

ECOLE DES MINES DE DOUAI



**UNIVERSITE LILLE1
SCIENCES ET TECHNOLOGIES**



THESE

présentée en vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR

en

Micro et Nano technologies, Acoustique et Télécommunications

Par

Noureddine EL KAMCHI

**DOCTORAT DELIVRE CONJOINTEMENT
PAR L'ECOLE DES MINES DE DOUAI
ET L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES**

***Synthèse et propriétés électroniques de nanocomposites à base de Polyaniline
Application à la réalisation d'un micro capteur organique électronique d'ammoniac et au
blindage électromagnétique dans les bandes X et Ku***

Soutenue le 26 juin 2012

Président	<i>Bernard Flechet, Professeur, Université de Savoie</i>
Rapporteur	<i>Jacques Desbrières, Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour</i>
Membre	<i>Sami Yunus, assistant de recherche, Université catholique de Louvain</i>
Membre	<i>Kateryna Fatyeyeva, Maitre de conférences, Université de Rouen</i>
Membre	<i>Jean-Luc Wojkiewicz, Enseignant-chercheur, Ecole des Mines de Douai</i>
Directeur de thèse	<i>Tuami Lasri, Professeur, Université Lille1</i>

Département Chimie-Environnement de l'Ecole des Mines de Douai

Ecole Doctorale SPI

**À MES PARENTS: FATNA ET ABDELLAH
A MA CHÈRE: MAJDA
A MON FILS: SAFOUANE
À MON FRÈRE: AZIZ
À MES SOEURS: KHADIJA, FATIMA ET ASMAA**

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du département Chimie-Environnement de l'école des Mines de Douai, dans le cadre d'une bourse de thèse de l'école des mines de Douai.

Je tiens d'abord à remercier Monsieur Patrice CODDEVILLE chef du département Chimie-Environnement, pour l'accueil qui m'a été réservé au département, et pour son soutien permanent.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Jean-Claude GALLOO ancien chef du département Chimie-Environnement, qui a su m'orienter scientifiquement dans les moments importants et décisifs de la thèse.

Je suis très reconnaissant à Monsieur Tuami LASRI, professeur à l'université de Lille 1 pour la confiance qu'il m'a témoigné en me confiant ce travail et en assurant la direction de cette thèse. Malgré ses nombreuses autres responsabilités, il s'est toujours montré à l'écoute et très disponible pour me conseiller et orienter mes recherches.

De par sa grande expérience dans les domaines de la recherche et de l'enseignement, Monsieur Jean-Luc WOJKIEWICZ m'a permis de mener à bien ce doctorat, tant sur un point de vue scientifique qu'humain. Il a toujours su être présent, tout en me laissant une grande autonomie dans le choix de mes orientations.

J'adresse également mes remerciements à Madame Nathalie REDON, Enseignant-Chercheur à l'Ecole des Mines de Douai pour les nombreuses discussions que nous avons eues ensemble, et pour ses conseils et son aide scientifique et technique le long des trois années de thèse.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Monsieur Bernard FLECHET, Professeur à l'université de Savoie pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant la commission d'examen de ce travail, et Monsieur Jacques DESBRIERES Professeur à l'université de Pau et des Pays de l'Adour, d'avoir accepté d'assumer le travail de rapporteur de ce document.

Je remercie également Monsieur Sami YUNUS, assistant de recherche à l'Université Catholique de Louvain et Madame Kateryna FATYEYEVA, maître de conférences à l'université de Rouen pour l'honneur qu'ils m'ont accordé en acceptant d'examiner ce travail.

Ce travail n'aurait pu se réaliser sans la participation et la compétence du personnel du département Chimie-Environnement de l'école des mines de Douai, qui a su m'aider dans toutes les tâches techniques (Thierry, Emmanuel et Laurence) et administratives (Véronique et Magali).

J'exprime également mes sincères remerciements à tous les membres du département Chimie-Environnement et plus particulièrement à Paul GRAVEJAT, François MATHE, Nadine LOCOGE, Alexandre THOMAS, Daniel LARDILLIER, Laurent ALLEMAN, Véronique RIFAULT, Stéphane SAUVAGE, Frédérique THEVENET et André WROBLEWSKI qui m'ont permis de travailler dans la bonne humeur durant ces trois dernières années.

Je ne manquerai pas de remercier mes amis du quotidien sans qui je n'aurais pu finaliser un tel travail: Mokhtar, Marius, Zaher, Florent, Saliou, Hichem, Vincent, Kevin et Nhan... A ces amis, je dis merci pour tout.

