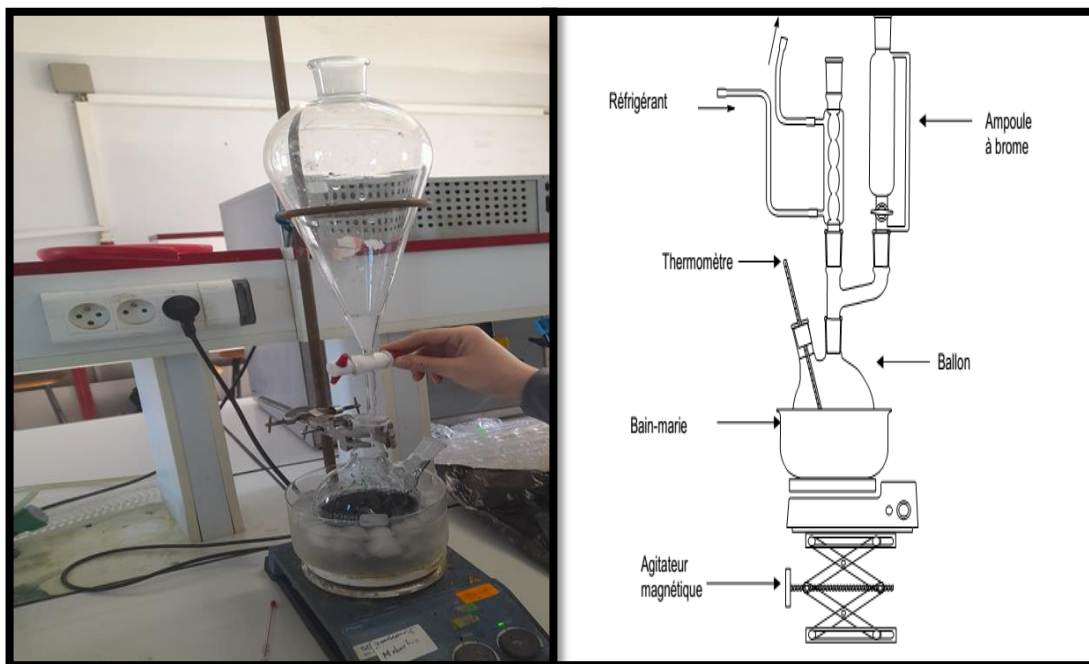


Figure II.3 : Montage expérimental de la réaction de polymérisation de la PANI-Cu₂O.

La série de traitement commencé par la filtration sous vide de la solution de PANi-Cu₂O obtenu après la réaction de polymérisation, suivi de deux lavages avec 50 ml de HCl (1M) et deux autres avec 50 ml de l'acétone. Ensuite, des poudres de PANi-Cu₂O pures ont été obtenues après un séchage pendant 24h sous une température de 60°C

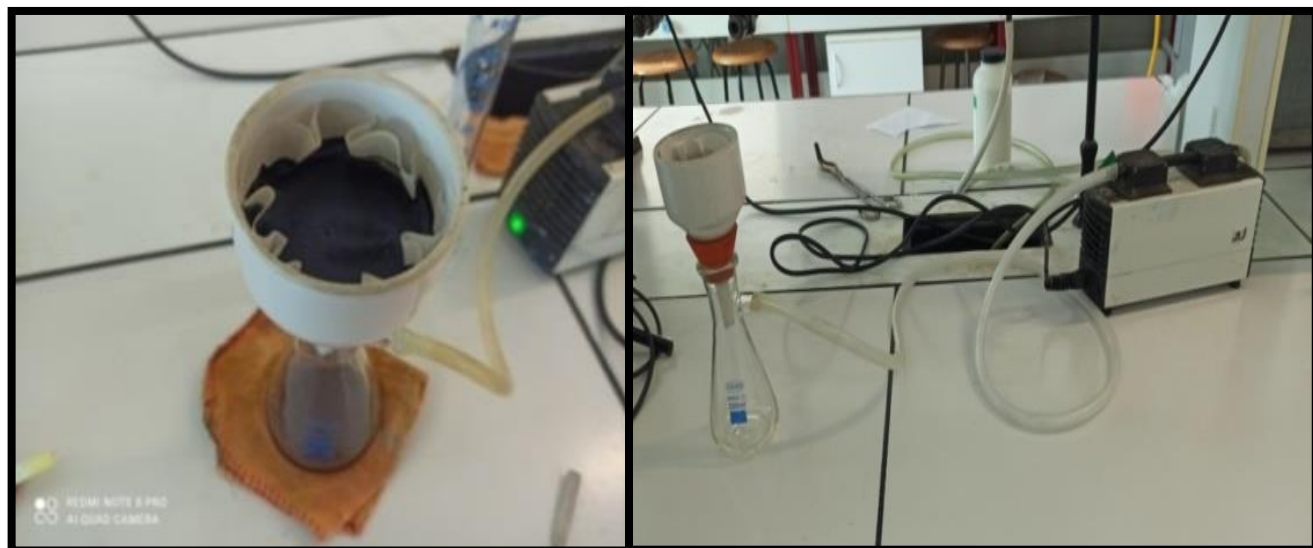


Figure II.4 : purification de la solution de PANI-Cu₂O.

II.2.2.préparations des composites à base de polyvinyle alcool (PVA) et de polyaniline dopée :

Présentation de produits utilisés :

1-polyvenyl alcool :

- Formule générale : CH_3COH ;
- Masse molaire: $M=44.052\text{g/mole}$;
- Pureté : 99 % ;

- Densité : $d = 1.19$;
- Marque : aldrich

2- Acide chlorhydrique

3- poudre de PANI-Cu₂O

Le mélange de la polyaniline avec le polyvinyle alcool nous permet d’obtenir des composites possèdent des propriétés spécifiques de ces deux polymères, il est possible d’obtenir des synergies intéressantes.

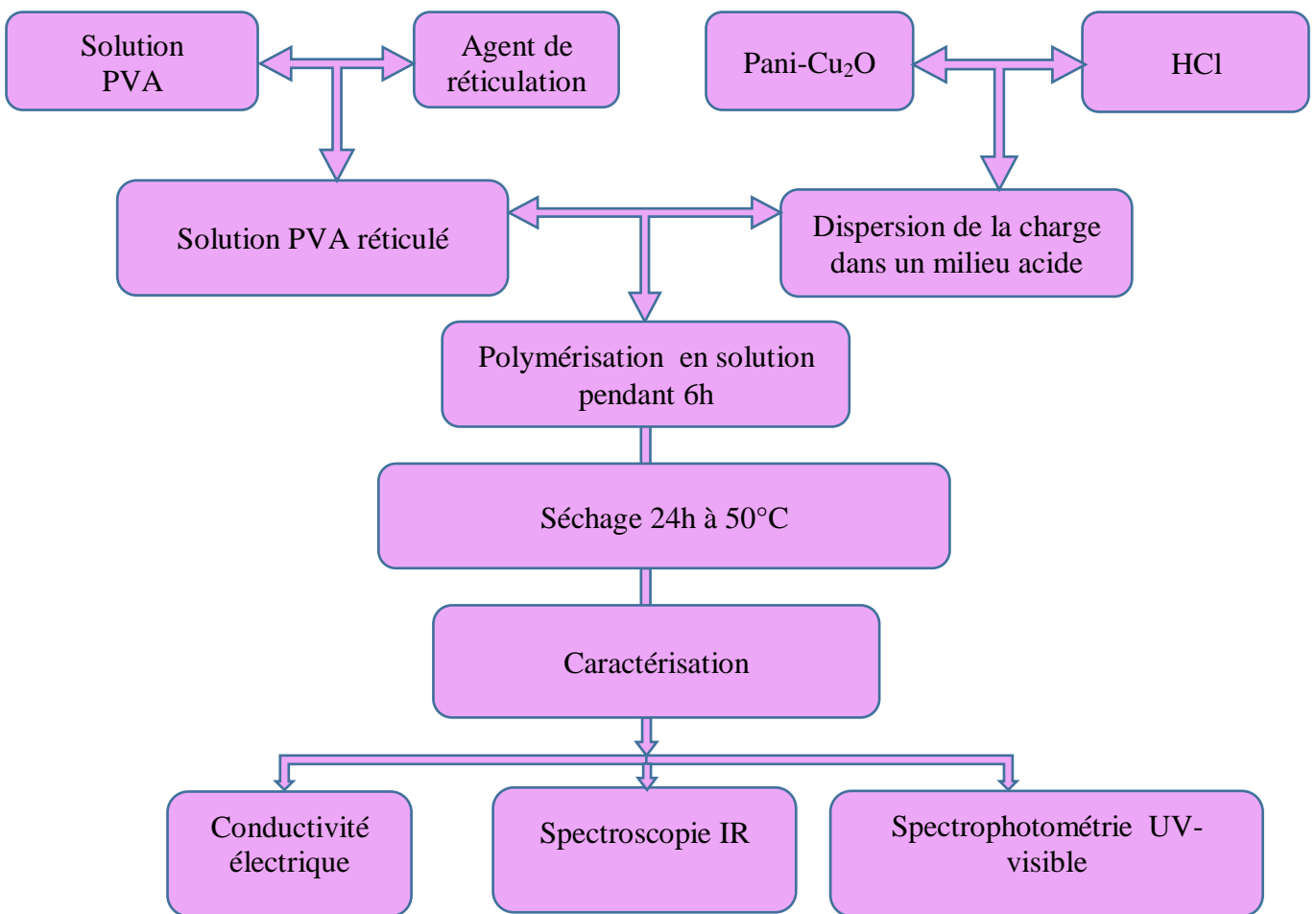


Figure II.5 : schéma de préparation des films en PVA-nanocharge.

