

Mémoire de fin d'étude

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE : (Licence)

Filière : Chimie
Option : Chimie Analytique

THÈME : **LES CAPTEURS CHIMIQUES A BASE DE** **POLYMÈRES CONDUCTEURS**

Préparé par :

ROUABEH HAFSA

TOUKALI BOUCHRA

Soutenu le : 17/06/2014

Devant le jury :

Président : Mr. Riad Ayeche

MC

université BBA

Rapporteur : Mme. Houria Kebiche

MC

université BBA

Examineur : Mme. Karima Berdjane

MAA

université BBA

Année Universitaire 2013-2014

REMERCIEMENTS

Nos remerciements avant tout particulièrement à nos encadreurs Mme : Kebiche houria de l'université de Bordj Bou Arreridj qui ont assuré la bonne démarche de ce travail, qu'elles trouvent ici l'expression de nos profonds respects, pour les conseils prodigués lors de la rédaction de ce manuscrit.

On tient à exprimer nos sincères remerciements au président du jury ainsi que les membres qui nous ont fait l'honneur de juger et d'évaluer notre travail.

On remercie, spécialement, le directeur de l'institut, qui nous a fait bénéficier de sa générosité, de son soutien à tout instant et d'être à l'écoute quand il le faut.

On remercie toute personne ayant de près ou de loin contribué à notre formation durant notre cursus de licence et aidé à l'élaboration de ce modeste travail.

On remercie aussi tous les étudiants de notre promo pour leurs aides, leurs conseils et leurs remarques,

Dédicace

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce travail.

En second lieu, nous tenons à remercier notre encadreur M^{me} : Houria Kebiche, son précieux conseil et son aide durant toute la période du travail.

sont remerciés du fond du mon cœur mes chers parents pour son aide, et son soutien, tout au long de mon cursus universitaire, maman fatiha il est le meilleur et le plus cool maman du monde et La miséricorde de Dieu le Pape Merzak , Je veux te dire combien j'ai besoin de toi, tu me manque très fort papa .

Un grand merci au membres de jury.

Mes remerciements vont enfin à toute personne qui a contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Rouabah hafsa

Merci à tous

Dédicace

D'abord, Tout je remercie Allah qui me facilite mon chemin jusqu'à l'arrivée à réaliser ce modeste travail et qui sans lui je ne peux rien faire.

Je dédie ce travail :

A mes chers parents qui mes sont sacrifiés pour m'aider à réaliser mes rêves.

A mon cher frère et mes chères sœurs et mes belles sœurs

A MON MARIER YACOUB ET MON FISE AYOUB

A toute ma famille : toukali et galoul

A mes chers collègues :samra

A tous mes amis de la promotion de sm2013/2014

A toute nous l'équipe pédagogique et administrative de notre département qui suit tout au long de notre étude.

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réussite de ce travail.

A tout ce qui m'aime ou je l'aime.

BOUCHRA

LISTE DES ABREVIATIONS

COV : composés organiques volatils.

DMF : le Diméthyle formamide.

IR : Infrarouge.

NMP : le N-Méthyle-2- Pyrrolidinone.

PANI : la polyaniline.

S : La sensibilité.

UV : Ultraviolets.

VLEP : *La* valeur limite d'exposition professionnelle .

eV : Electron volte.

S/cm : Siemens/Cm : Unité de mesure de la conductivité électrique.

ppm: partie par million.

LISTE DES FIGURES

Figures I .1 : sources de pollution atmosphérique.....	4
Figure I.2 : Perturbation du cycle de Chapman et production d'Ozone due aux radicaux générés par des COV.....	8
Figure II.1: Représentation schématique d'un capteur chimique.....	11
Figure II.2 : Représentation schématique des critères de performances d'un capteur chimique.....	12
Figure II.3 : Représentation des gammes d'énergies pour chaque type d'interactions.....	15
Figure II.4 : Schéma de principe d'une mesure optique en transmission et en réflexion.....	16
Figure II.5: Principe de base d'un capteur conductimétrique ou électrique.....	16
Figure II.6 : Schéma d'électrodes interdigitées avec produit sensible.....	17
Figure II.7 : Capteur Electrochimique à électrode.....	18
Figure III -1: Structure conjuguée des polymères conducteurs intrinsèques.....	20
Figure III-2: Echelle de conductivité des polymères conducteurs électroniques.....	21
Figure III -3: Formule chimique du monomère d'aniline C_6H_7N	23
Figure III -4: Formule générale de la polyaniline.....	23
Figure III -5: Leucoéméraldine.....	24
Figure III -6: Eméraldine base.....	24
Figure III -7: Pernigraniline.....	24
Figure III -8: mécanismes de dopage de la polyaniline.....	26
Figure III-9 : Schéma global du système de détection optique.....	28
Figure III -10 : la résistance du capteur en fonction du temps pour différentes concentrations d'ammoniac.....	30
Figure III.11 : Mécanisme d'interaction entre la PANI et les molécules d'ammoniac (HA : acide dopant (HCl), A^- : contre-ion (Cl^-), et l'air : N_2).....	31
Figure III.12 : Sensibilité de la polyaniline, exposée à différents vapeurs chimiques.....	31

LISTE DES TABLEAU

Tableau I.1 : Valeurs limites d'exposition aux différents composés toxiques et leurs effets sur la santé.....	7
--	---

Introduction générale

La pollution atmosphérique est liée entre autres aux activités humaines : industries, trafic automobile, chauffage. D'une manière générale, toutes les activités qui utilisent des combustibles fossiles (charbon, pétrole) produisent des rejets dans l'atmosphère comme les oxydes d'azote, les oxydes de carbone, le dioxyde de soufre, les poussières, mais également d'autres composants comme le benzène. Il faut savoir que toute production d'énergie faisant appel à ces combustibles fossiles a un impact sur la pollution. Nos poumons filtrent en moyenne 10 000 à 15 000 litres d'air chaque jour, et jusqu'à 4 fois plus pour un sportif en exercice. Ainsi, la qualité de l'air que nous respirons a des conséquences sur notre santé et sur l'environnement, d'où la nécessité de développer des capteurs chimiques capables de détecter ces polluants atmosphériques avec les meilleures performances chimiques comme la sensibilité, la sélectivité et le temps de réponse.

La plus part des capteurs chimiques inorganiques existants sur le marché sont des semi-conducteurs qui sont peu sensibles et ne sont pas sélectifs et ils opèrent à haute température. Cependant, depuis la découverte des polymères conducteurs en 1977 par MacDiarmid, Heeger et Shirakawa, qui ont été récompensé par le Prix Nobel de chimie en 2000, leurs domaines d'application ne cessent de s'élargir. Ils trouvent ainsi une grande application dans le domaine des capteurs chimiques, du fait que leurs propriétés électriques ou optiques changent lorsqu'ils ont en présence des gaz polluants.

Ce mémoire est structuré en 3 parties, la première s'intéresse aux différents polluants atmosphériques, leurs principales sources ainsi que leurs effets sur la santé humaine et sur l'environnement. Tandis que le deuxième volet, porte sur les capteurs chimiques de gaz, leur définition et performances. En dernier lieu, vient la partie qui s'intéresse aux polymères conducteurs, leur synthèse et dopage ainsi qu'un chimique à base d'un polymère conducteurs.

I.1 .Définition de pollution :

La pollution de l'air ou « pollution atmosphérique» est un type de pollution caractérisé par une altération des niveaux de qualité et de pureté de l'air. Cette dégradation est généralement causée par un ou plusieurs éléments (particules, substances, matières...) dont les degrés de concentration et les durées de présence sont suffisants pour produire un effet toxique et/ou écotoxique.

Selon l'OMS, la pollution de l'air est responsable en (2010-2011) de plus de 2 millions de morts prématurées par an, surtout dans les pays à revenus moyens et dont 1,3 millions directement dues à la pollution urbaine, dont environ la moitié des cas, ce sont des pneumonies qui ont emporté des enfants de moins de 5 ans. [1]

I.2.Types des polluants :

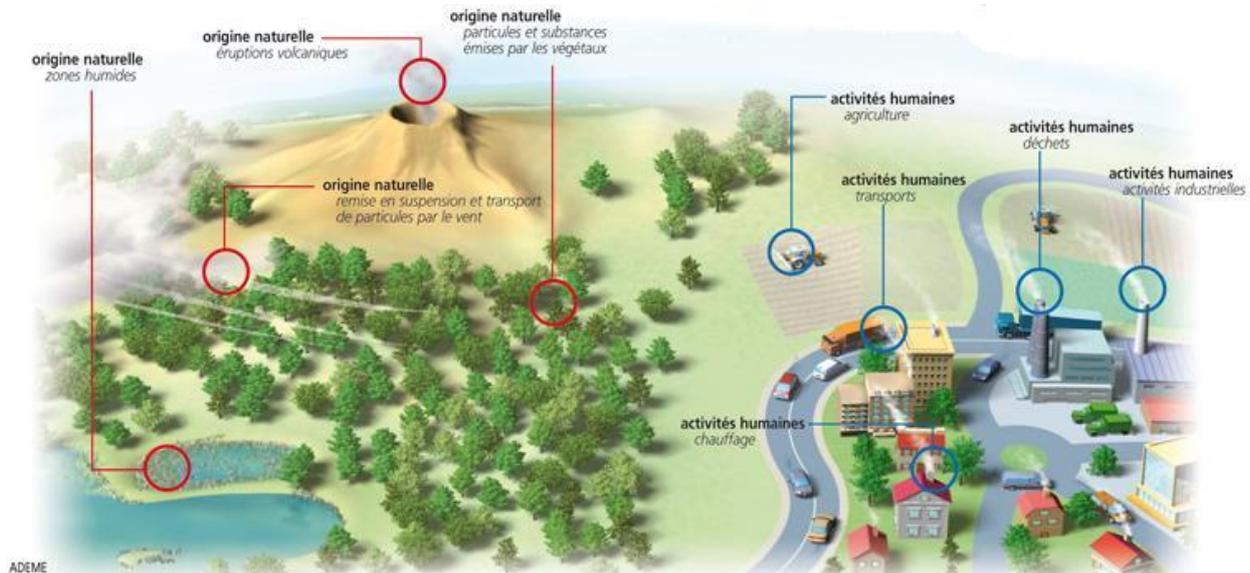
On compte aujourd'hui des dizaines de milliers de molécules différentes polluants avérés ou suspectés qui, pour beaucoup, agissent en synergie entre eux et avec d'autres paramètres (Ultraviolets solaire, hygrométrie, acides, etc.). Les effets de ces synergies sont encore mal connus. Cette pollution atmosphérique est un enjeu de santé publique, au niveau mondial comme individuel. [2]

Cette pollution peut revêtir de multiples formes et être :

- brève ou chronique
- visible (fumée) ou invisible (pesticides dans l'air) ;
- émise massivement ou en faible dose ;
- émise en quantité dispersée (exemple : pollution émise par les centaines de millions de pots d'échappement) ;
- locale et émise par une source fixe (exemple : cheminée, usine...), ou émise par des sources mobiles (voitures, épandeurs de pesticides, transport maritime ou aérien, etc.), l'ensemble de ces sources contribuant à une pollution globale intérieure ou extérieure (exemple : augmentation de l'effet de serre due au CO₂ ou composés organiques volatils dans l'espace domestique).