Enfin, je remercie les membres de ma famille qui m'ont toujours soutenu et cru en moi: ma maman, mon papa, mon épouse, mon frère et mes sœurs. Je n'oublie pas non plus mes amis du Maroc Abdellah FARAH et Mohamed LAKBOURI.

Table des matières

Introduction générale.....	5
-----------------------------------	----------

Chapitre I: Généralités sur la chimie des polymères conducteurs et des composites

I- INTRODUCTION.....	16
II- POLYMERES CONDUCTEURS INTRINSEQUES: STRUCTURE ET DOPAGE.....	19
1. STRUCTURE DES PCI	19
2. MODES DE CONDUCTION DANS LES PCI.....	19
3. DOPAGE DES PCI.....	21
4. LES PORTEURS DE CHARGES DANS LES PCI	23
5. LA POLYANILINE	26
a. <i>Structure de la Polyaniline</i>	26
b. <i>Dopage de la Polyaniline</i>	27
III. LES COMPOSITES CONDUCTEURS ET THEORIE DE PERCOLATION	31
1. PERCOLATION.....	31
2. NANOCOMPOSITES MAGNETIQUES.....	33
IV. ELABORATION DES NANOCOMPOSITES	35
1. SELECTION DU MATERIAU	36
a. <i>Polyaniline/poly Uréthane (PAni/PU)</i>	36
b. <i>La phase magnétique: CCO</i>	37
2. SYNTHÈSE DES NANOCOMPOSITES	37
a. <i>Dopage de la PAni par CSA dans le DCAA</i>	38
b. <i>Elaboration des composites PAni-PU et PAni-PU-CCO</i>	39
V. CONCLUSION.....	43
BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE 1	44

Chapitre II: Application à la réalisation d'un capteur électronique d'ammoniac

I. INTRODUCTION.....	50
II. L'AMMONIAC: TOXICITE ET MOYENS DE DETECTION.....	53
1. L'AMMONIAC	53
2. LES CAPTEURS ELECTRONIQUES POUR LA DETECTION D'AMMONIAC	54
a. <i>Généralités sur les capteurs électroniques chimiques de gaz</i>	54
b. <i>Les capteurs d'ammoniac pour la protection des personnes</i>	56
c. <i>Les capteurs d'ammoniac à base de Polyaniline</i>	58
III. MONTAGE EXPERIMENTAL, CARACTERISATION ET RESULTATS	63
1. DEMARCHE ET PROTOCOLE DE MESURE.....	63
a. <i>Démarche poursuivie pour la synthèse des composites</i>	63
b. <i>Protocole de mesure utilisé pour l'évaluation des performances des capteurs</i>	64
2. LA CHAMBRE D'EXPOSITION.....	64
a. <i>Description</i>	64
b. <i>Calculs préliminaires</i>	65
3. REALISATION ET EVALUATION DES PERFORMANCES DES CAPTEURS	67
a. <i>Evaluation des performances des capteurs</i>	67

b.	<i>Fabrication des capteurs et description des essais</i>	68
4.	RESULTATS EXPERIMENTAUX	71
a.	<i>Influence du taux de PANi</i>	71
b.	<i>Influence de la concentration en ammoniac</i>	72
c.	<i>Linéarité des capteurs</i>	74
d.	<i>Influence de la matrice</i>	75
e.	<i>Influence du taux de dopage</i>	79
f.	<i>Etude de la réversibilité</i>	85
g.	<i>Influence de la température et de l'humidité relative</i>	87
h.	<i>Sélectivité</i>	90
IV.	CONCLUSIONS	92
	BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE 2	94

Chapitre III: Application à la réalisation d'un matériau de blindage électromagnétique multicouche