Le procédé utilisé est basé sur la synthèse du composite Polymère (PVA-PANi) par la technique de polymérisation en solution. Il s'agit de préparer une matrice de 5% en PVA avec une quantité appropriée d'agent de réticulation en présence d'HCl concentré. Cette étape se déroule sous une faible agitation à une température de 50 °C pendant ½ h. en parallèle, la poudre de la charge conductrice (PANi-Cu₂O) est dispersée dans une solution d'HCl diluée (0,25M) sous une agitation forte pendant 1 heure à une température ambiante. Ensuite, les deux solutions sont mélangées dans des proportions adéquates (5%, 10%, 20%, 30%, 40% et 50%) de la masse de la charge conductrice par rapport à la masse de PVA. La réaction de polymérisation est maintenue à une température de 55 °C pendant 6h afin de permettre la formation d'un réseau tridimensionnel de PANi intégré dans la matrice de PVA. Après la polymérisation, le matériau composite est étuvé à 50°C pendant 24h pour éliminer les traces de solvant et les molécules d'eau. Finalement les échantillons sont récupérés sous forme de film et peuvent ensuite être caractérisés.



Figure II.6 : Montage opératoire de la réaction de polymérisation en solution (PVA-PANi).

II.3. Mesure de la résistivité électrique :

La méthode utilisée pour mesurer la résistivité électrique des échantillons préparés s'effectue à l'aide d'un multimètre digital de type ZOYI ZT-5BQ. C'est une procédure simple et accessible qui présente plusieurs avantages, elle offre des mesures rapides et précises ce qui garantit des valeurs fiables pour effectuer des calculs précis. A l'aide d'une laborpresse manuelle MP150 nous avons effectués une série de préparation des pastilles circulaire de différents échantillons de la PANi-Cu₂O avec une épaisseur ($e = 0,2$ cm) et un rayon ($r = 0,65$ cm). Les pointes de mesure ont été placées aux extrémités de l'échantillon à mesurer, en exerçant une certaine pression (faible pression), et en veillant à ce qu'elles soient en contact étroit avec la surface de pastille et évitant tout contact avec d'autres éléments.

La valeur de la résistance est affichée sur l'écran du multimètre, noter la valeur en prenant en compte l'unité de mesure indiquée. Le calcul de la résistivité est donné par la relation suivante :

$$\rho = \frac{R * S}{L} = \frac{\pi r^2}{e}$$

ρ : la résistivité en $k\Omega.cm$, R : la résistance en $k\Omega$.

S : section en cm^2 , L : longueur en cm, e : épaisseur.

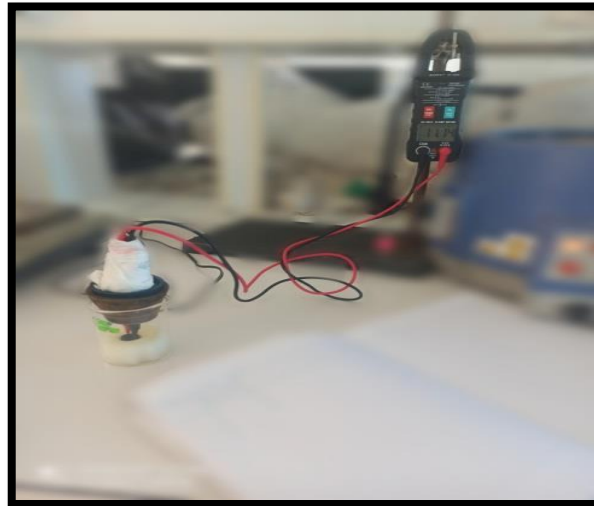


Figure II.7 : Montage de Mesure de la résistivité électrique.

II.4. Préparation des milieux humides :

Pour la préparation des milieux humide on a suivi la méthode réalisée par Zhang et al Cette méthode consiste à préparer des différentes solutions saturées à base des sels sous une température ambiante. Le schéma de l'installation expérimentale pour l'exposition à l'humidité relative (RH) est présenté dans la figure II.8.



Figure II.8 : présentation des différentes solutions saturées.

Nous avons étudié les propriétés de détection de l'humidité en exposant le capteur à film PVA/PANi à différentes valeurs de taux d'humidité relative, ces valeurs ont été obtenues en utilisant plusieurs solutions aqueuses saturées de KOH, CH₃COOK, K₂CO₃, K₂SO₄, KCl, NaHCO₃, NaCl, ont été utilisées pour obtenir respectivement des taux d'humidité relative d'environ 8%, 22%, 33%, 54%, 75%, 85%, 97%.

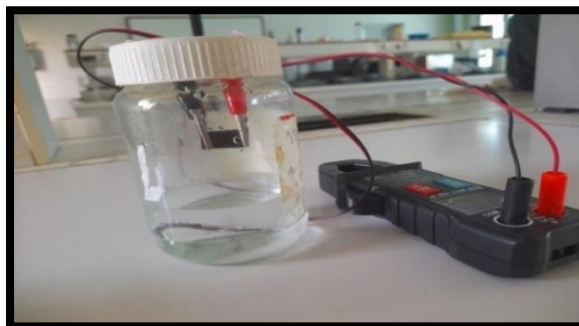


Figure II.9: montage opératoire de la mesure de la résistivité électrique en milieu humide.

II.5. Techniques de caractérisation utilisées :

II.5.1. La spectroscopie infrarouge IR :

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (en anglais FTIR Spectroscopy Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption de rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet de détecter les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques et identifier les fonctions chimiques présentes dans le matériau [43]. Pour nos mesures, nous avons utilisé un spectrophotomètre Shimadzu Q ATR-S, capable de déterminer les groupes fonctionnels et les structures moléculaires. Les tables de corrélation de la spectroscopie infrarouge sont bien référencées dans la littérature scientifique.



Figure II.10 : Appareil de spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR Q-ATR-S).

II.5.1.1. principe :

La spectroscopie infrarouge est une méthode qui permet de déterminer les types de liaisons chimiques présentes dans une molécule [63]. Le rayonnement infrarouge (IR) est une radiation de nature électromagnétique, correspondant à la partie du spectre comprise entre 12800 cm^{-1} et 10 cm^{-1} . La fenêtre spectrale de l'infrarouge est divisée en trois parties : le

proche IR, le moyen IR et le lointain IR. Nous nous concentrerons principalement sur la région du moyen infrarouge qui s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} .

Dans cette région, les transitions moléculaires sont principalement de type vibration et rotation, ce qui conduit à des absorptions spécifiques [64].

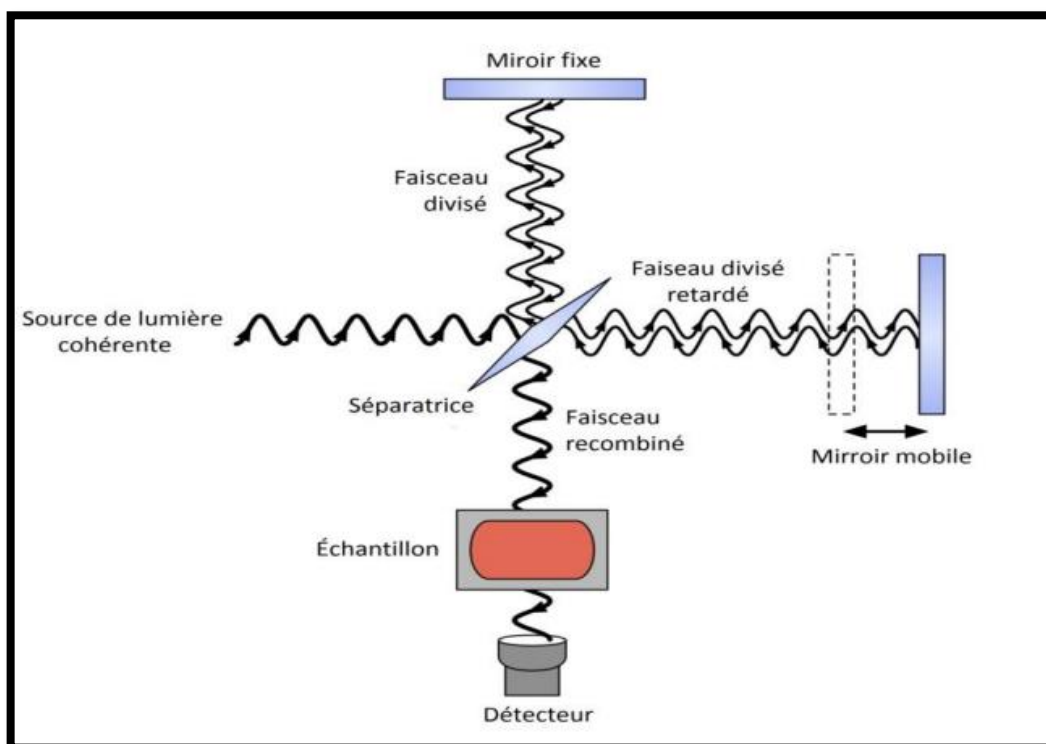


Figure II.11 : Schéma de principe de fonctionnement d'un FTIR.