I.3. Les principales sources de la pollution :

Les principales sources de la pollution atmosphérique sont représentées sur la figure suivante :



Figures I.1 : sources de pollution atmosphérique

La pollution atmosphérique résulte principalement des gaz et particules rejetés dans l'air par les véhicules à moteur (sauf ceux électriques), les installations de chauffage, les centrales thermiques et les installations industrielles : dioxyde de carbone, dioxydes de soufre et d'azote, poussières, particules radioactives, produits chimiques (dont certains engrais et pesticides), etc.

On distingue deux types de sources :

- anthropiques, par exemple : émissions des poêles et chaudières (chauffage domestique, notamment le chauffage au bois, et le chauffage industriel), moteurs (trafic routier, maritime et aérien), usines (industries des produits chimiques et pharmaceutiques, des peintures et des enduits, usines d'incinération...), agriculture, etc. ;
- naturelles, par exemple : volcanisme, érosion éolienne, émissions naturelles de méthane (marécages).

Cette distinction est parfois difficile à établir ; la dégradation anthropique des sols (ex : réchauffement des pergélisol) peut favoriser des émissions de méthane qu'on jugera ou non naturel, de même qu'une aridification anthropique induite par le drainage, le surpâturage, la salinisation et dégradation des sols favorise des envols de poussière qu'il est difficile de différencier des envols naturels à partir des déserts supposés naturels ou originels.

Les principaux facteurs de la pollution atmosphérique suivant sont les plus importants :

1. Les véhicules à moteur :

De plus en plus nombreux, ils rejettent deux types de gaz portant atteinte à l'environnement : d'une part du gaz carbonique (CO₂), non toxique mais reconnu comme une des causes de l'effet de serre, d'autre part des gaz dont la toxicité est avérée (monoxyde de carbone, oxydes d'azote...), cela jusque dans la haute atmosphère avec les avions et fusées. Les différents types de moteurs émettent en outre des particules carbonées également toxiques.

2. Les industries :

La fabrication de la plupart des articles domestiques dans le monde entraîne la libération de substances chimiques toxiques, dans l'atmosphère. C'est le cas, notamment pour la fabrication d'objets en matières plastiques. Selon les cas et les pays, les entreprises sont contrôlées et/ou doivent produire des autocontrôles ou évaluation de leurs émissions polluantes.

3. L'agriculture :

L'agriculture est une partie responsable de l'effet de serre et du réchauffement climatique du fait des émissions de trois gaz à effet de serre :

- le protoxyde d'azote, suite à l'épandage d'engrais azotés ;
- le méthane, produit par le système digestif des ruminants et la fermentation anaérobie des lisiers ou fumiers ;
- le dioxyde de carbone. Ce gaz est émis par les engins mécaniques (tracteurs, moissonneuses, camions) et le chauffage ou la climatisation des bâtiments d'élevage.

4. La combustion de biomasse :

La combustion de biomasse (feux de cheminée, feux agricoles et feux de jardins) est une source importante de pollution atmosphérique carbonée. En hiver, 50 à 70 % de la masse des aérosols carbonés provient de la combustion de biomasse, ceci partout en Europe et aussi bien pour les masses d'air étudiées près du sol qu'en altitude. [3]

I.4.Impacts de certains polluants sur la santé et sur l'environnement

a- Sur la santé :

La présence des polluants atmosphériques ont des conséquences multiples sur la santé. Ces effets se manifestent le plus souvent par des irritations oculaires.

Cependant, certains gaz polluants peuvent également avoir des effets cancérigènes, mutagènes et tératogènes. Les effets sur la santé dépendent également du type d'exposition :

a.1. une exposition aiguë : la toxicité aiguë résulte d'une exposition à une forte dose sur une courte période. Une exposition à des concentrations très élevées de certains gaz polluants dans l'air ou l'ingestion de grandes quantités de composés organiques volatils (COV) peut entraîner la mort, mais ces cas se révèlent très rares. Une exposition aiguë aux COV entraîne le plus souvent des irritations des voies respiratoires, des yeux et de la peau, ainsi que des atteintes au système nerveux central (fatigue, maux de tête, vertiges, etc.).

a.2. une exposition chronique : L'exposition à de faibles concentrations de COV sur une longue période peut affecter l'organisme, avec des effets variés sur diverses fonctions de l'organisme, mais aussi des effets cancérigènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction et le développement.

Pour exemple, les effets du benzène sur la santé se traduisent par une atteinte du système nerveux central, une irritation des voies respiratoires, des conjonctivites, une toxicité hématologique ainsi que des risques de leucémie [5]. De même, les hydrocarbures aromatiques ont des propriétés irritantes et peuvent être cancérigènes [4]. L'inhalation de concentrations atmosphériques élevées de méthanol peuvent également irriter les muqueuses, occasionner des maux de tête, de la somnolence, des nausées, de la confusion mentale, des pertes de conscience, des troubles de la digestion et de la vue, voire la mort [6].

Dans le tableau suivant, sont indiquées les valeurs réglementaires en ambiance de travail pour certains composés considérés comme toxiques.

Tableau I.1 : Valeurs limites d'exposition aux différents composés toxiques et leurs effets sur la santé

Famille	Composé	VLEP	Effets sur la santé
Hydrocarbures aromatiques	Toluène	100 ppm	Irritations cutanées, Troubles du système nerveux
	Benzène	1 ppm	Diminution de l'immunité cellulaire Atteinte du système nerveux
Aldéhydes	Formaldéhyde	0,5 ppm	Gêne olfactive
	Acétaldéhyde	100 ppm	Irritation des voies respiratoires
Cétones	Acétone	500 ppm	Troubles neurologiques et digestifs Irritations cutanées et olfactives
Hydrocarbures aliphatiques	Hexane	50 ppm	Irritation des voies respiratoires Troubles du système nerveux Irritations cutanées

VLEP : La valeur limite d'exposition professionnelle ; Les valeurs limites d'exposition sont mesurées sur une durée de travail de 8 heures [7].

b- Sur l'environnement

L'atmosphère est en permanence l'objet d'une importante contamination par de nombreux polluants d'origines naturelles ou anthropiques, présents à l'état gazeux ou sous forme particulaire. Leur impact sur l'environnement est lié à leur réactivité chimique avec les autres composés gazeux de l'atmosphère. On peut citer :

b.1.Pollution photochimique :

Les gaz toxiques contribuent à la pollution photochimique. Celle-ci est caractérisée par la présence, dans l'air, de composés issus de réactions chimiques, entre les oxydes d'azote, les composés organiques volatils et le monoxyde de carbone sous l'effet du rayonnement solaire de courte longueur d'onde. Ce phénomène de pollution se produit dans la troposphère, domaine atmosphérique compris entre le sol et 7 à 10 km d'altitude. Le principal polluant photochimique est l'Ozone, dont la production s'accompagne d'autres espèces aux propriétés acides ou oxydantes (aldéhydes, composés organiques nitrés, acide nitrique, eau oxygénée) [8]. Dans la troposphère, l'Ozone se forme par combinaison d'une molécule d'oxygène O_2 avec un atome d'oxygène O

provenant de la dissociation du dioxyde d'azote NO_2 sous l'effet du rayonnement UV. La destruction de l'Ozone est due à sa réaction avec le monoxyde d'azote pour reformer le dioxyde d'azote. Ce cycle est appelé cycle de Chapman figure I.2. En présence de COV, le cycle de Chapman est perturbé. Les radicaux générés par les COV oxydent le monoxyde d'azote pour former le dioxyde d'azote et bloquent ainsi la capacité du monoxyde d'azote à détruire l'Ozone, ce qui provoque l'augmentation d'Ozone dans la troposphère. L'Ozone a des effets néfastes sur la santé (problèmes respiratoires), l'environnement et le climat (gaz à effet de serre).

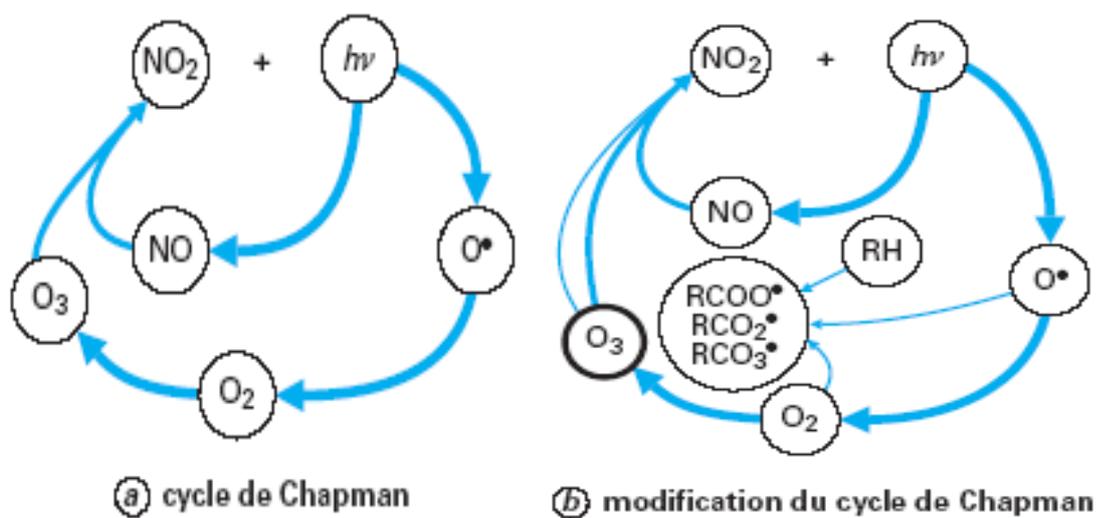


Figure I.2 : Perturbation du cycle de Chapman et production d'Ozone due aux radicaux générés par des COV.

b.2. Destruction de la couche d'Ozone stratosphérique :

L'Ozone stratosphérique absorbe les rayons UV émis par le soleil ; il préserve donc, d'une part, l'homme des risques de cancers et de mutations génétiques et, d'autre part, l'activité photosynthétique des plantes. De nombreux composés chlorés, transportés dans la stratosphère, libèrent la molécule de chlore et perturbent ainsi l'équilibre naturel régissant la présence d'Ozone dans cette couche de l'atmosphère.

b.3.Effet de serre :

La température moyenne de notre planète résulte de l'équilibre entre le flux de rayonnement qui lui parvient du soleil et le flux de rayonnement IR renvoyé dans l'espace.