I.	INTRODUCTION	100
II.	GENERALITES SUR LE BLINDAGE ELECTROMAGNETIQUE	102
1.	INTRODUCTION A LA THEORIE DE BLINDAGE	102
a.	<i>Théorie du blindage électromagnétique</i>	102
b.	<i>Types de mécanismes d'un blindage</i>	107
c.	<i>Matériaux composites de blindage</i>	109
d.	<i>Blindage électromagnétique avec la polyaniline dopée</i>	110
2.	ÉTUDE DE LA PROPAGATION D'UNE ONDE DANS UNE STRUCTURE MULTICOUCHE.....	112
III.	CARACTERISATION: MESURE DES PARAMETRES PHYSIQUES EN BASSES ET HAUTES FREQUENCES	118
1.	MESURE DE LA CONDUCTIVITE	118
2.	CARACTERISATION EN BASSES FREQUENCES (20Hz - 1MHz).....	121
3.	CARACTERISATION EN HYPERFREQUENCE	122
a.	<i>Cellule pastille</i>	123
b.	<i>Cellule à effet de bout</i>	125
c.	<i>Guide d'onde rectangulaire</i>	126
IV.	RESULTATS EXPERIMENTAUX	130
1.	MATERIAUX ELABORES	130
2.	CONDUCTIVITE STATIQUE.....	131
3.	PERMITTIVITE DIELECTRIQUE	133
a.	<i>Basses fréquences</i>	133
b.	<i>Hautes fréquences</i>	135
5.	EFFICACITE DE BLINDAGE.....	138
a.	<i>Efficacité de blindage des films monocouches</i>	139
i.	<i>Effet de la conductivité</i>	139
ii.	<i>Effet de l'épaisseur</i>	140
iii.	<i>Effet des charges magnétiques</i>	141
b.	<i>Efficacité de blindage des films multicouches</i>	141
V.	CONCLUSION	147
	BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE 3	148
	Conclusion générale	147
	Glossaire	153

Introduction générale

En 1977, H. Shirakawa, A.J. Heeger et A.G. Mac Diarmid ont découvert que des films de polyacétylène pouvaient devenir des conducteurs électriques lorsqu'ils étaient oxydés, les conductivités étant voisines de celle du cuivre. Cette découverte a aussitôt suscité un très vif intérêt de la communauté scientifique. Un nouveau champ de recherche était ouvert: celui des polymères conducteurs intrinsèques (PCI). Ce sont des polymères conjugués qui en subissant des réactions d'oxydo-réduction peuvent passer réversiblement d'un état isolant à un état conducteur. Depuis, beaucoup d'autres polymères intrinsèquement conducteurs ont été synthétisés et étudiés. Les progrès réalisés dans la synthèse de ces polymères ont ouvert un champ d'application énorme. Parmi celles-ci, on peut citer: les batteries légères, la protection contre les ondes électromagnétiques, la protection contre la corrosion, les diodes électroluminescentes, les transistors organiques, les cellules photovoltaïques, les capteurs chimiques ...

Parmi ces polymères conducteurs, la polyaniline (PAni) présente des propriétés remarquables. En effet, elle présente des propriétés stables sur de longues périodes et elle peut devenir conductrice ou isolante par voie d'oxydoréduction comme les autres polymères conducteurs intrinsèques mais également par réaction acide-base. Sa synthèse est facile et le polymère très peu chère.

L'équipe Polymères Conducteurs du département Chimie Environnement de l'Ecole des Mines de Douai travaille depuis de nombreuses années sur les propriétés électroniques de la polyaniline. Deux applications ont été particulièrement développées; la première consiste en la réalisation de capteurs ultra sensibles d'ammoniac et la deuxième concerne la réalisation de blindages électromagnétiques légers.

Ce travail de thèse s'inscrit dans ce cadre en visant à apporter de nouvelles propriétés et fonctionnalités aux matériaux synthétisés, et notamment à les adapter aux contraintes des applications visées.

Le manuscrit est divisé en trois chapitres déclinés comme suit:

Le premier chapitre commence par une étude bibliographique sur la chimie des polymères conducteurs et la réalisation de composites. Les aspects relatifs à la structure de bande, le dopage, le transport électronique et les phénomènes de percolation sont abordés. Ensuite, nous décrirons nos méthodes de synthèse à partir de l'émeraldine base. Celle-ci a été dopée et mélangée avec des polymères isolants à l'aide d'un couple dopant-solvant judicieusement choisi. Cette méthode de synthèse permet d'obtenir des composites où la polyaniline est sous forme de nano fibres dont les propriétés seront mises à profit pour les applications visées.

Dans le deuxième chapitre nous nous intéressons à la conception d'un capteur chimique destiné à la détection de l'ammoniac gazeux. Le principe du capteur est basé sur les variations de résistance d'une couche sensible à base de polyaniline en fonction de la concentration d'ammoniac. Les essais sont réalisés dans une chambre d'exposition contrôlée en température et en humidité. Les travaux précédents du département concernaient des composites à base de polyaniline sous forme de cœur-écorce. Mon travail de recherche s'est orienté vers les composites à base de polyaniline sous forme de nano fibres dans une matrice isolante. Nous avons plus particulièrement étudié l'influence de la nature de la matrice hôte et l'effet du taux de dopage sur les caractéristiques métrologiques des capteurs. L'objectif poursuivi a été de concevoir un capteur d'ammoniac sensible à des faibles teneurs (de l'ordre du ppb). Nous avons déterminé, pour chaque réalisation, le temps de réponse, la sensibilité et le seuil de détection des capteurs.