II.5.2. Spectroscopie d'absorption dans l'UV visible :

La spectrophotométrie est une technique d'analyse quantitative qui permet de mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique en solution claire en utilisant une source de lumière presque monochromatique. Elle permet de déterminer la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue.

Nous avons utilisé la technique de spectroscopie UV-Visible (UV) pour effectuer nos mesures. Les résultats de la spectroscopie UV-Visible (UV) ont été obtenus à l'Université de Sétif en utilisant le spectrophotomètre UV-1900i de SHIMADZU.

Dans le cadre de nos mesures, nous avons utilisé la technique de spectroscopie UV-Visible (UV). Le teste de caractérisation s'effectue à l'université de setif, et les résultats correspondantes ont été obtenues à l'aide d'un spectrophotomètre UV-1900i de SHIMADZU.



Figure II.12 : Appareil de spectroscopie UV-Visible (UV-1900i).

II.5.2.1.Principe :

La spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible utilise le principe de l'absorption du rayonnement électromagnétique par les molécules, dans une plage de longueurs d'onde allant de 190 à 800 nm. Cette plage est subdivisée en deux parties, l'ultraviolet (190-400 nm) et le visible (400-800 nm) [65].

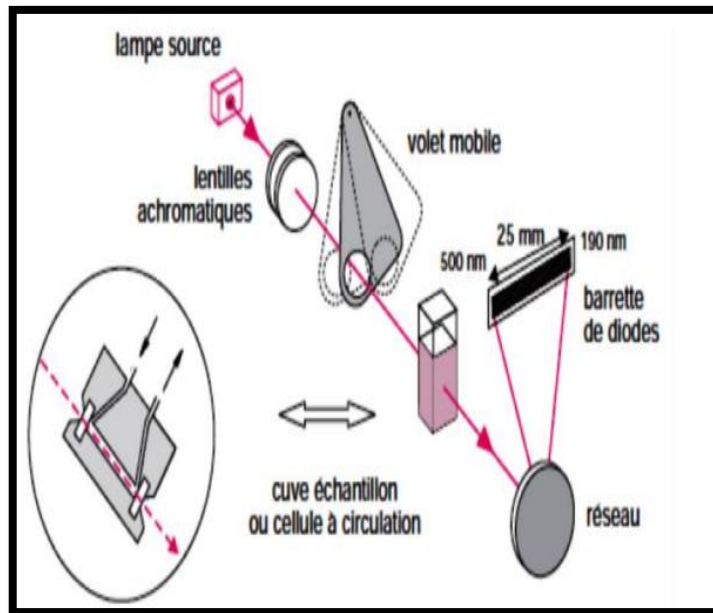


Figure II.13 : Représentation schématique d'un spectrophotomètre de type mono faisceau à monochromateur.

II.5.3.conductivité électrique :

La résistivité des échantillons synthétisés a été étudiée en prenant en compte différents paramètres, tels que le taux d'oxyde métallique et l'humidité relative (RH). Pour mesurer la résistivité, nous avons utilisés un multimètre avec affichage digital de la marque ZOYI ZT-5BQ a permis d'obtenir des valeurs de résistance transversale pour chaque échantillon ajustant les paramètres et en prenant en compte les conditions de mesure. Ces mesures ont joué un rôle essentiel dans l'évaluation des performances électriques des matériaux et dans la compréhension de leur comportement en fonction des différents paramètres étudiés.

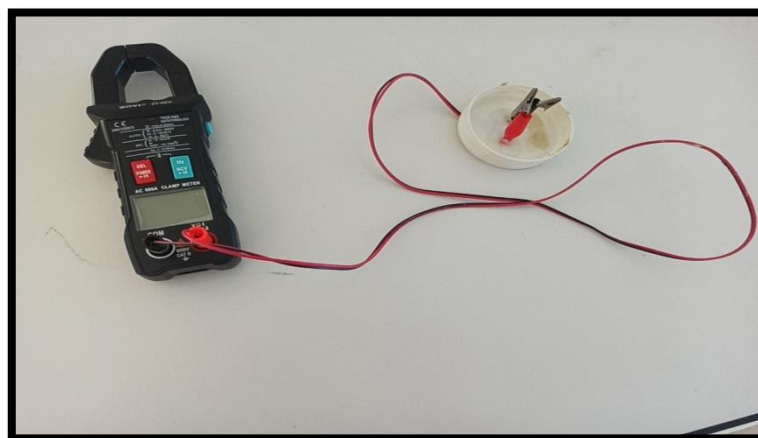


Figure II.14 : Appareil multimètre ZOYI ZT-5BQ.

Chapitre III
Résultats et discussion

III. Résultats et discussion:

III.1. Analyse spectroscopique Infrarouge:

La spectroscopie FTIR est une technique pratique largement utilisée pour identifier la composition des échantillons synthétisés et vérifier la présence des groupements fonctionnels souhaités grâce aux interactions formées entre deux ou plusieurs composants d'un matériau. Les spectres FTIR d'échantillons obtenus par différents types de synthèse sont illustrés sur les figures présentées ci-dessous.

III.1.A. Les poudres nanocomposites (PANi-Oxyde de cuivre):

En ce qui concerne la première partie de la synthèse, la figure (III.1) présente les différentes bandes d'absorption caractéristiques des nanocomposites obtenus par la polymérisation in-situ de la polyaniline avec l'oxyde de cuivre.

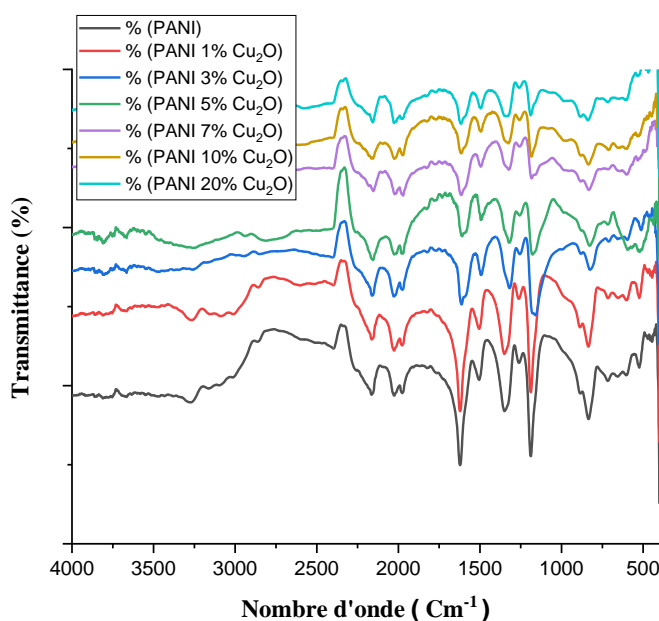


Figure III.1 : Spectre FTIR des nanocomposites (PANi-Cu₂O).

Concernant le spectre de l'échantillon pur de polyaniline (PANi), une bande apparaît à 3307 cm^{-1} , qui est attribuée à la vibration de l'élongation de la liaison (N-H). Ce qui confirme la présence de groupes amine (N-H) dans la structure du (PANi). Cependant, dans les autres spectres des échantillons de (PANi) comprenant des particules d'oxyde de cuivre, cette bande disparaît. Cela indique clairement la formation réussie d'une liaison entre l'oxyde de cuivre (Cu₂O) et la polyaniline (PANi); ainsi que la présence d'une interaction entre les

nanocharges de Cu_2O et la PANi par la formation d'une liaison hydrogène entre H-N et l'oxygène de Cu_2O [66,67]. De plus, un pic apparition vers 1344 cm^{-1} qui traduit la fréquence d'absorption de la liaison (C-N) de l'aniline ce qui explique un renforcement de la liaison dû à la participation à la résonance du doublet de l'azote.

D'autre part, la polyaniline présente des bandes d'absorption caractéristique dans les plages suivantes: deux pics intenses et étroits à 1625 cm^{-1} et 1510 cm^{-1} sont associées à la vibration d'élongation des liaisons (C-N) du cycle benzoïque, et (C=N) du cycle quinoïde respectivement. L'apparition des pics à 520 cm^{-1} , 597 cm^{-1} et 716 cm^{-1} indiquent la présence des liaisons (C-N-C), (C-C) et (C-H) de cycle aromatique. De plus, un pic à 832 cm^{-1} correspond à la liaison (C-H) hors plan dans le cycle benzoïque.

Les nanocomposites PANI- Cu_2O présentent les mêmes pics caractéristiques. Cependant, un déplacement des pics est mis en évidence lorsque des nanocharges de Cu_2O sont ajoutés au PANi. Ces déplacements comprennent $1625-1607\text{ cm}^{-1}$, $1510-1492\text{ cm}^{-1}$, $1344-1319\text{ cm}^{-1}$, $832-817\text{ cm}^{-1}$ et $523-510\text{ cm}^{-1}$.