L'effet de serre est le phénomène naturel lié à l'absorption du rayonnement IR renvoyé par la couche terrestre par des composés tels que le CO₂, le CH₄, mais aussi l'Ozone, les composés chlorés,... Ces gaz interfèrent avec les rayons IR en les empêchant de s'échapper vers l'espace, ce qui provoque une hausse des températures. [10]

II.1 .Définition :

Un capteur chimique est un dispositif qui transforme une information chimique en un signal analytique exploitable. Il est composé de deux éléments principaux : l'élément sensible et le transducteur :

- La couche sensible : c'est l'élément sensible et le cœur du capteur, sur lequel se passe la réaction avec l'espèce gazeuse.

- Le transducteur : c'est le dispositif qui permet la conversion du résultat de la réaction entre le gaz et l'élément sensible en un signal facilement mesurable (signal électrique, optique ou acoustique) [11]

II.2.Principe d'un capteur chimique :

Le principe de fonctionnement d'un capteur chimique couplé à un transducteur optique (électrique, piézo-électrique...etc.) est schématisé ci-dessous.

La couche sensible, partie essentielle du capteur, est un matériau qui peut être de nature organique, inorganique ou hybride organique-inorganique. Elle présente des propriétés physico-chimiques particulières (conductivité, absorbance, fluorescence...) qui sont modifiées lorsqu'elle est en présence de l'espèce à détecter. Ce système de reconnaissance moléculaire est en général basé sur une interaction ou une réaction spécifique entre l'analyte à détecter et le matériau sensible. Cette interaction est ensuite traduite par l'intermédiaire d'un transducteur en un signal physique mesurable (optique, électrique, piézoélectrique...) proportionnel à la concentration des espèces à détecter. [23]



Figure II.1: Représentation schématique d'un capteur chimique

II.3. Critères de performances d'un capteur chimique de gaz :

Les caractéristiques de performances recherchées dans un capteur chimique sont décrites et représentés sur la figure suivante comme suit :

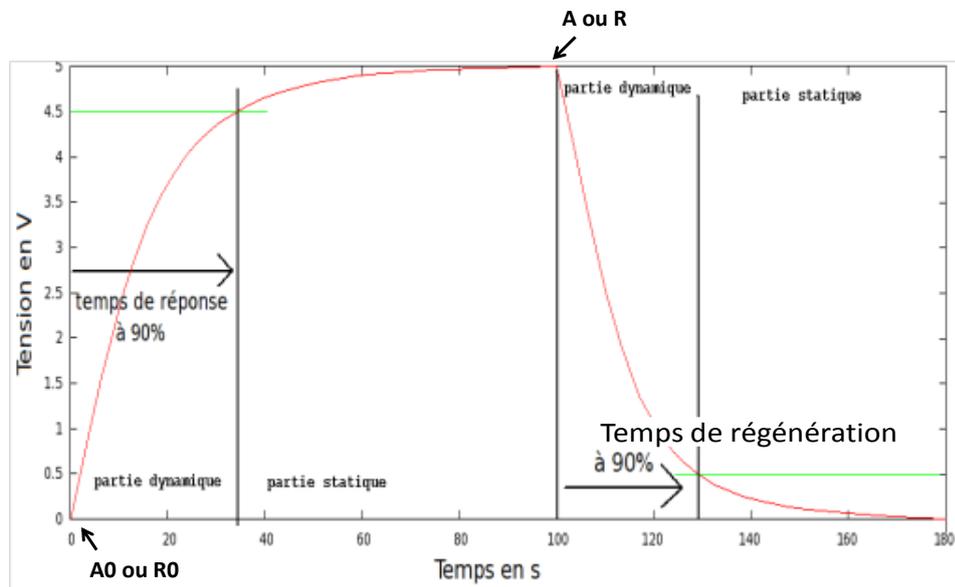


Figure II.2 : Représentation schématique des critères de performances d'un capteur chimique.

II.3.1. sensibilité :

La première qualité que l'on recherche pour un capteur est sa sensibilité aux gaz, c'est-à-dire son aptitude à déceler de faibles concentrations avec une réponse électrique (optique...etc.) mesurable. Un capteur est d'autant plus sensible qu'une faible variation de la concentration engendre une réponse importante de la part de celui-ci. La sensibilité (S) est définie comme étant le rapport entre la résistance (R) ou l'absorbance (A) du capteur en présence d'une certaine concentration de gaz. Et sa résistance (R_0) ou son absorbance (A_0) sous air. La sensibilité change d'un matériau à un autre, et elle est définie comme suit : [11] (figure II.2).

Sensibilité électrique :

$$S (\%) = \left| \frac{R-R_0}{R_0} \right| \times 100$$

Sensibilité optique :

$$S (\%) = \left| \frac{A-A_0}{A_0} \right| \times 100$$

II.3.2. Sélectivité :

La sélectivité est définie comme étant la capacité d'un capteur à répondre à un certain gaz en présence des gaz interférents. C'est le paramètre le plus important car le capteur est souvent utilisé pour détecter un gaz dans une atmosphère contenant plusieurs gaz. Pour la majorité des capteurs de gaz, la sélectivité n'est pas absolue. Elle dépend du matériau sensible qui lui-même présente une réponse à plusieurs familles d'espèces gazeuses [12]. La sélectivité peut-être obtenue dans un environnement contrôlé en espèces gazeuses. Par exemple, dans le cas d'un capteur réagissant à l'ozone et à l'ammoniac, le capteur paraîtra sélectif à l'ammoniac sur un site de mesure dépourvue d'ozone.

Afin d'améliorer la sélectivité, il est possible d'ajouter des filtres pour atténuer la présence d'une espèce.

II.3.3. Temps de réponse :

Le temps de réponse est défini comme étant le temps nécessaire pour que la réponse du capteur atteigne 90% de son amplitude maximale lorsqu'il est exposé au gaz. Ce temps dépend de plusieurs paramètres tels que la température de fonctionnement du capteur et la cinétique de réponse au gaz. [11] (figure II.2)

II.3.4. Temps de régénération :

Le temps de régénération représente le temps nécessaire au capteur pour revenir à son état d'origine (Figure II -2). De manière identique à la définition du temps de réponse, il est associé au retour à la valeur d'origine du signal du capteur. Ce temps doit être très court si l'on veut effectuer des mesures successives rapides, ou pour éviter une saturation de la réponse du capteur. [13]

II.3.5 . Stabilité :

Ce paramètre est utilisé pour caractériser la dérive du signal du capteur dans le temps. Il existe un vieillissement du capteur, ce qui limite son utilisation à long terme. Différentes solutions sont proposées pour y remédier, notamment par un traitement préalable de la couche sensible, en fin de mesure, si le seuil initial est atteint après un certain temps de repos, alors le capteur est réversible. Dans le cas contraire, le capteur nécessite un "nettoyage" afin de revenir à son état d'origine. Ce "nettoyage" est obtenu par plusieurs procédés, qui peuvent être combinés. Une technique consiste à chauffer l'élément sensible afin de désorber au maximum le gaz (adsorbat). On peut également mettre sous vide l'élément sensible afin de forcer l'extraction de l'adsorbat. [14].

II.4 .Interactions gaz-matière

II.4.1. Chimisorption :

La Chimisorption signifie que l'interaction entre le gaz et le matériau provoque une liaison chimique entre ces deux constituants. À cause de la force de la liaison 1-100 eV (Figure II -3), elle entraîne une modification des caractéristiques du matériau de façon non réversible directement. Une énergie, sous forme de chaleur par exemple, peut être fournie au matériau pour désorber le gaz. Cependant, l'énergie thermique à produire pour casser cette liaison est très importante [15], les capteurs de gaz composés de matériaux inorganiques fonctionnent à des températures entre 300 et 500 °C [16], afin de ne pas laisser le capteur se saturer et de le maintenir dans la zone nominale d'emploi.

Les types de liaisons du domaine de la chimisorption sont les suivantes :

1-Liaison ionique : elle est basée sur un échange d'électrons entre deux atomes possédant une différence d'électronégativité très grande, comme l'association d'un atome métallique et d'un non métallique. Le partenaire donneur d'électrons va nourrir l'atome receveur jusqu'à ce que ce dernier atteigne la configuration électronique des gaz nobles (respectant la règle de l'octet). Cet échange d'électron crée une force d'attraction entre les deux ions formés.

2-Liaison covalente : elle représente une liaison chimique directionnelle entre atomes. Les électrons des atomes sont mis en commun et distribués suivant l'électronégativité des atomes.

3-Liaison métallique : c'est une liaison chimique directionnelle entre atomes métalliques. Les électrons des atomes sont distribués entre les différents atomes et forment un "nuage électronique" délocalisé.