Le troisième chapitre est relatif aux propriétés de blindage électromagnétique des matériaux composites. Les travaux précédents du laboratoire dans ce domaine concernaient des composites très conducteurs. Les propriétés de blindage étaient donc principalement dues à la réflexion des ondes électromagnétiques sur les matériaux mono ou multicouches. Le travail qui m'a été confié vise à modifier les propriétés électroniques des matériaux dans l'objectif d'augmenter l'absorption des ondes dans les structures fabriquées. Pour ce faire, nous avons travaillé sur des matériaux hybrides en incluant des nanoparticules magnétiques dans les composites conducteurs. Les propriétés électroniques telles que la permittivité, la perméabilité magnétique et la conductivité ont été déterminées dans les bandes X et Ku. L'objectif étant de déterminer les conductivités, les permittivités diélectriques et les perméabilités magnétiques des matériaux en fonction de la composition (polymère conducteur- polymère isolant- taux de charge en nanoparticules) et de la fréquence. Comme l'atténuation des ondes électromagnétiques dépend de ces grandeurs, nous avons établi des méthodes d'optimisation pour réaliser des structures multicouches. Les propriétés électroniques de chaque couche étant optimisées pour concevoir des Blindages électromagnétiques de faibles épaisseurs, ultra légers et répondant aux normes internationales dans ce domaine.

Chapitre I :

**Généralités sur la chimie des polymères
conducteurs et des composites**

Sommaire

I-	INTRODUCTION.....	16
II-	POLYMERES CONDUCTEURS INTRINSEQUES: STRUCTURE ET DOPAGE.....	19
1.	STRUCTURE DES PCI	19
2.	MODES DE CONDUCTION DANS LES PCI.....	19
3.	DOPAGE DES PCI.....	21
4.	LES PORTEURS DE CHARGES DANS LES PCI	23
5.	LA POLYANILINE	26
a.	<i>Structure de la Polyaniline</i>	26
b.	<i>Dopage de la Polyaniline</i>	27
III.	LES COMPOSITES CONDUCTEURS ET THEORIE DE PERCOLATION	31
1.	PERCOLATION.....	31
2.	NANOCOMPOSITES MAGNETIQUES.....	33
IV.	ELABORATION DES NANOCOMPOSITES	35
1.	SELECTION DU MATERIAU	36
a.	<i>Polyaniline/poly Uréthane (PAni/PU)</i>	36
b.	<i>La phase magnétique: CCO</i>	37
2.	SYNTHESE DES NANOCOMPOSITES	37
a.	<i>Dopage de la PAni par CSA dans le DCAA</i>	38
b.	<i>Elaboration des composites PAni-PU et PAni-PU-CCO</i>	39
V.	CONCLUSION.....	43
	BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE 1	44

I- Introduction

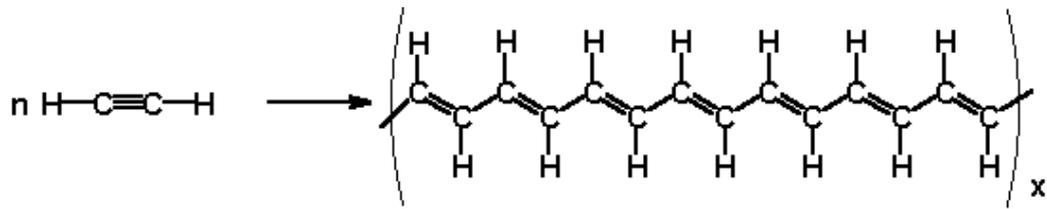
Les matières plastiques, à la différence des métaux, sont réputées ne pas conduire le courant électrique. De ce fait, elles sont utilisées comme isolants électriques. Vers la fin des années 1970, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa [1], lauréats du prix Nobel de Chimie de l'année 2000, ont montré qu'après certaines modifications, un plastique peut devenir conducteur de l'électricité, c'est-à-dire «métal synthétique». Pour ce faire, le polymère doit être conjugué: la chaîne principale du polymère doit comporter alternativement des liaisons simples et doubles. De plus il doit être «dopé», ce qui consiste à enlever des électrons (par oxydation) ou à en ajouter (par réduction). Ces «trous» ou électrons supplémentaires peuvent se déplacer le long de la chaîne polymère qui devient ainsi conductrice de l'électricité.