III.1.B. Les films composites polyvinyle alcool – polyaniline:

Pour confirmer la présence de la poudre nanocomposite à base de polyaniline dans nos films et de déterminer les interactions entre celle-ci et la matrice de polyvinyl alcool (PVA), le spectre typique du PVA a été comparé avec nos films composites. La figure (III.2) présente une comparaison des spectres de six composites de PVA-PANi en fonction du pourcentage de poudre conductrice incorporée. Tous ces spectres sont quasiment identiques, à quelques petites exceptions notables. Il est possible de constater les pics caractéristiques de produit de base, qui est le polyvinyle alcool (PVA) réticulé. Selon la figure ci-dessous le spectre de PVA révèle deux pics caractéristiques à 1650 cm^{-1} , et 1081 cm^{-1} indiquant la présence des fonctions (C=O et C-O-C) d'un ester. Ceci confirme le succès de la réaction d'estérification (réaction de réticulation) entre les groupements alcool du PVA et les fonctions acide de l'agent de réticulation.

Une large bande s'étendant de 3480 à 3090 cm^{-1} correspond à la présence de groupements (-OH) d'un alcool. L'intensité de cette bande diminue progressivement avec la diminution du pourcentage de PVA qui contient un groupe fonctionnel (-OH). Cela confirme la concentration croissante de nanocharges (poudre de PANi) dans le composite. De plus, la présence de la polyaniline dans le composite a été confirmée par l'apparition d'un pic à 2328

cm^{-1} correspondant aux vibrations de (C-H) du cycle aromatique [68], par ailleurs, le pic intense à 1598 cm^{-1} est attribué à la présence d'un cycle benzenoïde, tandis que le pic à 1507 cm^{-1} provient respectivement du cycle quinone [69].

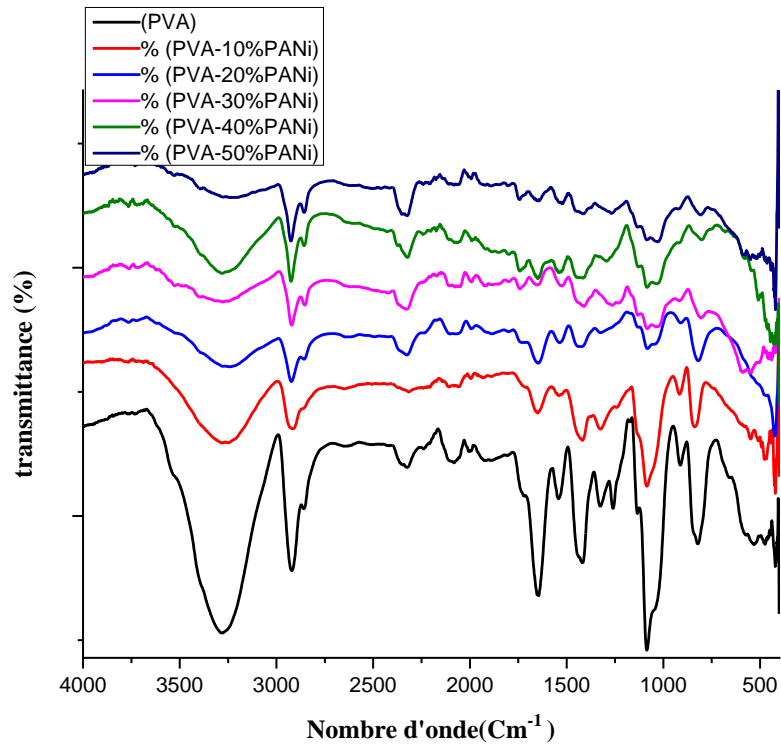


Figure III.2 : Spectre FTIR des films (PVA-PANi).

II.2.Caractérisation par Spectroscopie UV-visible:

Les spectres d'absorption UV-visible des échantillons préparés ont été enregistrés à température ambiante sur une plage de longueurs d'ondes allant de 190 nm à 1200 nm. La variation de l'absorption en fonction de la longueur d'onde pour tous les films préparés avec l'ajout de la poudre conductrice à base de polyaniline (nanocharge) à la matrice de polyvinyl alcool PVA est présentée dans la figure (III.3).

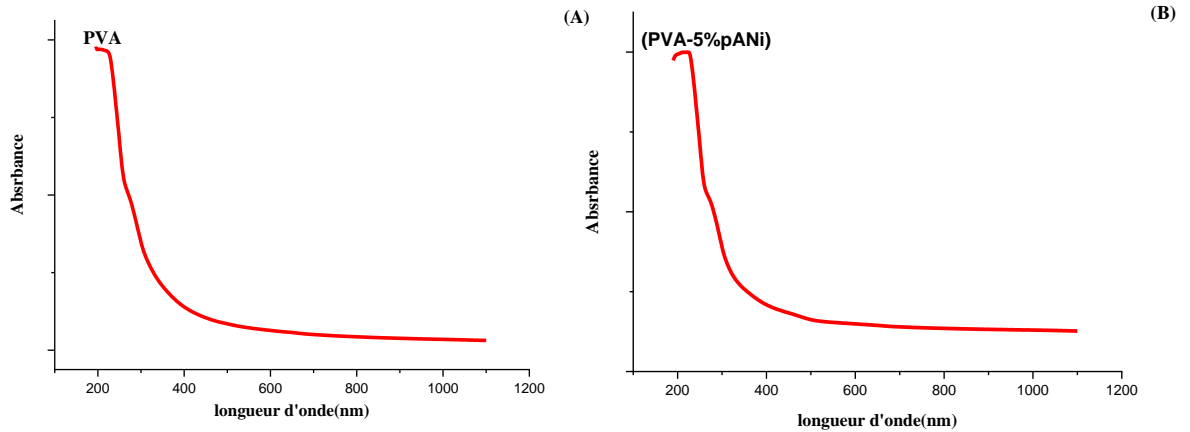


Figure III.3: spectrophotométrie (UV-VIS) films composites (PVA), (PVA-PANI %5).

la figures (III.3) montre deux bandes d'absorption à 212 nm qui caractérisent le squelette $(CH=CH)_n-CO-$ présent dans le PVA [70], ainsi qu'une autre bande à 270 nm qui peut être attribuée à la réticulation entre le PVA, qui possède des groupes hydroxyle $-OH$ libres, et l'agent de réticulation, qui a des groupes $COOH$ [71].

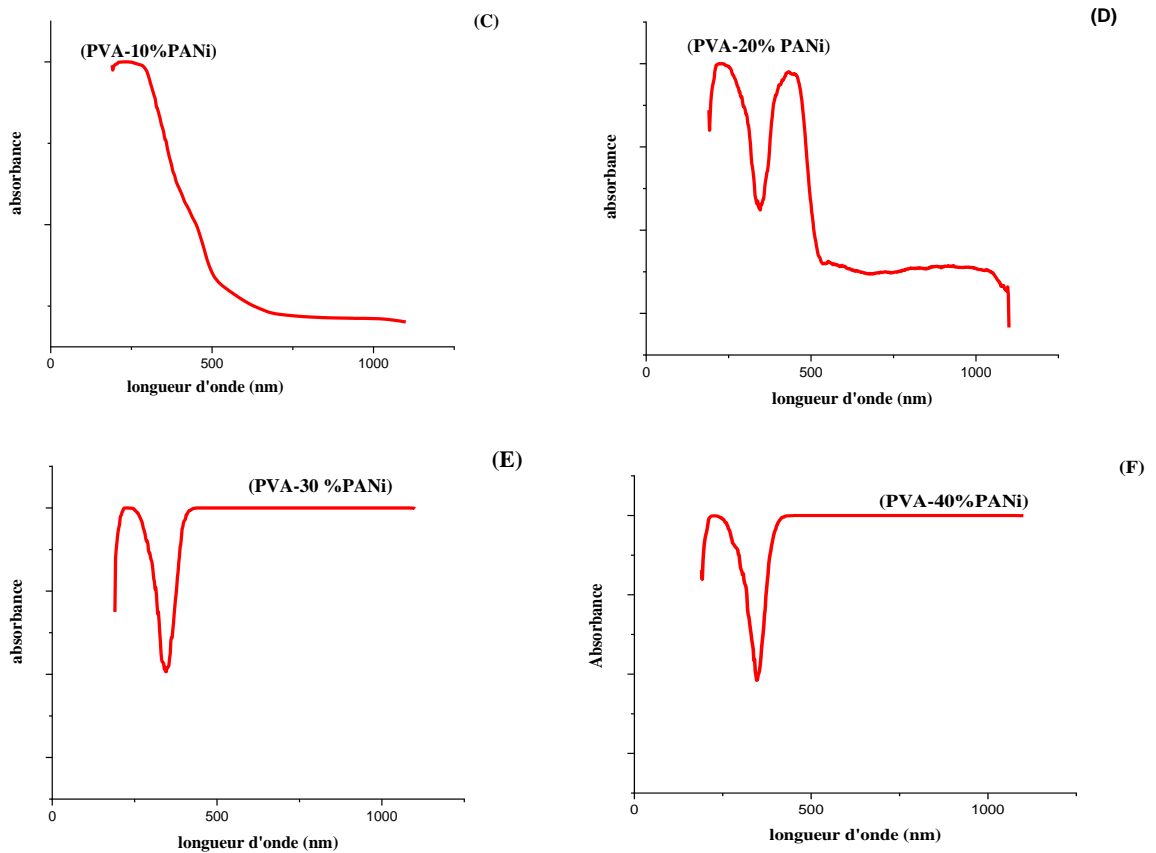


Figure III.4 : spectrophotométrie (UV-VIS) des films composites différent pourcentage (10, 20, 30,40).