II.4.2. Physisorption :

L'effet appelé physisorption signifie que l'interaction provoque des perturbations modifiant les caractéristiques du matériau temporairement, le phénomène est donc réversible. En effet, les interactions principalement mises en jeu dans une physisorption sont les forces de Coulomb et les forces de Van Der Waals (somme des forces de Debye, de Keesom et de dispersion), qui sont de faible énergie <1 eV (Figure II -3) [17]. Aucune liaison atomique n'étant créée, la modification des caractéristiques du matériau sera donc temporaire [15].

La liaison hydrogène, connue depuis 1920 [18], correspond à l'attraction entre un accepteur de proton et un donneur de proton, la liaison étant définie par son énergie allant de $2;5$ kJ:mol⁻¹ en général, mais exceptionnellement jusqu'à 167 kJ:mol⁻¹ [19]. Les liaisons hydrogène sont généralement considérées comme les plus fortes des interactions faibles. Par exemple, H₂O et NH₃ sont à la fois donneur et accepteur de protons, ces molécules s'adsorbent donc facilement sur des matériaux pouvant former des liaisons hydrogène. L'ensemble des interactions considérées sont résumées sur la figure II -3.

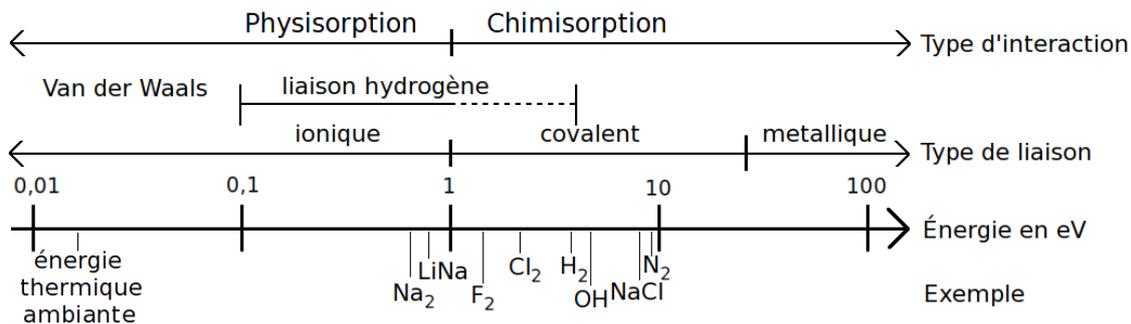


Figure II.3 : Représentation des gammes d'énergies pour chaque type d'interactions.

II.5. Transductions pour capteurs chimiques de gaz

II.5.1. Transduction optique :

Le principe de la transduction optique est fondé sur l'évolution des caractéristiques d'un matériau soumis à une source de lumière. Le spectre émis par la source lumineuse est donc modifié lors de l'interaction avec le matériau sensible et dépend des gaz environnants.

Plusieurs techniques de mesure sont possibles. Une méthode simple consiste à déposer un matériau sensible en couche mince sur un substrat de verre et à mesurer la différence entre le spectre émis et le spectre reçu (Figure II -4) [20]

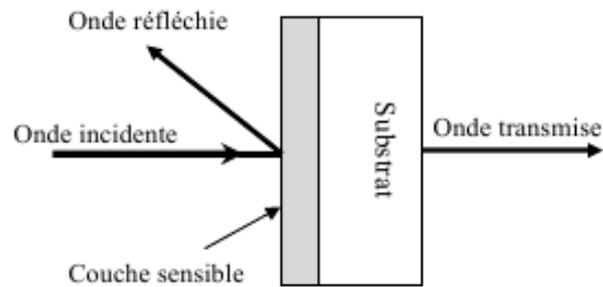


Figure II.4 : Schéma de principe d'une mesure optique en transmission et en réflexion.

Cette transduction vise à mesurer l'onde réfléchie ainsi que l'onde transmise pour la détermination de la concentration de l'espèce gazeuse à détecter.

II.5.2. Transducteurs électrique (ou conductimétrique) :

Principe :

Le capteur électrique ou conductimétrique est fondé sur l'évolution des caractéristiques de conduction électrique d'un matériau sensible en présence d'une espèce à détecter. Cette évolution n'est visible que lorsque l'on applique un champ électrique sur le matériau et que l'on étudie l'évolution du courant en fonction du temps (Figure II -5).

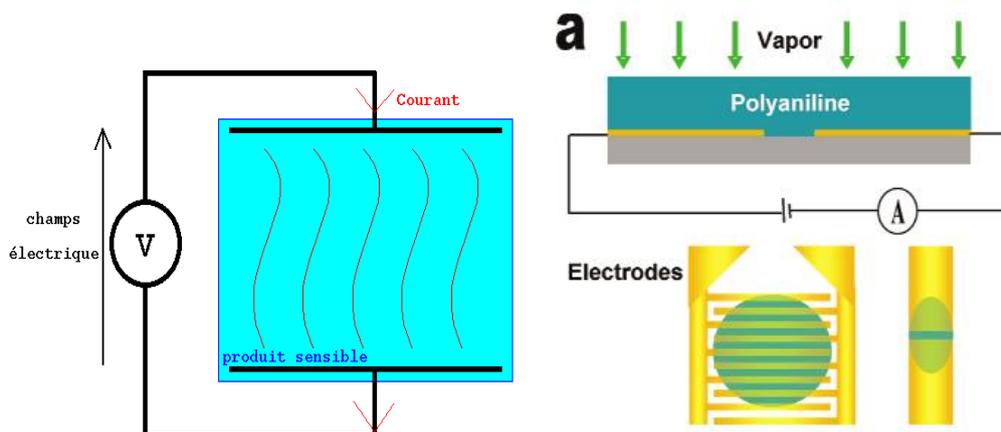


Figure II.5: Principe de base d'un capteur conductimétrique ou électrique.

La mesure la plus courante concerne les résistors dans lesquels un matériau sensible est déposé entre deux électrodes [21]. L'application d'un champ électrique entre les deux électrodes provoque le passage du courant dans le matériau sensible, dont les caractéristiques dépendent du gaz.

La mesure du courant nous informe sur les variations de conductivité du matériau, provoqué par la présence de gaz.

Afin d'améliorer le passage du courant, il est important de réduire la distance entre les électrodes, mais cela réduit la surface de détection sensible du capteur. La solution est donc l'utilisation d'électrodes interdigitées représentées sur la figure II-6 largement utilisées avec plusieurs types de matériaux [22], ces électrodes permettent de donner un courant plus élevé pour une même tension.

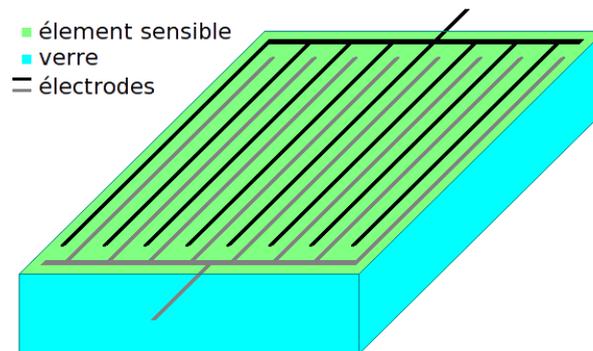


Figure II.6 : Schéma d'électrodes interdigitées avec produit sensible.

II.5.3. Transduction électrochimique :

Le principe de fonctionnement est basé sur les réactions d'oxydoréduction. La structure la plus simple comprend une membrane semi-perméable jouant un rôle de barrière de diffusion, un électrolyte et deux électrodes entre lesquelles est appliquée une différence de potentiel. L'absorption du gaz à détecter donne lieu à une réaction électrochimique spécifique, ce qui induit une force électromotrice liée au transfert de charges entre le gaz et la cellule. Ces capteurs sont sensibles et possèdent une bonne sélectivité aux gaz . Cependant, leur durée de vie est limitée. [11]

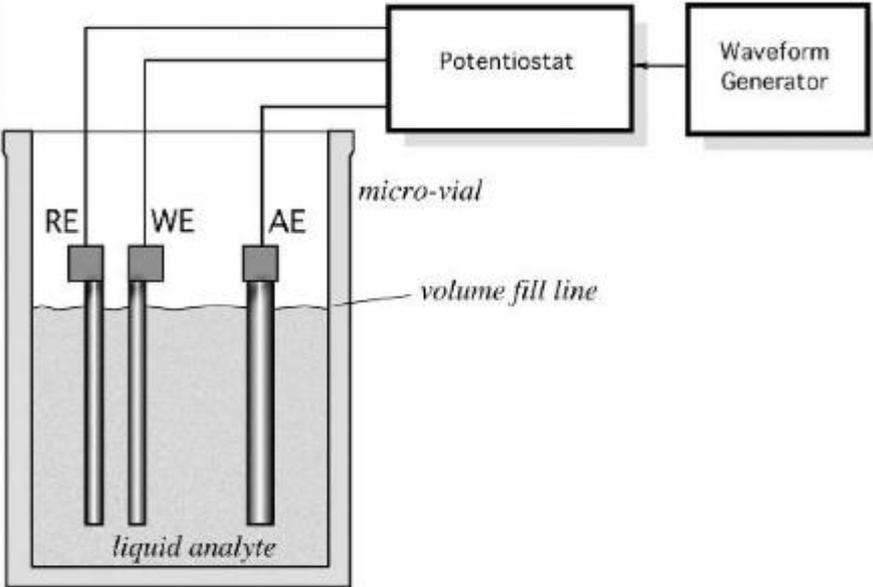


Figure II.7 : Capteur Electrochimique à électrode.

III.1 Définition :

Les polymères conducteurs sont des polymères conjugués dont le squelette est constitué d'une succession de liaisons simples et doubles engendrant un système d'électrons π fortement délocalisés. Sur la figure III -1, sont représentés quelques exemples des polymères conducteurs. Ils peuvent être oxydés ou réduits, c'est-à-dire dopés sous une forme qui est conductrice de l'électricité de façon relativement réversible, en même temps un anion ou cation (dopant) s'insère dans le polymère pour assurer la neutralité électrique.