À la suite des travaux pionniers sur le polyacétylène (1977) [1], les recherches portèrent sur le développement de nouvelles familles de polymères conducteurs électroniques, stables à l'air, avec pour objectif l'accroissement de la conductivité de ces matériaux obtenus sous forme de films ou de poudres noires et insolubles. Ultérieurement, les recherches se sont focalisées:

- d'une part sur l'ingénierie et la synthèse de ces polymères de façon à en contrôler les propriétés électriques, optiques et la mise en œuvre.
- d'autre part sur la compréhension des mécanismes de transport dans les polymères conjugués au sens large.

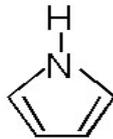
A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa [1] ont fait des polymères conducteurs et des matériaux organiques conjugués de façon plus générale – tant à l'état non-dopé (semi-conducteur) que dopé (conducteur intrinsèque) – un champ de recherche majeur pour les chimistes et les physiciens. Ces matériaux sont à l'origine d'une activité scientifique intense, tant au niveau fondamental qu'au niveau des applications [2].

Exemples des PCI:

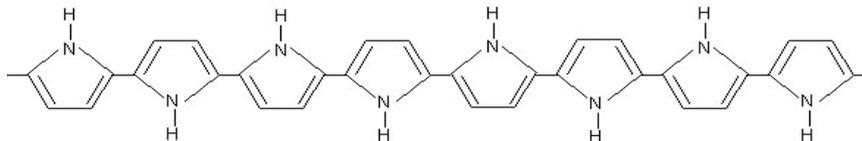


Le polyacétylène (PA)

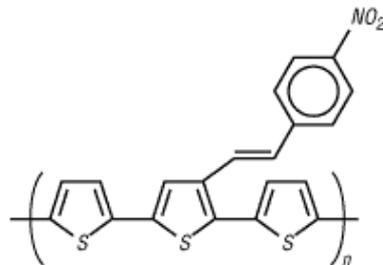
pyrrole



polypyrrole



Le polypyrrole (PPY)



Polythiophène (PT)

Figure I-1: Structures de différents polymères conducteurs intrinsèques

La figure I-1 présente trois exemples de polymères conducteurs:

- **Le polyacétylène (PA):** c'est un polymère organique dans lequel l'unité de répétition est l'acéthylène: $(\text{C}_2\text{H}_2)_n$. La haute conductivité électrique découverte pour ce type de polymères dans les années 1970 a accru l'intérêt pour son utilisation en micro-électronique.

- **Le polypyrrole (PPY):** obtenu à partir de la polymérisation du pyrrole, ou azole, c'est une molécule cyclique en forme de pentagone composée de quatre atomes de carbone et d'un atome d'azote (formule C_4H_5N). Très utilisé en chimie organique, le polypyrrole est un polymère aux propriétés physico-chimiques intéressantes, il est en particulier bon conducteur d'électricité. En revanche, ses propriétés mécaniques sont médiocres.
- **Polythiophène (PT):** ce polymère résulte de la réaction de polymérisation du thiophène, un hétérocycle sulfuré, qui peut devenir conducteur lorsque des électrons sont ajoutés ou enlevés des orbitales p conjuguées par dopage.

De nombreuses applications ont été proposées pour ces polymères conducteurs, y compris des transistors à effet de champ [3], des batteries rechargeables [4], des matériaux de protection des métaux contre la corrosion [5], des diodes électroluminescentes organiques (OLED) [6], des cellules photovoltaïques [7], des matériaux de blindage électromagnétique [8] et des capteurs de gaz [9].

II- Polymères conducteurs intrinsèques: structure et dopage

1. Structure des PCI

Les PCI sont des polymères conjugués dont la synthèse est réalisée en reliant les molécules de monomères entre elles par des liaisons chimiques covalentes. Dans les polymères saturés - isolants-, par exemple dans le polyéthylène $(-CH_2-CH_2-)_n$, chaque atome de carbone est hybridé sp^3 et forme des liaisons σ avec les atomes voisins. Il n'y a donc pas de charges libres susceptibles de se déplacer le long de la chaîne, les polymères saturés sont alors des isolants électriques.

Les polymères conjugués sont issus de la répétition régulière de monomères contenant des électrons π . La structure organique de PCI est différente de celle des autres polymères: chaque atome de carbone est lié uniquement à trois atomes et il reste un électron libre par atome de carbone. Ces électrons forment des liaisons π placées dans les orbitales p_z . Dans les polymères conjugués les deux types de liaison co-existent (figure I-2): des liaisons simples, de type σ , assurant la cohésion du squelette carboné de la même manière que dans les polymères saturés et des liaisons doubles, de type π , responsables de la rigidité des polymères et limitant leur solubilité.