D'après ces différentes courbes, on observe un déplacement de bande d'absorption 212 nm vers la valeur 230 nm qui traduit l'effet de la présence de la charge conductrice sur le film de PVA.

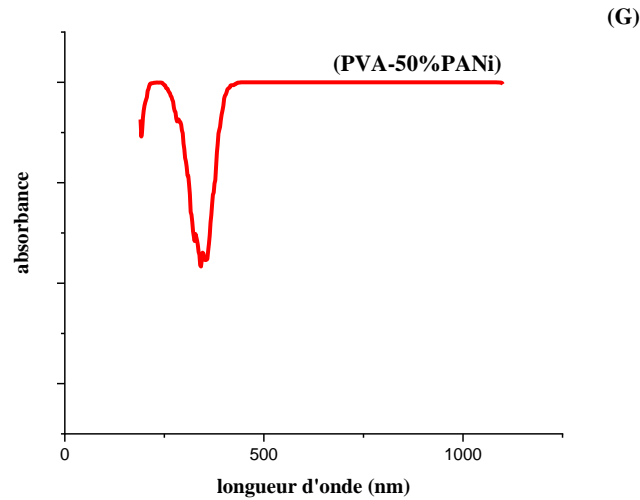


Figure III.5: spectrophotométrie (UV-VIS) des films composites (PVA-PANI 50%).

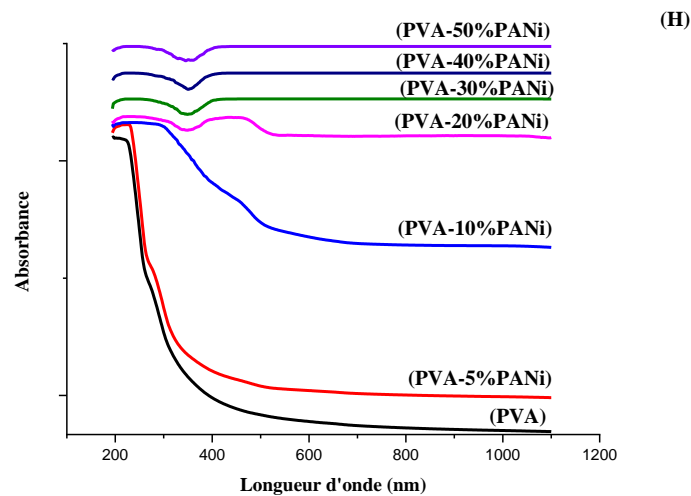


Figure III.6: spectrophotométrie (UV-VIS) des films composites différents pourcentage.

Pour les autres films on remarque l'apparition des nouvelles bandes situées à 290 nm attribuées à la transition ($\pi - \pi^*$) du cycle benzoïque. Cette transition est largement observée dans les composites de PANi dopée par l'acide chlorhydrique (HCl). De plus, un nouveau pic est apparu à 430 nm, lié au niveau de dopage et aux transitions polaron/bipolaron du PANI dopé. Ce pic a été considéré comme étant le résultat de l'interaction entre le PANI et le PVA par la liaison hydrogène [72,73].

III.3. Etude des propriétés électrique des produits obtenus:

III.3.1 Etude de la conductivité des nanocomposites (PANi-Cu₂O) :

L'histogramme représenté dans la figure (III.7) met en évidence les variations de conductivité électrique des échantillons de polyaniline dopée avec différents pourcentages d'oxyde de cuivre (Cu₂O). La conductivité électrique de la polyaniline dopée varie de manière proportionnellement en fonction du taux de charge. On observe, la valeur de la conductivité électrique de la polyaniline pure est de l'ordre de 10^{-6} S.cm⁻¹, tandis que dans les nanocomposites PANi-Cu₂O elle est de l'ordre de 10^{-2} S.cm⁻¹.

Les résultats montrent que la conductivité électrique du PANi-Oxyde de métal augmente lorsque l'oxyde de métal est ajouté à différents pourcentages. Ceci peut être attribué à la participation de la charge (Cu⁺²) dans le mécanisme de transport des électrons. La polyaniline possède un système conjugué qui facilite le transport des électrons [74].

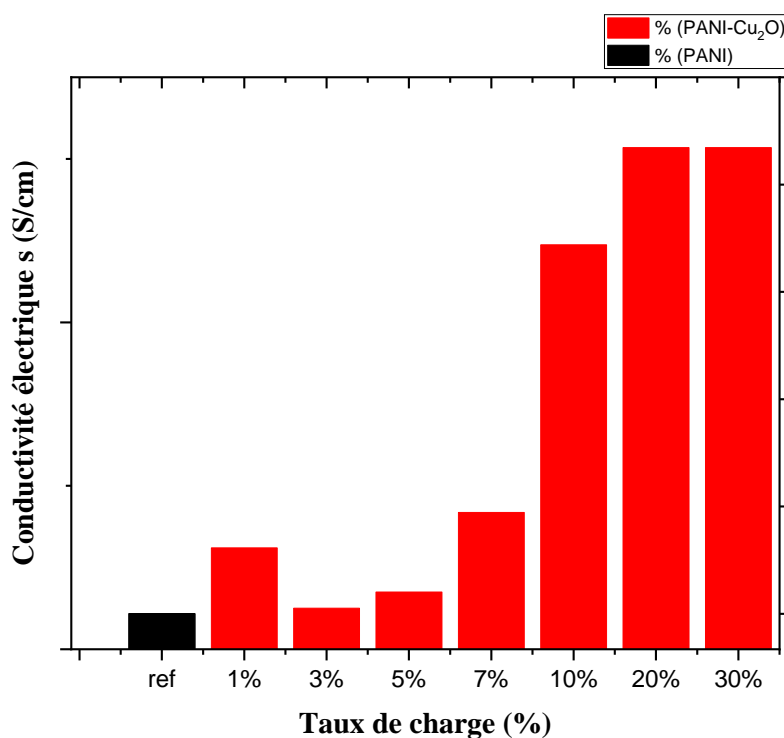
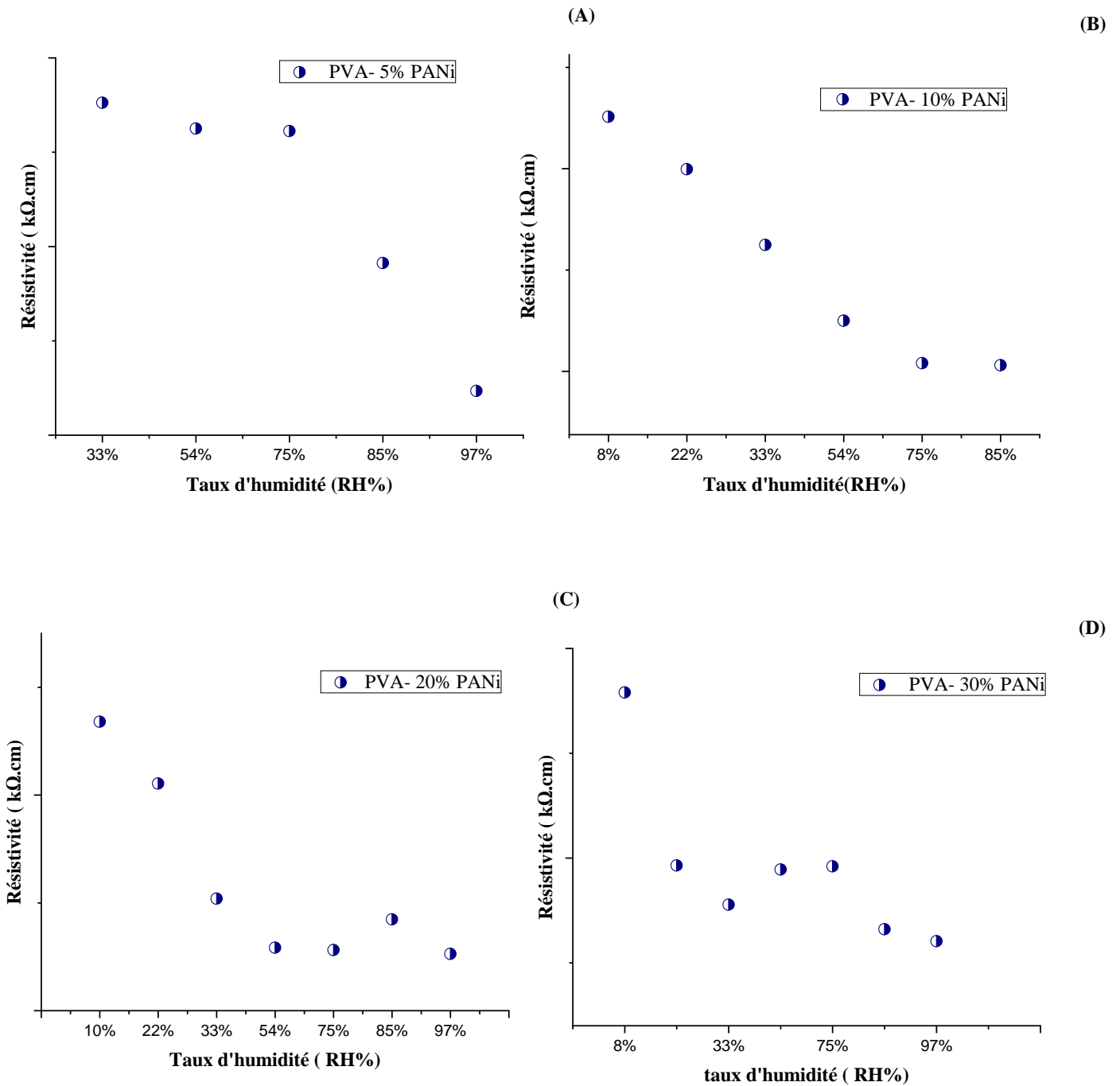


Figure III.7 : Effet de la charge Cu₂O sur la conductivité électrique de Polyaniline (PANi).