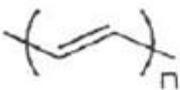
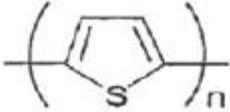
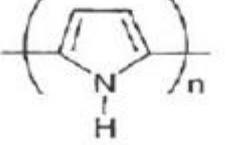
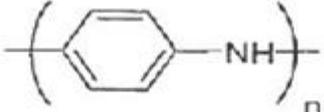
polymères	structure	Conductivité (s/cm)
Polyacétylène		$10^2 - 10^3$
Poly (paraphénylène)		$10^2 - 10^4$
Polythiophène		$10^1 - 10^3$
Polypyrrole		$10^1 - 10^3$
Polyaniline		$1 - 10^2$

Figure III -1: Structure conjuguée des polymères conducteurs intrinsèques.

III-2. Dopage des polymères conducteurs:

III-2-1. Mécanisme du dopage:

Le dopage dans les polymères conducteurs est en générale une réaction d'oxydoréduction qui consiste à introduire, par voie chimique ou électrochimique, des espèces accepteuses (dopage de type P réalisé par des oxydants) ou donneuses d'électrons (dopage de type N réalisé par des réducteurs) au voisinage des chaînes macromoléculaires conjuguées. On fait ainsi apparaître des charges électriques sur les chaînes de telle façon que la conductivité augmente pour atteindre des valeurs proches de celle des métaux (Figure III-2). L'augmentation du taux de dopage aboutit à une transition isolant- métal [24, 25].

Les espèces introduites lors du dopage souvent appelées dopants ou contre ions, demeurent dans le matériau à proximité des chaînes polymères pour assurer la neutralité du matériaux [25].

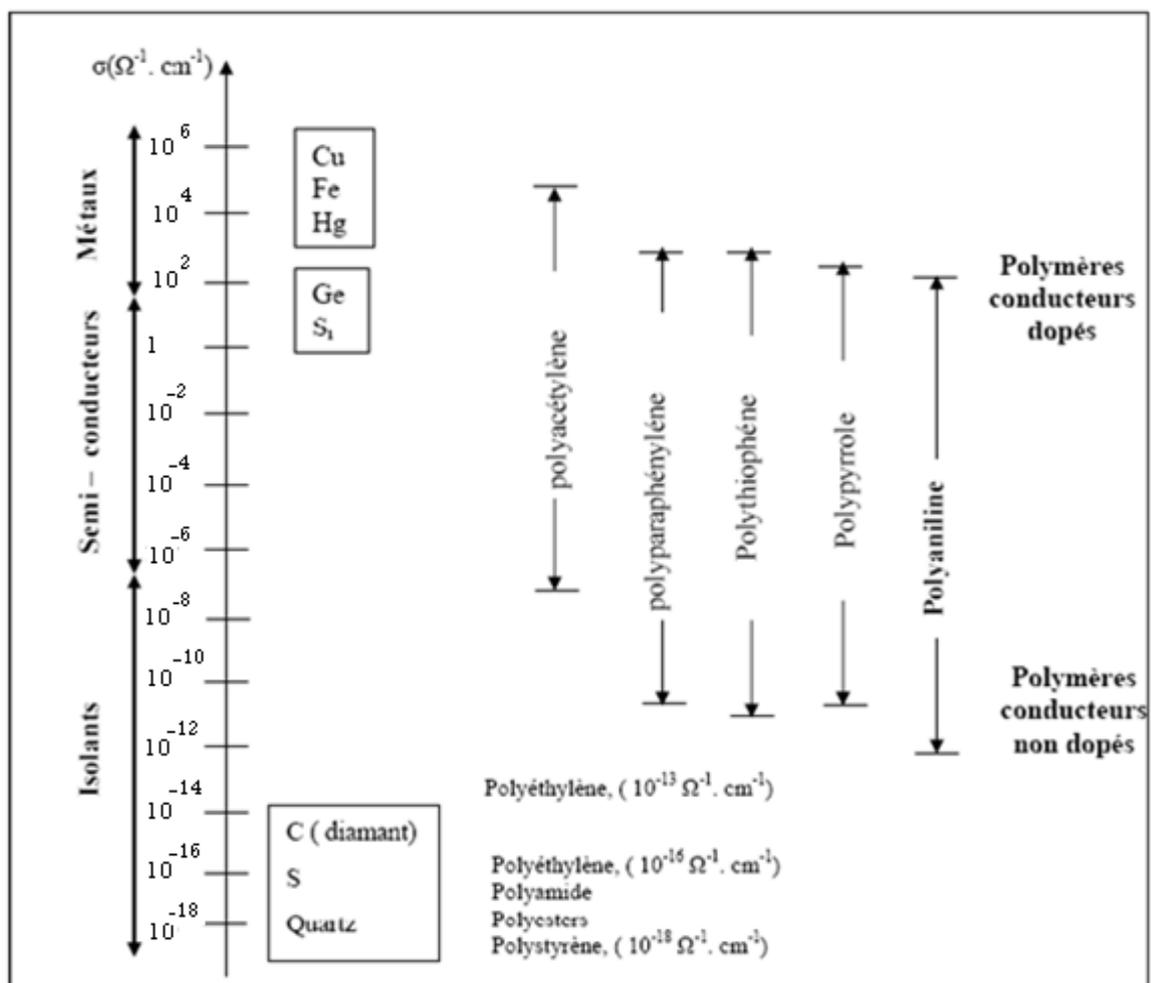
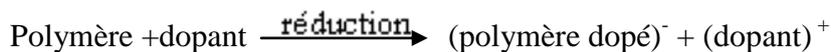
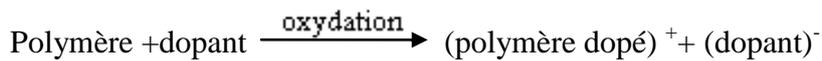


Figure III-2: Echelle de conductivité des polymères conducteurs électroniques.

La valeur inférieure correspond à la conductivité à l'état non dopé et la valeur supérieure correspond à l'état dopé [26].

Suite au dopage par les agents oxydants ou réducteurs, des charges positives ou négatives sont développées dans le polymère. Ceci peut être représenté par les réactions suivantes:



III-2-2. Techniques du dopage :

Le dopage des polymères peut être réalisé par les méthodes suivantes :

- dopage gazeux,
- dopage en solution,
- dopage électrochimique,
- auto-dopage,
- dopage par échange d'ions.

Les trois premières méthodes sont largement utilisées car elles sont faciles et peu coûteuses.

• **Dans le processus de dopage gazeux**, les polymères sont exposés aux vapeurs de l'agent dopant sous vide. Le degré de concentration en agent dopant dans les polymères peut être facilement contrôlé par la température, le vide et le temps d'exposition.

• **Le dopage en solution**, consiste à utiliser un solvant dans lequel tous les produits du dopage sont solubles. Le toluène, l'acétonitrile, le tétrahydrofurane, le nitrométhane et d'autres solvants polaires similaires sont utilisés comme solvants. Le polymère est traité avec la solution dopante.

• **Dans la technique de dopage électrochimique**, le dopage et la polymérisation se produisent souvent simultanément. Parfois, cette technique est aussi utilisée pour le dopage des polymères obtenus par d'autres méthodes. Dans ce processus, les agents dopants du type ionique sont utilisés comme électrolyte dans les solvants polaires tels que le nitrométhane, l'acétonitrile, le dichlorométhane, le tétrahydrofurane etc.

- **L'auto-dopage** ne nécessite pas d'agent de dopage externe. Dans la chaîne polymérique, le groupe ionisable, par exemple le groupe sulfonate de poly [3(2-éthane sulfonate) thiophène], agit comme agent dopant pour le polymère.
- **Dopage par échange d'ions**, dans ce cas des radiations de haute énergie tels que les rayons Gamma, le faisceau électronique et les radiations de neutrons sont utilisés pour le dopage des polymères par des agents dopants neutres. L'irradiation par les rayons gamma en présence du gaz SF₆ ou des radiations de neutrons en présence de I₂, a été utilisée pour doper le poly thiophène. On suppose que les molécules neutres, tel que SF₆ et le I₂, se décomposent d'abord en espèces d'agents dopants actifs sous une radiation de grande énergie [27].

III -3.Exemple de polymères conducteurs : la polyaniline :

La polyaniline a été découverte il y a plus d'un siècle et était connue sous le nom de noir d'aniline. La formule chimique de l'aniline est donnée dans la figure III -3.

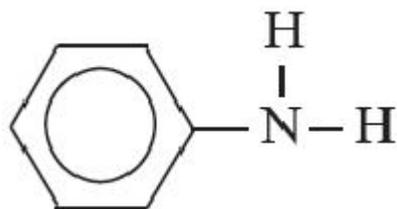


Figure III -3: Formule chimique du monomère d'aniline C₆H₇N.

La structure générale de la polyaniline (PANI) est montrée dans la figure III -4.

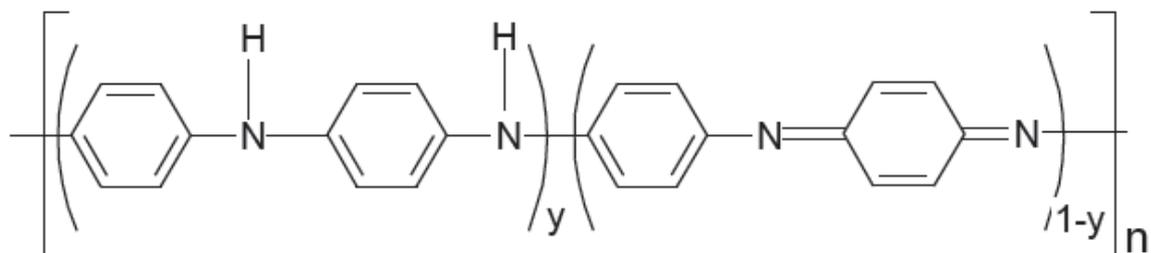


Figure III -4: Formule générale de la polyaniline.

Dans cette formule chimique, l'indice n exprime le degré de polymérisation, et l'indice (1-y) exprime l'état d'oxydation.

En fonction de la valeur de y , on peut trouver 3 cas différents :

(I) $(1-y)=0$, la réduction de la chaîne moléculaire est totale, cela devient la leucoéméraldine

(Figure III -5).

(II) $(1-y) = 0.5$, la chaîne est réduite de moitié, on l'appelle l'éméraldine base (Figure III -6).

(III) $(1-y)=1$, on obtient de la pernigraniline avec des chaînes totalement oxydées (Figure III -7).