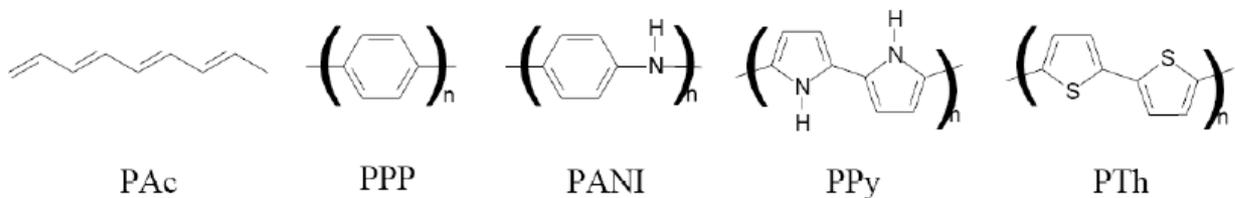


Figure I-2: Formule topologique de principaux polymères conducteurs électroniques possédant un système π conjugué

2. Modes de conduction dans les PCI

Du point de vue électronique, les matériaux sont classés en trois catégories: isolants, semi-conducteurs et conducteurs. Ce classement est basé sur la largeur du gap entre les bandes de valence (BV) et de conduction (BC) et de la position du niveau de Fermi (Fig.I-3).

En effet, la dynamique des électrons dans les matériaux amène à définir une structure de niveaux d'énergie regroupés en bandes d'énergie. Cette structure résulte de l'interaction de la fonction d'onde des électrons avec le potentiel du noyau.

La bande de valence correspond à une bande remplie d'électrons (saturée); les électrons qui remplissent cette bande participent aux liaisons entre les atomes ou sont liés à des noyaux atomiques. La bande d'énergie supérieure est appelée bande de conduction; elle correspond à des niveaux non saturés qui participent au phénomène de conduction électronique. L'écart énergétique entre les bandes de valence et de conduction est appelé bande interdite ou gap E_g car il n'existe pas de niveau énergétique dans cette bande.

La largeur du gap d'un matériau définit ces propriétés électriques. Dans un isolant, le gap est large (de l'ordre de 10eV): il y a donc peu de chance d'exciter un électron de la bande de valence pour qu'il passe dans la bande de conduction, par contre, dans un métal, la largeur du gap est faible et le niveau de Fermi est contenu dans la bande de conduction; il y a donc toujours des électrons susceptibles de conduire le courant. Les semi-conducteurs constituent un état intermédiaire caractérisé par un faible gap (de l'ordre de 1 à 2 eV). Dans ce cas, une excitation thermique suffit à faire passer des électrons dans la bande de conduction: le matériau devient ainsi conducteur (Figure I-3).