III.4. Etude de la résistivité des films dans différents milieux humides :

Les films composites obtenus à base de PVA et polyaniline sont couramment utilisés dans les capteurs d'humidité en raison de leurs propriétés électriques et de leur sensibilité à l'humidité. La présence de polyaniline, un polymère conducteur, dans la matrice PVA améliore la conductivité électrique du matériau composite, ce qui diminue la valeur de sa résistivité électrique.



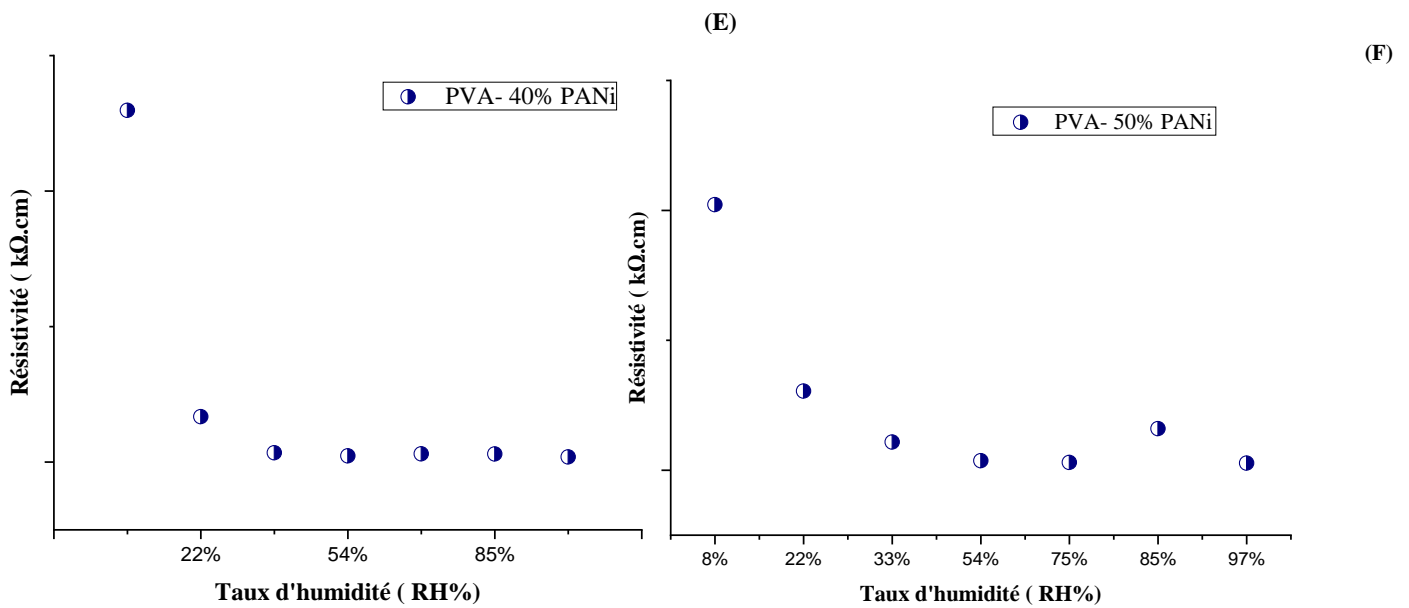


Figure III.8 : la variation de la résistivité électrique en fonction de taux d'humidité (RH %).

La figure (III.8) montre la variation de la résistivité électrique (ρ) des films composites obtenus après la polymérisation de polyvinyl alcool PVA avec différents pourcentages de la poudre conductrice (poudre de polyaniline) en fonction de différents taux d'humidité sous une température ambiante. Nous avons évalué expérimentalement la réponse de détection d'humidité de chacun des capteurs revêtus de PANI/PVA, contenant différents pourcentages de la poudre conductrice (5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%) pour des taux d'humidité relative allant de 8 % à 95 % (voir sous-section II.4). D'après ces résultats, on observe que la résistivité électrique dans les films composites possèdent une variation inversement proportionnelle à l'humidité relative. Tous les films présentent une valeur maximale de la résistivité dans un milieu sec ($RH < 10\%$) alors que dans d'autres milieux ces valeurs subit des chut vers des valeurs minimales. La diminution initiale de résistivité avec l'augmentation de l'humidité relative n'est pas vraiment évidente, ces changements devenant plus rapides avec l'augmentation des concentrations de la poudre conductrice dans la matrice de PVA, qui est clairement illustrée sur les figures (8.a, et 8.f). Les films composites de PVA avec des pourcentages de 30%, 40%, et 50% en poids de la poudre conductrice (PANI) présentent une décroissance brusque au niveau de la résistivité lorsque l'humidité passe de $RH = 8\%$ et $RH = 55\%$ ce qui indique une réponse non linéaire de la résistivité en fonction du taux d'humidité. En revanche, le film composite contenant 5% de PANi en poids présente une faible sensibilité aux variations du taux d'humidité.

Lorsque les films composites (PVA-PANi) sont exposés à différents milieux humides, l'humidité pénètre dans le matériau composite et interagit avec le PVA et la polyaniline, entraînant des changements dans leur structure et leur conductivité électrique. Les molécules d'eau peuvent pénétrer dans les régions conductrices de la polyaniline et entrer en interaction avec le groupe azote (-N-H) présent dans la chaîne polymère et se dissocient pour former des ions (H^+). La présence d'ions H^+ près de ces sites chargés augmente la concentration de dopage du film de PANI, ce qui réduit sa résistance à des niveaux d'humidité plus élevés [75].

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail est concentré sur l'élaboration et la caractérisation d'un capteur d'humidité qui utilise un polymère hygroscopique comme matériau de base. L'objectif fondamental de cette étude était de concevoir un capteur capable de détecter l'humidité relative de l'environnement.

Dans cette étude, nous avons effectués deux types de polymérisation afin de réaliser des films composites utilisés comme capteurs d'humidité. En premier lieu par la polymérisation in-situ nous avons préparé des nanocharges conductrices à base de polyaniline dopée par oxyde de cuivre (Cu_2O) à différents pourcentages pour améliorer leurs propriétés électriques. Cette charge été dispersée dans la matrice de polyvinyle alcool (PVA) en utilisant la technique de polymérisation en solution. Il est bien connu que le PVA est un polymère hygroscopique qui possède une capacité importante d'absorption des molécules d'eau.

Pour confirmer la réticulation du polyvinyle alcool et la formation des groupements fonctionnels désirés, nous avons également utilisé la spectroscopie infrarouge (FTIR) et la spectrophotométrie UV-visible. Les résultats obtenus nous permettent de conclure ce qui suit :

- La formation de fonction ester entre les groupements alcool du polyvinyle alcool et les fonctions acides de l'agent de réticulation, confirme la réussite de la réaction de réticulation.
- La caractérisation par spectroscopie UV-vis des films composites PVA-PANI a révélé des changements significatifs dans les bandes d'absorption du PVA lorsque la poudre conductrice de polyaniline a été ajoutée, démontrant ainsi l'influence de la charge conductrice sur les propriétés électriques du film de PVA. L'apparition de nouvelles bandes d'absorption indique une interaction entre la polyaniline dopée et le polyvinyle alcool, conduisant à la formation d'un composite avec des propriétés modifiées.
- La conductivité électrique des films composites (PVA-PANI) reflète leur capacité à détecter l'humidité en fonction de leurs propriétés de conductivité électrique. Il convient de noter que Les films composites présentant des concentrations plus élevées de poudre conductrice (PANI) sont plus sensibles

Conclusion générale

aux variations d'humidité, tandis que ceux avec des concentrations plus faibles montrent une sensibilité moindre. Ainsi, on peut conclure que l'ajout de la poudre conductrice PANi au PVA a significativement augmenté la sensibilité à l'humidité.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