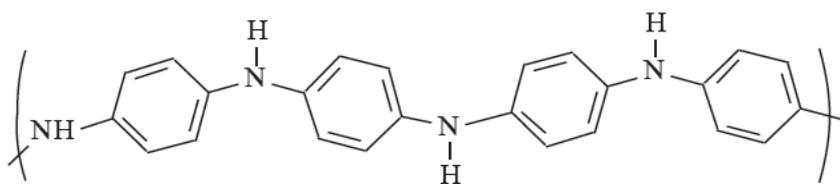


Figure III -5: Leucoéméraldine.

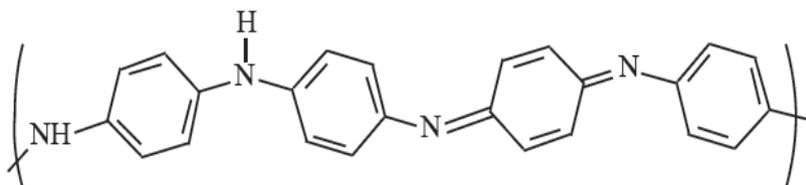


Figure III -6: Eméraldine base

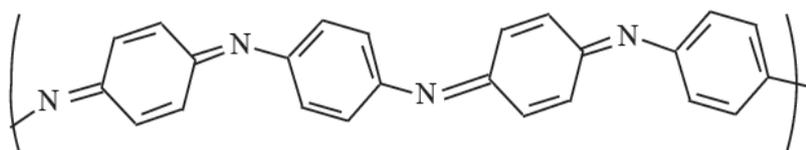


Figure III -7: Pernigraniline.

Parmi ces 3 structures, l'éméraldine base est la seule à être stable dans l'air et peut être conservée longtemps sans modification significative de ses propriétés. La PANI est différente des autres polymères conducteurs dans le sens où elle présente non seulement des liaisons π dans le cycle aromatique, mais également en dehors du cycle par interactions avec un atome d'azote. Par ailleurs, pour l'éméraldine base, les interactions sont relativement fortes entre les groupes d'imine et d'amine. Ce phénomène explique la difficulté de la transformation de ce polymère dans la forme basique. Les liaisons conjuguées et d'hydrogène causent non seulement l'insolubilité dans les solvants communs mais aussi l'infusibilité. Malgré tout, la dissolution partielle est possible

quand l'interaction entre le solvant et la liaison hydrogène polymère remplace l'interaction entre les chaînes. Les solvants généralement utilisés sont le N-Méthyl-2-Pyrrolidinone(NMP), le Di-Méthyle Formamide (DMF) [28].

III -4.Dopage de la polyaniline :

III -4-1. Dopage par oxydation :

Comme pour les autres polymères conducteurs, le dopage de la PANI peut s'effectuer selon des réactions d'oxydo-réduction qui s'accompagnent d'une modification du nombre d'électrons du système π . Il s'agit ici d'une diminution, puisque la PANI subit un dopage de type p. de cette façon on peut atteindre des conductivités d'environ 10 S/cm.

III -4-2.Dopage par protonation :

Le dopage de la PANI peut également s'effectuer sans modification du nombre d'électrons du système π , grâce au dopage protonique du polymère, où seul le nombre des électrons des orbitales p, impliqués dans la conjugaison diminue. Ce phénomène a longtemps constitué l'une des originalités de la PANI dans la classe des PC, jusqu'à la mise en évidence d'un processus similaire dans les polyvinylènes hétérocycliques par Han et Elsenbaumer en 1989.

Le dopage protonique est un processus acido-basique réversible qui permet de rendre le stade émeraaldine conducteur par la protonation des atomes d'azote, pour aboutir à un sel d'émeraaldine sans modification de l'état d'oxydo-réduction de la PANI. Cette réaction est rendue possible par les propriétés acido-basiques de la PANI.

Les deux mécanismes de dopage de la PANI par oxydation et par protonation sont montrés sur la figure III-8. Le squelette macromoléculaire protoné effectue un réarrangement redox interne qui transforme la PANI en un polymère qui possède des cycles énergétiquement équivalents de type benzénique. La procédure de dopage crée un défaut électronique de type polaronique, délocalisé sur plusieurs unités monomères, et s'accompagne aussi de l'incorporation d'un contre-ion pour préserver l'électroneutralité [21.14].

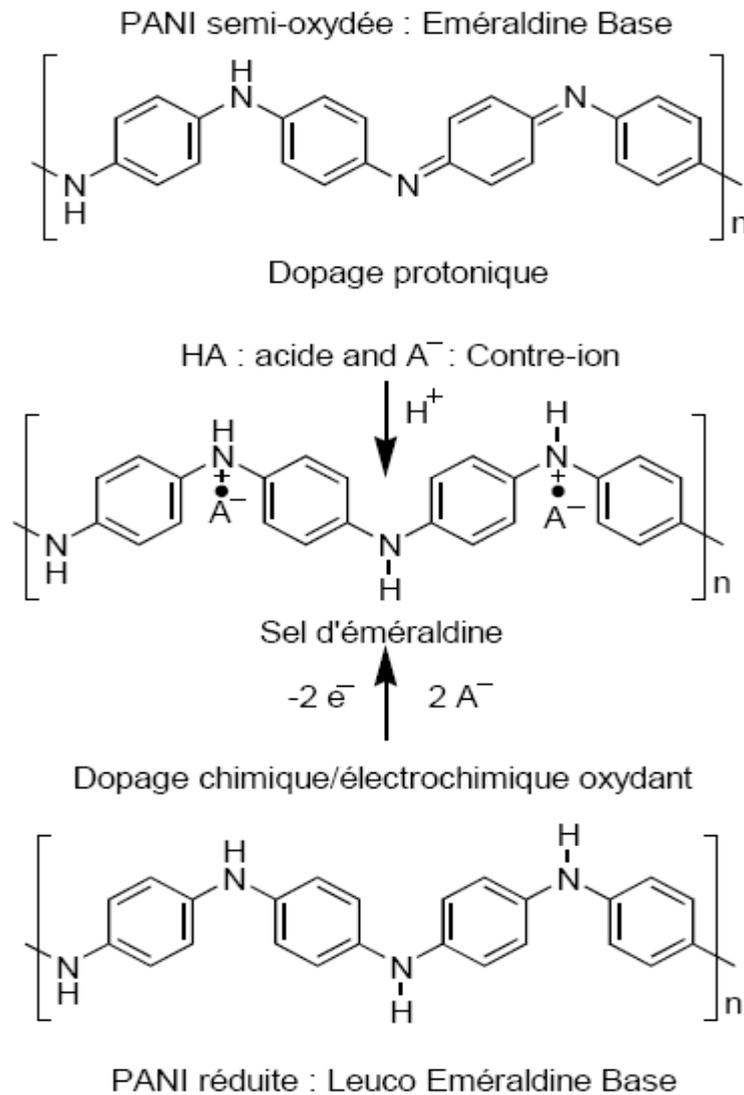


Figure III -8: mécanismes de dopage de la polyaniline

III-5.Application des polymères conducteurs :

Le champ des applications possible des polymères conducteurs est extrêmement vaste, principalement a cause de la grande variété de caractéristiques que l'on peut obtenir avec ces système : couche minces, matériaux poreux, élastique, solubles, système semi conducteur ou métallique .les applications sur les quelle se consentrent actuellement les recherches au niveau mondiale sont :

III-5-1. Les batteries :

C'est surtout le polyacétyle (le polyphénylène et le polypyrrole dans une moindre mesure) qui a été utilisé. On exploite dans ce cas la grande surface spécifique ($60\text{m}^2/\text{g}$) liée à la porosité du matériau ainsi que son potentiel d'oxydoréduction important (de 1 à 3V). Le principe consiste à doper l'une des électrodes avec des ions positifs (Li^+ par exemple) et l'autre avec des ions négatifs (ClO_4^- par exemple) dans une cellule appropriée, ce qui provoque une différence de potentiel entre les deux électrodes. L'énergie massique d'une telle batterie semble raisonnable ($=40$ à 100 Wh / Kg), et sa puissance massique serait très intéressante ($=1000\text{ W/Kg}$). Ce type d'application a demandé de nombreuses recherches, ainsi qu'une confrontation avec les autres types de batteries. [31]

III-5-2. Matériaux absorbant les micro-ondes :

Certains polymères conducteurs, en particulier le polyacétyle dopé, se montrent très efficaces pour absorber avec une réflexion très faible les ondes électromagnétiques dans le domaine des hyperfréquences. Cette propriété, qui demande un conditionnement adéquat du système, peut être mise à profit pour concevoir des blindages électromagnétiques ainsi que des masques capables d'atténuer le phénomène d'écho radar. [31]

III-5-3. Transport électrique :

L'avantage d'un polymère conducteur par rapport aux conducteurs classiques pour le transport électrique réside dans sa densité proche de 1 (comparée à 8,9 pour le cuivre). On peut donc envisager des câbles légers, particulièrement intéressants pour le transport électrique au fond des mers ou pour tout matériel embarqué (automobile, avion, satellite). [31]

III-5-4. Électrochromisme :

La plupart des polymères conducteurs montrent un changement de couleur en fonction de leur degré d'oxydoréduction. Cela est particulièrement spectaculaire pour le polypyrrole et le polythiophène. Dans ce dernier cas, une simple variation de potentiel électrique fait passer un film mince de la couleur verte à la couleur rouge. Les caractéristiques obtenues ont permis d'envisager la mise au point d'écrans plats pour affichage ou pour télévision. [31]

III-6. Application de polymère conducteur comme capteurs chimiques de gaz :

III-6-1.Exemple d'un capteur d'ammoniac à transduction optique à base de polyaniline :

Description du système de détection optique :

Dans le but de mesurer la variation de l'absorbance d'une couche sensible lors de son exposition à l'ammoniac (NH_3) et déterminer ainsi sa sensibilité, ses temps de réponse et de régénération, un dispositif spécifique basé sur le spectromètre UV-visible est schématisé sur la Figure III-9. Ce système de détection optique de l'ammoniac se compose d'un spectrophotomètre UV-visible dans lequel une cellule de mesure étanche a été insérée, d'un système de dilution des gaz et d'un ordinateur pour la collecte des données et leur analyse.