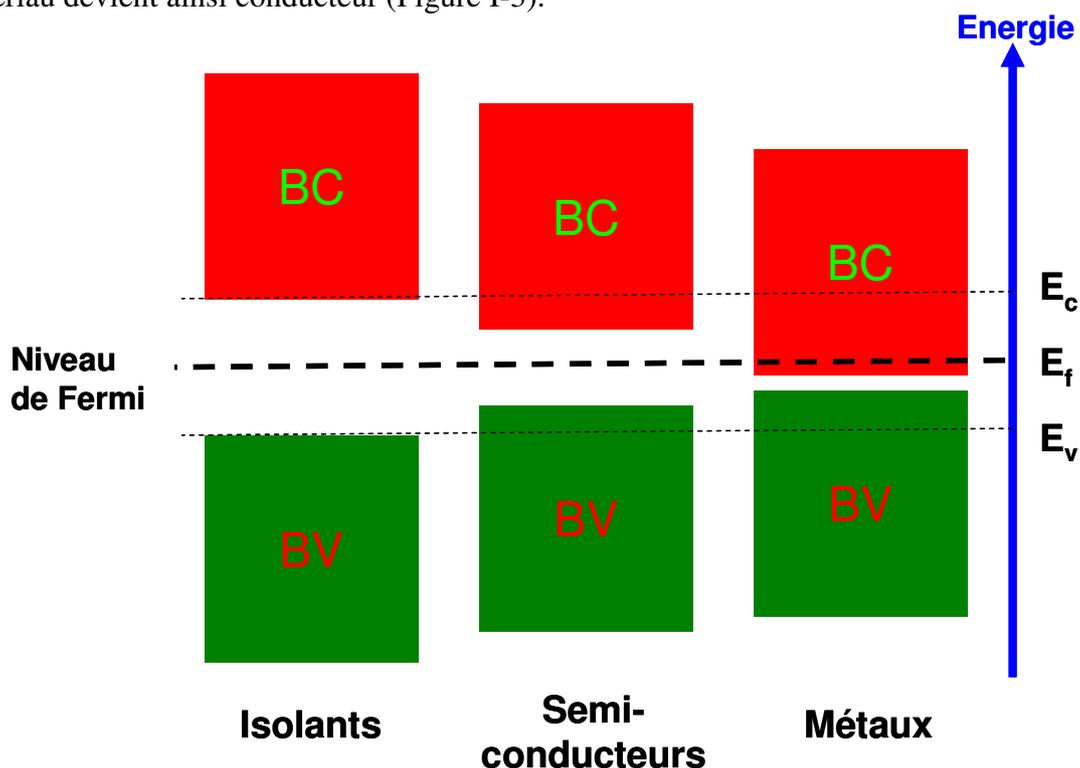


Figure I-3 : Les structures de bandes pour les trois catégories de matériaux

Dans le cas des polymères conducteurs, on peut encore définir une structure de bande comme dans les conducteurs classiques, mais les porteurs de charge dans ce cas sont des polarons/bipolarons, donc plus complexes qu'un simple électron. On retrouvera des niveaux électroniques liés aux noyaux atomiques, quant aux polarons ou bipolarons, ils vont avoir des

fonctions d'ondes qui s'étendent dans l'espace aux sites voisins (intra ou intermoléculaires). L'environnement variable conduira à des états d'énergie différents, partiellement localisés et assimilables à une bande de conduction.

Afin de mieux comprendre les particularités du mécanisme de transport, différents modèles ont été proposés :

- Le modèle « Charging Energy Limited Tunneling » (CELT) [10]: certains polymères conducteurs peuvent être comparés à des métaux granulaires constitués de particules métalliques dispersées dans un diélectrique. Ce modèle permet de décrire la conductivité de ce genre de système.
- Le modèle de Mott (appelé aussi « Variable Range Hopping ») [11]: ce modèle décrit le mécanisme de conduction électrique que l'on observe dans les matériaux non cristallins appelés selon les situations, systèmes désordonnés, ou systèmes amorphes. Ce mécanisme (saut de charges à distance variable) domine la conduction électrique à basse température dans les matériaux désordonnés, pour lesquels les états d'énergie sont généralement localisés près du niveau de Fermi
- Le modèle quasi-unidimensionnel [12]: le matériau est constitué par l'assemblage en parallèle des chaînes de polymères où la conduction ne peut se faire que dans une seule direction. De ce fait, la conductivité macroscopique totale dépend des processus de sauts inter-chaîne.

3. Dopage des PCI

Pour rendre un polymère conjugué conducteur, il est nécessaire d'effectuer un dopage. Ce dopage se fait en général par réaction d'oxydation (type p) ou de réduction (type n). Il est également possible de doper les PCI par voie électrochimique. Ce terme « dopage » est emprunté à la physique des semi-conducteurs, bien que le dopage des polymères conducteurs intrinsèques présente une nature chimique totalement différente. Le dopage permet d'accentuer très fortement la délocalisation des charges électroniques, la structure électronique ainsi constituée permet le déplacement par sauts des charges le long de la chaîne carbonée et le polymère devient conducteur.

La conductivité de PCI dopés dépend de la longueur de conjugaison, du type de dopage et du taux de dopage. La conductivité de certaine PCI peut donc être comparable à celle des métaux (figure I-4).