- [1] C.LEE, G.LEE, “*Humidity sensors: a review,*” *Sensor Letters*, vol.3, no 1-2, pp.1-15,2005.
- [2] T.ISLAM, et al , “*A micro interdigitated thin film metal oxide capacitive sensor for measuring moisture in the range of 175–625 ppm,*” *Sensors and Actuators B: Chemical*,vol.221, pp.357-364, 2015.
- [3] M.YANG,C.DAI,W.LIN, “*Fabrication and characterization of polyaniline/PVA humidity microsensors,*” *Sensors*, vol.11.8, pp.8143-8151,2011.
- [4] J.CHEN,Y.ZHU,J.HUANG, et al, “*Advances in responsively conductive polymer composites and sensing applications,*” *Polymer Reviews*, vol. 61, no 1, pp.157-193, 2021.
- [5] M.NARKIS, M. ZILBERMAN, A.SIEGMANN, “*On the "curiosity" of electrically conductive melt processed doped-polyaniline/polymer blends versus carbon-black/polymer compounds,*” *Polymers for Advanced Technologies*,vol.8.8,pp.525-528,1997.
- [6] D.STRUGOVA, É.DAVID, et NR.DEMARQUETTE, , “*Linear viscoelasticity of PP/PS/MWCNT composites with co-continuous morphology,*” *Journal of Rheology*, vol.66, no 4, pp. 671-681, 2022.
- [7] L.FLANDIN, Y.BRECHET. J.Y.CAVAILLÉ, “*Electrically conductive polymer nanocomposites as deformation sensors,*” *Composites Science and Technology*,vol.616,pp.895-901,2001.
- [8] V.Gul , N.S.Maizel, A.N.Kamenskii AN, N.M.Fodiman , “*Vysokomol Siyed ,*” *Transl.Polymer Sci. USSR*, vol.4:642,1962.
- [9] K.T.CHUNG, A.SABO, A.P.PICA, “*Electrical permittivity and conductivity of carbon black-polyvinyl chloride composites,*”*Journal of Applied Physics*, vol.53.10,pp.6867-6879,1982.
- [10] G.T.MOHANRAJ, et al, “*Effect of some service conditions on the electrical resistivity of conductive styrene–butadiene rubber–carbon black composites,*”*Journal of applied polymer science*, vol.92.4,pp.2179-2188,2004.
- [11] MA. Rongxiu, et al, “*Nanocomposite sponges of sodium alginate/graphene oxide/polyvinyl alcohol as potential wound dressing: In vitro and in vivo evaluation,*”*Composites Part B: Engineering*,vol.167, pp.396-405,2019.
- [12] M.ERCEG, D.JOZIĆ, I .BANOVAC, et al, “*Preparation and characterization of melt intercalated poly (ethylene oxide)/lithium montmorillonite nanocomposites,*”*Thermochimica acta*, vol. 579, pp.86-92,2014.
- [13] C.J.BRINKER,A.J.HURD,“*Fundamentals of sol-gel dip-coating,*”*Journal de Physique III*, vol. 4, no 7, pp.1231-1242, 1994.

Références bibliographiques

[14] A. L.SHARMA, A.K.THAKUR, "Plastic separators with improved properties for portable power device applications," *Ionics*, vol. 19, no 5, pp.795-809, 2013.

[15] P.K .PRAMANIK, et al, "Pressure-sensitive electrically conductive nitrile rubber composites filled with particulate carbon black and short carbon fibre," *Journal of Materials Science*, vol.25,pp.3848-3853,1990.

[16] K.P.SAU,T.K,CHAKI,D.KHASTGIR, "Carbon fibre filled conductive composites based on nitrile rubber (NBR), ethylene propylene diene rubber (EPDM) and their blend," *Polymer*,vol.39.25,pp.6461-6471,1998.

[17] : B, Mohamed Amine, et al, "Enhanced tailored of thermal stability, optical and electrochemical properties of PANI matrix containing Al₂O₃ hybrid materials synthesized through in situ polymerization," *Polymer Composites*,vol.42,pp.1 6-14,2021.

[18] P.H .AUBERT, et al, " Les polymères conducteurs électroniques: De la chimie aux dispositifs électroactifs," *L'actualité chimique* , vol. 422, no 423, pp.105-114, 2017.

[19] A.Amir Fath, "Regroupement de techniques de caractérisation de matériaux destinés à l'énergie solaire pour optimisation et mesures industrielles," PhD Thesis. Université Paris Sud-Paris XI, pp.30-32,2015.

[20] A. J. Attias, "Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques, *Techniques De l'ingénieur*, " traité d'électronique, E1862-1,pp1-20, 2002.

[21] A. Pron, P. Rannou, " Processible conjugated polymers : from organic semiconductors to Organic metals and superconductors," *Progress in polymer science*, vol.27, pp135-190,2002.

[22] A. J. Heeger, "Semiconducting and metallic polymers : the fourth generation of polymeric Materials," *Synthetic Metals*, vol.125, no1,pp .4-23, 2001.

[23] V.LEHMANN, U.GÖSELE, "Porous silicon formation: A quantum wire effect," *Applied Physics Letters*,vol.63, pp.2771-2789,1993.

[24] N.A.Rangel.VÁZQUEZ, et al, "Análisis teórico, computacional y cinético de la hidrólisis del grupo uretano," *Revista Iberoamericana de Polímeros*,vol.9.6,pp.549-557, 2008.

[25] A.G.GREEN, A.E.WOODHEAD,CCXLIII, "Aniline-black and allied compounds. Part I. *Journal of the Chemical Society*," *Transactions*,vol. 97,pp.2388-2403,1910.

[26] M.SCULLY, M.C.PETTY, , A. P. MONKMAN, "Langmuir-blodgett films of polyaniline," *Synth. Met*, vol.183,pp.55-57,1993.

Références bibliographiques

- [27] A.GUL, F.KANWAL, T.JAMIL, “*Synthesis of Acid Doped Conducting Polyaniline,*” Journal of The Chemical Society of Pakistan, vol.29.6,pp.553, 2011.
- [28] G.D.NESTOROVIĆ, K.B. JEREMIĆ, S. M .JOVANOVIĆ, “*Kinetics of aniline polymerization initiated with iron (III) chloride,*” Journal of the Serbian Chemical Society, vol.71.8-9,pp.895-904, 2006.
- [29] I.SAPURINA, J.STEJSKAL, “*The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures,*” Polymer international, vol.57.12,pp.1295-1325,2008.
- [30] K.Houria, “*Etude de la synthèse par voie chimique de nanostructures de polyaniline et de nanocomposites de polyaniline/particules métalliques application à la détection d’ammoniac,*” PhD Thesis, 26 février 2014.
- [31] P. Adam,P.RANNOU, “*Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors,*” Progress in polymer science, vol.27.1,pp.135-190, 2002.
- [32] E.T.KANG, K.G, NEOH,K. L.TAN, “*Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states,*” Progress in polymer science,vol.23.2,pp. 277-324,1998.
- [33] J.PLANÈS, “*Composites à base de Polymères Conducteurs Electroniques: Transport. Microstructure, Propriétés Mécaniques,*”HDR de l’Université Joseph Fourier, 2000.
- [34] M .BEYGISANGCHIN, et al, “*Preparations, properties, and applications of polyaniline and polyaniline thin films—A review,*” Polymers, 2021, vol.13,pp.26-46, 2003.
- [35] A.HASIMI, et al, “*Transport of water in polyvinyl alcohol films: Effect of thermal treatment and chemical crosslinking,*” European Polymer Journal,vol.44.12,pp.4098-4107,2008.
- [36] S. K. SAXENA, “*61st JECFA-Chemical and Technical Assessment (CTA),*” 2003
POLYVINYL ALCOHOL (PVA), 2004.
- [37] H ,CHIROWODZA, “*Synthesis and characterization of cationically and anionically modified poly (vinyl alcohol) microfibrils,*” PhD Thesis. Stellenbosch: University of Stellenbosch, 2009.
- [38] C.C.DEMERLIS, D.R.SCHONEKER, “*Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA),*” Food and chemical Toxicology,vol.41.3,pp. 319-326, 2003.
- [39] MOLIU, et al, “*Drying induced aggregation of halloysite nanotubes in polyvinyl alcohol/halloysite nanotubes solution and its effect on properties of composite film,*” Applied Physics A,vol.88,pp.391-395, 2007.

Références bibliographiques

- [40] N.LIMPAN, et al, “*Influences of degree of hydrolysis and molecular weight of poly (vinyl alcohol)(PVA) on properties of fish myofibrillar protein/PVA blend films,*” Food hydrocolloids, vol.29.1,pp.226-233, 2012.
- [41] T.M .Maria, R.A .Carvalho, P.J.Sobral, , P.J.Habitantea, J.Solorza-Feriab, “*The effect of the degree of hydrolysis of the PVA and the plasticizer concentration on the color, opacity, and thermal and mechanical properties of films based on PVA and gelatin blends,*” Journal of Food Engineering,vol.87.2,pp.191-199,2008.
- [42] R.W. MURRAY, “ *Chemical sensors and microinstrumentation: An overview,*” , 1989.
- [43] B.ARMAN KUZUBASOGLU, “*Recent Studies on the Humidity Sensor: A Mini Review,*” ACS Applied Electronic Materials, vol.4.10, pp.4797-4807, 2022.
- [44] H, Adam, S. GLAB, ” *INGMAN, FOLKE. Chemical sensors: definitions and classification,*” Pure and applied chemistry,vol. 63.9,pp.1247-1250., 1991.
- [45] A.BELLEL, B.Meriem, “ *Etude et caracterisation d’un capteur chimique a base de couches minces,* ” ,2017.
- [46] M.AYAD, Mohamad, G.EL-HEFNAWEY, G, N. L.TORAD, “*Quartz crystal microbalance sensor coated with polyaniline emeraldine base for determination of chlorinated aliphatic hydrocarbons,*” Sensors and Actuators B: Chemical, vol.134.2,pp.887-894, 2008.
- [47] D, Kátia, et al, “*Direct-reading methods for analysis of volatile organic compounds and nanoparticles in workplace air,*” TrAC Trends in Analytical Chemistry, vol.53,pp.21-32,2008.
- [48] F.PARRET, “*Méthode d'analyse sélective et quantitative d'un mélange gazeux à partir d'un microcapteur à oxyde métallique nanoparticulaire,*” PhD Thesis ,2006.
- [49] L.BERRY, J.BRUNET, “*Oxygen influence on the interaction mechanisms of ozone on SnO₂ sensors,*” Sensors and Actuators B: Chemical,vol.129.1,pp.450-458,2008.
- [50] I.E.C.BIPM , et al, “*The international vocabulary of metrology—basic and general concepts and associated terms (VIM),*” JcGM, vol.200,pp.2012, 2012.