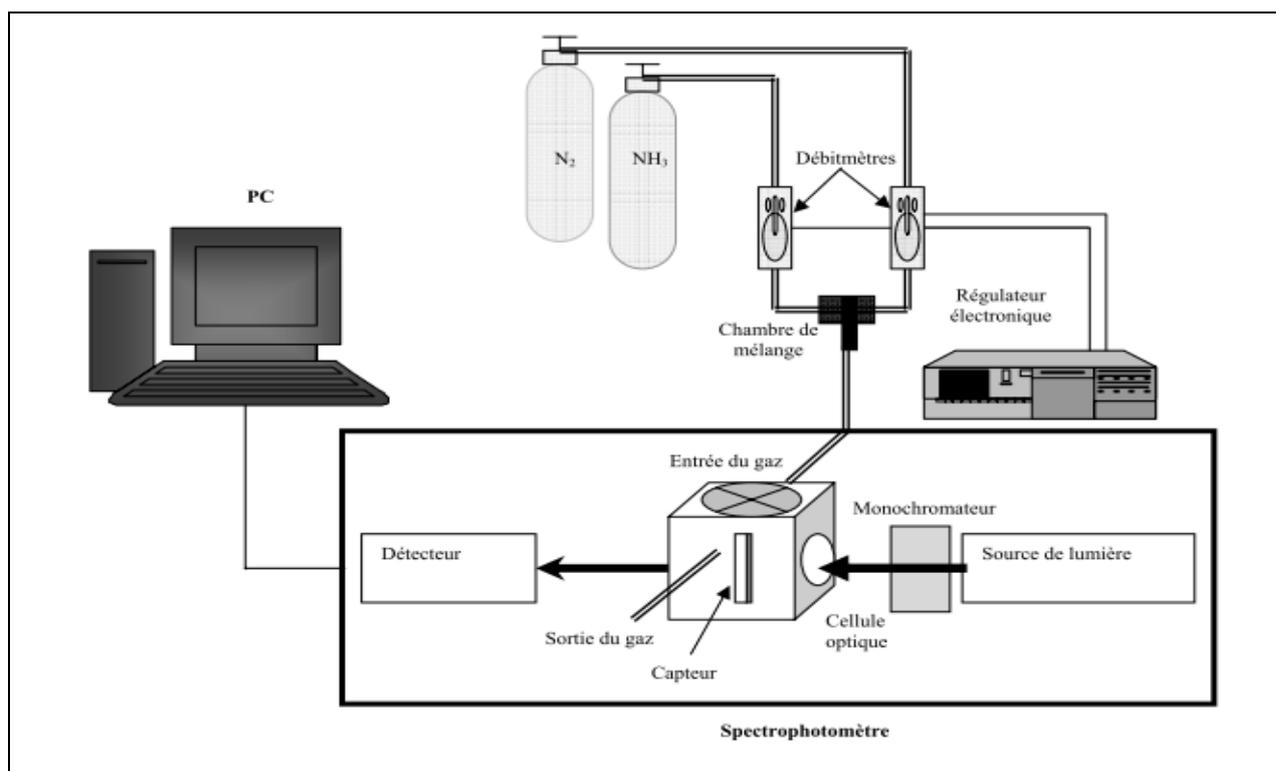


Figure III-9 : Schéma global du système de détection optique.

La cellule contenant l'échantillon est disposée sur le chemin optique du faisceau dans l'enceinte du spectromètre UV-visible. Elle est reliée au système de dilution des gaz. Deux débitmètres, un pour l'azote et l'autre pour l'ammoniac, régulent les débits respectifs des gaz. Les gaz passent par une chambre de mélange avant de pénétrer dans la cellule. L'azote permet à la fois de diluer l'ammoniac pour obtenir la concentration d'ammoniac voulue et de régénérer la couche sensible après exposition à l'ammoniac. [32]

La concentration en ammoniac (NH_3) est obtenue par le rapport du débit de NH_3 (D_{NH_3}) sur la somme des débits de NH_3 et de l'azote (N_2) (D_{N_2}) selon la relation suivante :

$$[\text{NH}_3] \text{ (ppm)} = \left(\frac{D_{\text{NH}_3}}{D_{\text{NH}_3} + D_{\text{N}_2}} \right) \times 10^6$$

III-6-1-a. Mesures optiques et détermination des performances des capteurs d'ammoniac :

Les propriétés de détection d'ammoniac par la polyaniline déposée sur des substrats en verre sont déterminées à la température ambiante et pression atmosphérique par des mesures de variation d'absorbance.

Tout d'abord, le capteur chimique à base de polyaniline est placé à l'intérieur de la cellule de mesure, puis, de l'azote gazeux (N_2) passe à travers la cellule jusqu'à la stabilisation de la couche, ensuite, la première concentration d'ammoniac est envoyée dans la cellule et la réaction entre le gaz à détecter et la couche sensible commence. Cela se traduit par la brusque variation de l'absorbance, celle-ci continue à changer jusqu'à sa stabilisation. A ce moment là, le flux de NH_3 est coupé et la régénération de la couche commence sous le flux d'azote.

La sensibilité (S) de polyaniline est définie comme le rapport : $(A-A_0)/A_0$, où A_0 est l'absorbance initiale du capteur optique avant l'exposition à l'ammoniac. et A, l'absorbance de la couche lorsqu'elle est exposée à de l'ammoniac.

Le temps de réponse est déterminé comme étant le temps correspondant à 90% de la valeur maximale de l'absorbance après exposition du capteur à une concentration donnée de NH_3 .

Le taux de régénération est le taux de désorption des molécules de NH_3 après la coupure du flux d'ammoniac.

III-6-1-b. Exemple de réponse optique d'un capteur d'ammoniac à base de polyaniline

Mécanisme d'interaction de l'ammoniac avec la polyaniline :

Après injection de l'ammoniac dans la cellule, l'absorbance de la couches augmente jusqu'à atteindre un plateau. Cette augmentation est due à l'interaction des molécules de NH_3 avec les sites réactifs (polarons) de la couche de PANI. Le plateau correspond à l'équilibre entre les molécules d'ammoniac absorbées et celles présentes dans la phase gazeuse. Quand l'absorbance atteint un plateau, l'introduction d'ammoniac est coupée, la régénération de la couche commence alors sous le flux d'azote et à température ambiante. Les molécules absorbées dans la couche vont alors avoir tendance à se désorber pour rétablir l'équilibre des concentrations. La désorption des molécules de NH_3 qui se traduit par une diminution de l'absorbance de la couche sensible. [30]

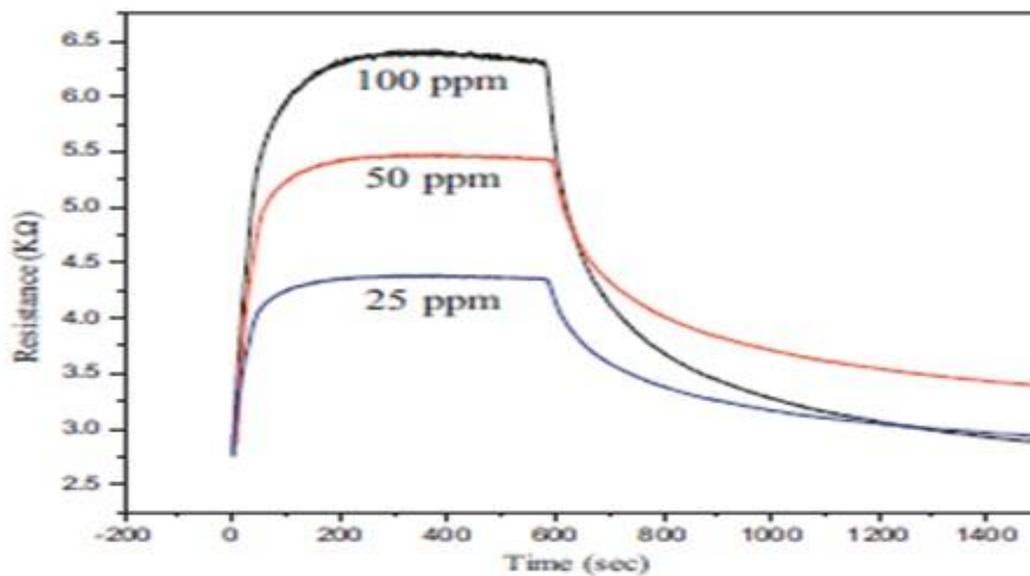


Figure III -10 : la résistance du capteur en fonction du temps pour différentes concentrations d'ammoniac

La diminution de l'absorbance lors de la régénération est une conséquence directe de la reformation des polarons selon le mécanisme représenté sur la figure III.11.