Références bibliographiques

- [51] M.COMTAT, A.BERGEL, “ *Biocapteurs: rêve ou réalité industrielle?* , ” *Biofutur*, 1997,vol.171,pp.33-36,1997.
- [52] Y.YANG,et al , “ *Zeptogram-scale nanomechanical mass sensing*, ” *Nano letters*, vol.6.4, pp.583-586, 2006.
- [53] H.T.HSUEH, et al, “*CuO nanowire-based humidity sensors prepared on glass substrate*, ” *Sensors and Actuators B: Chemical*,vol.156.2, pp.906-911, 2011.
- [54] A.VIJAYAN, et al, “*Optical fibre based humidity sensor using Co-polyaniline clad*, ” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol.129.1, pp.106-112,2008.
- [55] S.WANG, et al, “*CuO nanowire-based humidity sensor*, ” *IEEE Sensors Journal*, vol.12.6, pp.1884-1888, 2011.
- [56] W.LUDURCZAK, “ *Capteur d’humidité en Si poreux pour la fiabilité des systems in package*, ” PhD Thesis. Bordeaux 1, 2008.
- [57] V.MATKO, D.DONLAGIC, “*Sensor for high-air-humidity measurement*, ” *IEEE transactions on instrumentation and measurement*, vol.45.2, pp.561-563,1996.
- [58] X.LV,et al, “*A resistive-type humidity sensor based on crosslinked polyelectrolyte prepared by UV irradiation*, ” *Sensors and Actuators B: Chemical*,vol.135.2,pp.581-586,2009.
- [59] W.Ludurczak, “*Capteur d’humidité en Si poreux pour la fiabilité des Systems in Package*, ” Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, 2008.
- [60] G.J.W. VISSCHER, ”Standard psychrometers: a matter of (p) references,” *Measurement Science and Technology*,vol.6.10,pp.1451,1995.
- [61] D.P. SHELTON, “Air properties: temperature and relative humidity,” University of Nebraska--Lincoln Extension, 2008.
- [62] L.KUMAR, T.ISLAM, S.C.MUKHOPADHYAY, “Sensitivity enhancement of a PPM level capacitive moisture sensor,” *Electronics*, vol.6.2, pp.41, 2017.

Références bibliographiques

- [63] G.SAMIRA, “*Biosorption des colorants textiles, Ecarlate Solophényl BNLE et Vert Cibacron par la biomasse sèche de lentilles d’eau,*” PhD Thesis. Université Badji Mokhtar, 2015.
- [64] J.Keirsse, “*Spectroscopie infrarouge déportée : mise au point d’un biocapteur pour l’imagerie métabolique et la sécurité microbiologique,*” Thèse Doctorat. DE RENNES, 2004.
- [65] P.Mayé, “*Les infrarouge en électronique.éditions technique et scientifiques francaises,*” DE L’AFSSET, Avis; COLLECTIVE, Rapport d’Expertise. “*Évaluation des risques liés aux nanomatériaux pour la population générale et pour l’environnement,*” La Doc. Fr, vol.3, pp.1-207, 2010.
- [66] B.K.Sharma, N.Khare, S.K.Dhawan, H.C.Gupta, “*Dielectric properties of nano ZnO-polyaniline composite in the microwave frequency range,*” Journal of Alloys and Compounds, vol.477, pp.370–373, 2009.
- [67] H.He, “*Preparation of polyaniline/nano-ZnO composites via a novel Pickering emulsion route,*” Powder Technology, vol.147,pp.59–63, 2004.
- [68] F.ZENG, et al, “*Humidity sensors based on polyaniline nanofibres,*” Sensors and Actuators B: Chemical, vol.143.2, pp.530-534, 2010.
- [69] S.HONMUTE, et al, “*Studies on polyaniline-polyvinyl alcohol (PANI-PVA) interpenetrating polymer network (IPN) thin films,*” International Journal of Science Research, vol.1.2,pp.102-106, 2012.
- [70] AF.Mansour, SF.Mansour MA.Abdo , “*Improvement structural and optical properties of ZnO/PVA nanocomposites,*” IOSR J Appl Phys, vol.7, pp.60–69,2015.
- [71] H.K.MAHAVAR, “*Optical band gap of Polyvinyl alcohol and gelatin composite films,*” Journal of Innovative Research in Clinical & Medical Sciences-ISSN, vol.2456, pp.7736.
- [72] M.ASLAM, M.A.KALYAR, Z.A.RAZA, “*Fabrication of nano-CuO-loaded PVA composite films with enhanced optomechanical properties ,*” Polymer Bulletin, vol. 78, pp. 1551-1571, 2021.

Références bibliographiques

[73] G.RAHMAN, et al, “*Nickel oxide-incorporated polyaniline/polyvinyl alcohol composite for enhanced antibacterial activity,*” *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol.233.9, pp.1261-1274, 2019.

[74] I.S.LEE,et al,“*Synthesis and electrorheological characteristics of polyaniline-titanium dioxide hybrid suspension,*” *Synthetic metals*,vol.152.1-3,pp.173-176,2005.

[75] B.DESHKULKARNI, et al, “*Humidity sensing using polyaniline/polyvinyl alcohol nanocomposite blend. In: IOP conference series: Materials science and engineering,*” IOP Publishing, pp.012063,2018.

Résumé :

Dans cette étude, des films composites ont été synthétisés et utilisés comme capteurs d'humidité. L'élaboration de ces films a été réalisée en combinant deux techniques de polymérisation. Initialement, nous avons utilisé la technique de polymérisation in-situ pour préparer des nanocomposites à base de polyaniline(PANI) dopée à l'oxyde de cuivre (Cu_2O) à différents pourcentages. Ensuite, la technique de polymérisation en solution a été employée pour la préparation des films composites conducteurs à base de polyvinyl alcool (PVA). Les différents échantillons obtenus sont caractérisés par la technique spectroscopique infrarouge (FTIR), et la spectroscopie UV-Visible pour confirmer la formation des groupements fonctionnel désirés. De plus, les propriétés électriques des films ont été étudiées dans différents environnements humides. Les résultats ont montré que l'ajout de poudre conductrice PANi à la matrice de PVA a significativement augmenté la sensibilité à l'humidité des films composites. De plus, nous avons observé que les films composites avec des pourcentages plus élevées de la charge conductrice de PANi présentaient une plus grande sensibilité aux variations d'humidité.

Mots clés : polyaniline, PVA, Cu_2O , nanocomposites, polymérisation in-situ, polymérisation en solution

Abstract :

In this study, composite films were synthesized and utilized as humidity sensors. The fabrication of these films involved the combination of two polymerization techniques. Initially, the in-situ polymerization technique was employed to prepare nanocomposites based on polyaniline (PANI) doped with copper oxide (Cu_2O) at different percentages. Subsequently, the solution polymerization technique was utilized to prepare conductive composite films based on polyvinyl alcohol (PVA). The obtained samples were characterized using infrared spectroscopy (FTIR) and UV-Visible spectroscopy to confirm the formation of the desired functional groups. Furthermore, the electrical properties of the films were investigated in various humid environments. The results demonstrated that the addition of PANI conductive powder to the PVA matrix significantly enhanced the humidity sensitivity of the composite films. Additionally, it was observed that films with higher percentages of PANI conductive loading exhibited greater sensitivity to humidity variations."

Keywords: polyaniline, PVA, Cu_2O , nanocomposites, in-situ polymerization, solution polymerization.

ملخص :

في هذه الدراسة، تم تصنيع الأغشية المركبة واستخدامها كأجهزة استشعار للرطوبة. لقد تم تصنيعها باستخدام طريقتين من تقنيات البلمرة. في البداية، تم استخدام تقنية بلمرة المحلول لتحضير أغشية مركبة موصلة تعتمد على كحول عديد الفانيل. تتميز العينات المختلفة التي تم الحصول عليها بتقنية التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR)، والتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية لتأكيد تكوين المجموعات الوظيفية المطلوبة. بالإضافة إلى ذلك، تمت دراسة الخواص الكهربائية للأغشية في بيئات رطوبة مختلفة. أظهرت النتائج أن إضافة مسحوق متعدد أنيلين موصلة إلى مصفوفة كحول عديد الفانيل زاد معنويًا من حساسية الرطوبة للأغشية المركبة. علاوة على ذلك، لاحظنا أن الأفلام المركبة التي تحتوي على نسب أعلى من الحشو الموصل لـ متعدد أنيلين أظهرت حساسية أكبر للتغيرات في الرطوبة.

الكلمات المفتاحية: متعدد أنيلين، كحول عديد الفانيل، أكسيد النحاس، المركبات النانوية، البلمرة في الموقع، بلمرة المحلول.