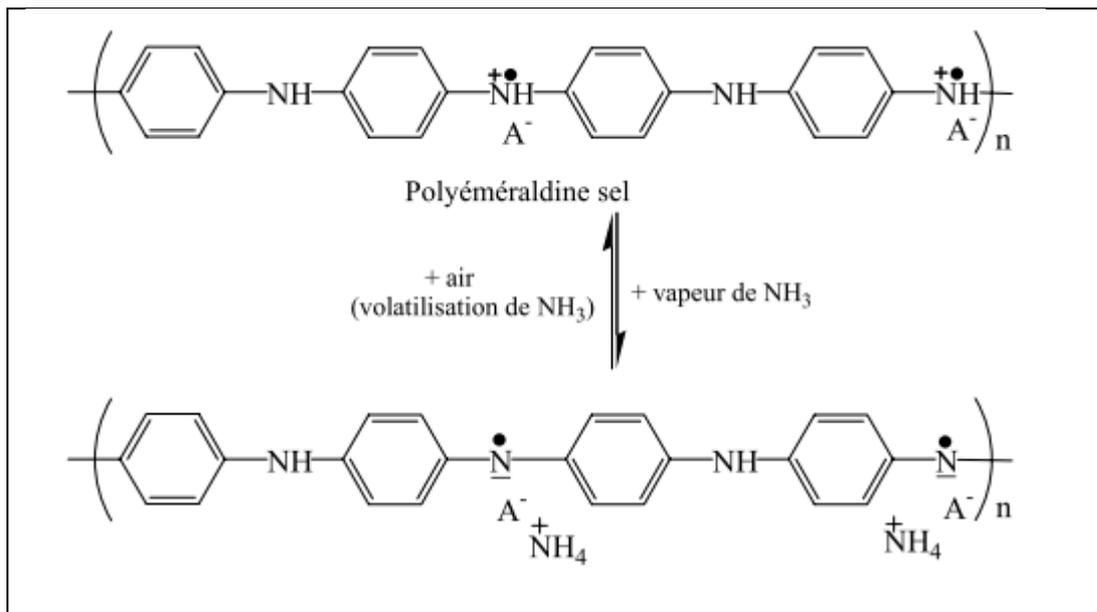


Figure III.11 : Mécanisme d’interaction entre la PANI et les molécules d’ammoniac (HA : acide dopant (HCl), A⁻ : contre-ion (Cl⁻), et l’air : N₂)

III-6-1-c. Sélectivité des polymères conducteurs :

Un exemple de sélectivité de la polyaniline envers différentes vapeurs est représenté sur la figure III.12

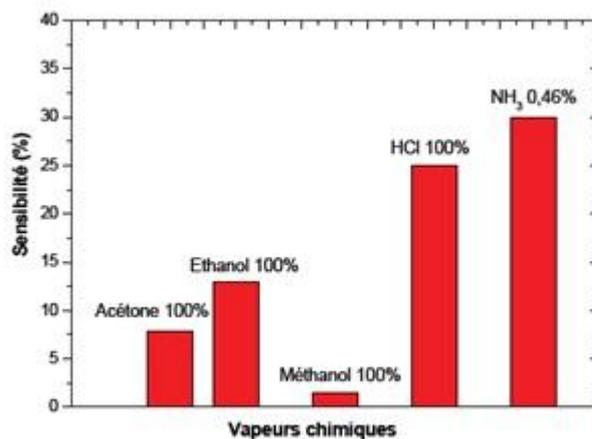


Figure III.12 : Sensibilité de la polyaniline, exposée à différents vapeurs chimiques.

Nous observons, malgré la faible concentration en ammoniac qui est apporté dans la cellule de mesure, que la couche de PANI possède une meilleure sensibilité à l'ammoniac. D'autre part, la sensibilité de la PANI aux vapeurs de HCl est supérieure à celle obtenue avec les autres vapeurs. L'exposition de PANI aux vapeurs de dopant (HCl) augmente le taux du dopage de la couche, expliquant ainsi la variation de l'absorbance de la polyaniline.

D'après ces résultats, nous concluons que les capteurs à base de polyaniline sont sélectifs et sensibles à l'ammoniac. [32].

Conclusion générale

Dans cette étude bibliographique, nous avons pu se familiariser avec plusieurs connaissances en particulier, la pollution atmosphérique et les facteurs favorisant cette pollution, les polymères conducteurs et les capteurs chimiques de gaz.

Dans un premier volet, nous avons présenté les effets néfaste de la pollution atmosphérique, à la fois sur l'environnement et sur les êtres vivants. Nous avons montré également que les principales sources de la pollution viennent en grande partie des activités humaines, en particulier, de l'industrie.

Dans une seconde partie, nous avons montré l'intérêt de développer des capteurs chimiques de gaz, les différentes performances recherchées, qui sont : la sensibilité, la sélectivité, le temps de réponse et de régénération, afin de choisir le meilleur capteur de gaz. De plus, les différentes transductions possibles à un capteur qui permettent la reconnaissance des molécules de gaz à détecter ont été présentées.

En dernier lieu, nous avons acquis des connaissances sur les polymères conducteurs, qui désignent des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges. Leur particularité est de posséder une structure π -conjuguée permettant la délocalisation des électrons le long du squelette macromoléculaire. Nous avons appris également que pour améliorer la conductivité électrique des polymères conducteurs, il faut les doper. Un exemple de capteur chimique d'ammoniac à base de polyaniline a été présenté avec plus d'attention. Ce polymère qui a montré à la fois une bonne sensibilité et sélectivité envers un gaz polluants qui est l'ammoniac. Par le biais de cet exemple, nous avons montré la fiabilité des polymères conducteurs dans l'application des capteurs chimiques de gaz.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE :

- [1]. Organisation mondiale de la santé(OMS). “*Santé et qualité de l’air*”, Aide mémoire, Mars(2014).
- [2]. Melguiot P. Pollution intérieure, “*Actualité et environnement*” J.aout(2009).
- [3]. Agence de l’environnement et de la maîtrise de l’énergie (ADEME), décembre (1990)
- [4]. Didier B. “*Synthèse d’un Matériau Hybride Poly imide/Silice Etude Structure-Propriétés*”, Thèse de Doctorat, Université de Savoie, (2005).
- [5]. Loos A.C, Springer G.S, “*Moisture absorption of graphite-epoxy composition immersed in liquids and in humid air*”, ed. G.S. Springer, Environmental effects of composite Materials, pp.34-49.
- [6]. Weitsman Y, “*Effects of fluctuating Moisture and temperature on the mechanical response of resin plate*”, J. appl. Mech, (1977), pp. 571-576.
- [7]. Weitsman Y.J, “*Moisture in composites, sorption and damage*”, fatigue of Composites Materials, Elsevier Science Pub, (1991), pp.385-429.
- [8]. Mercier J, “*Prise en compte du vieillissement et de l’endommagement dans le dimensionnement de structures en matériaux composites*”, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, (2006).
- [9]. Carter H. G, Kibler K.G, “*Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion in Composite Resins*” J. of Composite Materials, (1978), pp. 118-131.
- [10]. Dewas N, “*Le Modèle de Langmuir Appliqué à la Diffusion d’Eau dans les Matériaux Composites Type Carbone-Epoxy*”, Suresnes (1982).
- [11]. An NGO K, “*Etude d’un système multicapteur pour la détection sélective des gaz*”, Thèse de Doctorat, UNIVERSITE PAUL CEZANNE AIX-MARSEILLE III, (2006).
- [12]. Brunet J, Spinelle L., Pauly A, Dubois M, Guerin K, Bouvet M, Varenne C, Lauron. B, ET Hamwi A, “*All-organic device with integrated chemical filter dedicated to the selective Conception d’un capteur de gaz intelligent measurement of NO2 in air*,” Organic Electronics, (2010), pp. 1223–1229.
- [13]. Bouvet M, Pauly A, “*Molecular semiconductor-based gas sensors*,” The Encyclopedia of Sensors, edited by C.A. Grimes, E.C. Dickey, M.V. Pishko, American Scientific Publishers,(2006) ,pp. 227–270.
- [14]. BAHHA H, “*Conception d’un capteur de gaz intelligent*”, Mémoire de magister, Université de Batna, (2007).
- [15]. Gomri S, Seguin J. L., Aguir K., “*Modeling on oxygen chemisorptions-induced noise in metallic oxide gas sensors*,” Sensors, Actuators B, (2005), pp. 722–729.

BIBLIOGRAPHIE

- [16]. Kaur M., Gupta S. K., Betty C. A., Saxena V., Katti V. R., Gadkari S. C. , Yakhmi J. V., “*Detection of reducing gases by SnO₂ thin films : an impedance spectroscopy study,*” *Sensors , Actuators B* (2005), pp. 360–365.
- [17]. Bruch L. W., “*Theory of physisorption interactions,*” *Surface Science*, (1983), pp. 194–217.
- [18]. Gilli G, Gilli P, “*Towards an unified hydrogen-bond theory,*” *J, of Molecular Structure*, (2000), pp. 1–15.
- [19]. Buckingham A. D, Del Bene J. E. McDowell, S. A. C, “*The hydrogen bond,*” *Chemical Physics Letters*, (2008), pp. 1–10.
- [20]. Steffes H, Schleunitz A, Gernet U, Chabicovsky R , Oberneier E., “*A novel optical gas sensor based on sputtered InxOyNz films with gold-nano-dots,*” *Microelectronic Engineering*, (2006), pp.1197–1200.
- [21]. Zee F., Judy J. W., “*Micromachined polymer-based chemical gas sensor array,*” *Sensors, ActuatorsB*, (2001), pp. 120–128.
- [22]. Schöllhorn B, Germaine J. P, Pauly A, Maleysson C, Blanc J. P, “*Influence of periphera Electron-withdrawing substituents on the conductivity of zinc phthalocyanine in the presence of gases. Part I: reducing gases,*” *Thin Solid Films*, (1998), pp. 245–250.
- [23]. <http://iramis.cea.fr/>
- [24]. Maiti S, “*Recent trends in conducting polymers: problems and promises*”, *Ind.j.chem*, (1994), pp524-539.
- [25]. Francois A, thèse de doctorat d'état, “*Mesure de bruit en 1/f sur des composites: polyaniline/polyméthacrylate de méthyle*”, Université Joseph Fourier, (2003).
- [26]. Green A. G , Woodhead A. E, *Chem J* ,(1910), pp.2388
- [27]. Orredon Yu. L.T, Jozefowicz M.S, Belorgey M. Buvet G, R, *J.Polym.Sci*, (1987), pp 2931.
- [28]. Chenghua L, thèse de doctorat, “*Caractérisation électrique de polymères conducteurs intrinsèques Polyaniline/Polyuréthane dans une large gamme de fréquence (DC à 20 GHz)*” Université du Littoral Côte D'opale, (2010), pp. 8-11.
- [29]. Boyer M.I, Quillard S , Cochet M, Ouran G , Laftrant S. “*RRS characterization of selected oligomers of polyaniline in situ spectroelectrochemical study*”, *Electrochim.Acta*, (1999), pp.1981-1987.
- [30]. Kebiche H, debarnot D, merzoki A, poncin-epaillard F, haddaoui N. “*Ammonia gas sensors based on In-sint and Drop-cated polyaniline nanostructure*”, *Advanced materials research*, (2013) pp 134-138.
- [31]. Bernier P. “*polymère conducteur*”, *encyclopedie universitaire France* (2002)

BIBLIOGRAPHIE

[32]. AIROUDJ A. thèse de doctorat “*Etude de guides d’onde polymères fluorés par voie plasma et développement de nouveaux capteurs photoniques à base de polyaniline*”, UNNIVERSITE DU MAINE (2007).