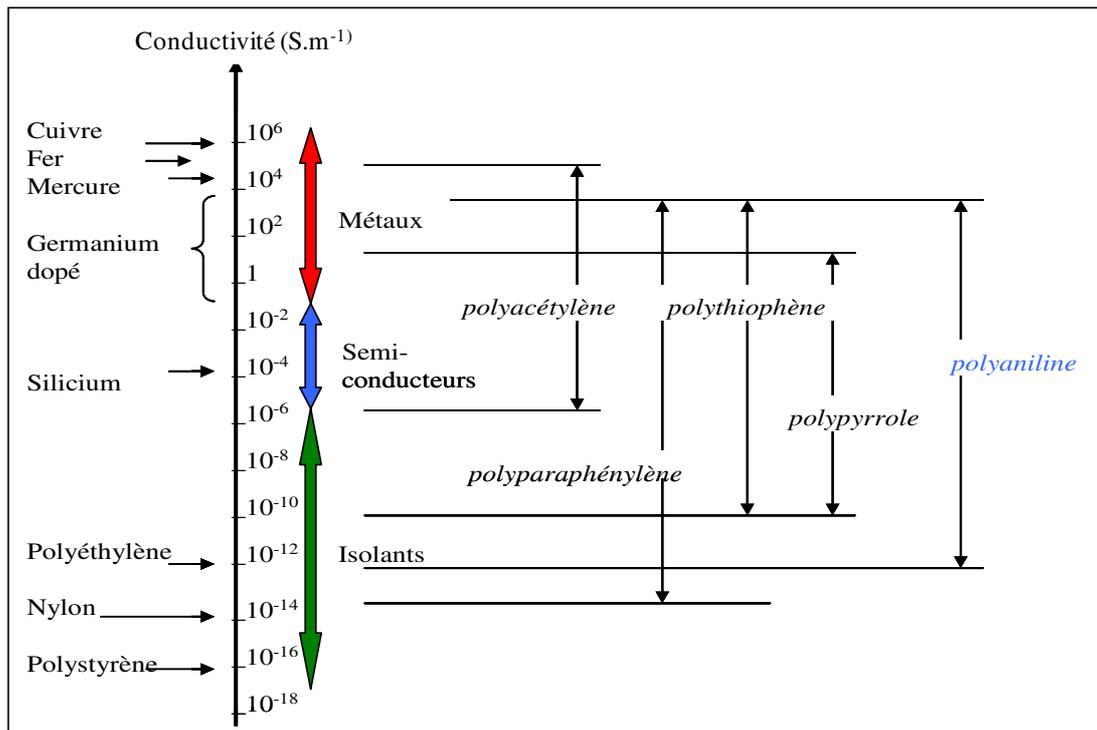
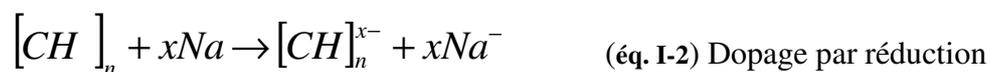
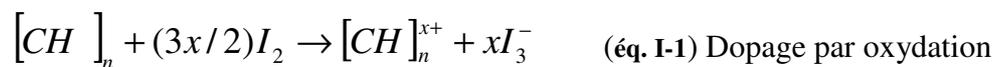


Figure I-4 : Comparaison des conductivités de divers PCI avec celles de matériaux « classiques »

Parmi tous les PCI, la conductivité maximale rapportée à ce jour est de l'ordre de 10^7 S.m^{-1} ce qui est comparable à celle du cuivre ($5.7 \times 10^7 \text{ S/m}$). Ce record a été atteint avec du Polyacétylène (PAC) par N.Theophilou *et al.* en 1987 [13], puis par Jun Tsukamoto *et al.* en 1990 [14]. Malgré sa forte conductivité, le PAC n'est pas un bon candidat pour concurrencer les métaux, car il est très instable à l'air.

Un exemple du dopage par une réaction d'oxydo-réduction du trans-polyacétylène est présenté par les équations suivantes :



Les dopants, oxydants ou réducteurs chimiques, peuvent être des petits ions, par exemple: I_3^- ou Na^+ , ou aussi des plus grandes espèces polymériques, comme les « poly électrolytes » qui contiennent des groupes sulfonate.

Lors du dopage, le dopant (contre ion de l'électrolyte) vient se greffer le long de la chaîne en provoquant une déformation de celle-ci. L'ionisation de la chaîne se traduit par une variation de sa géométrie ce qui rapproche sa structure de la configuration de conduction.

L'ionisation et sa déformation associée localisée dans le réseau forment ce que l'on appelle un polaron localisé sur plusieurs monomères de la chaîne. La conductivité du polymère est directement liée au nombre de polarons qui augmente simultanément avec le dopage. A partir de forts dopages, les polarons interagissent entre-eux pour former des bipolarons, c'est à dire une paire de polarons.

4. Les porteurs de charges dans les PCI

Dans les PCI, d'après Rannou et al. [15], le dopage introduit une charge qui provoque une déformation locale de la chaîne et crée un état localisé dans la bande interdite, qu'on appelle les défauts chargés localisés. Ceux-ci peuvent être classés en trois catégories: les polarons, les bipolarons et les solitons.

Le soliton est caractéristique des systèmes dégénérés comme le polyacétylène. Il se présente comme un défaut séparant deux parties de la chaîne (figure I-5). En fonction du spin, on distingue entre deux types de solitons: un soliton chargé dont le spin est nul, et un soliton neutre dont le spin est de $\frac{1}{2}$. Pour un taux de dopage important, les solitons peuvent former une bande de solitons qui assure le transport électronique.

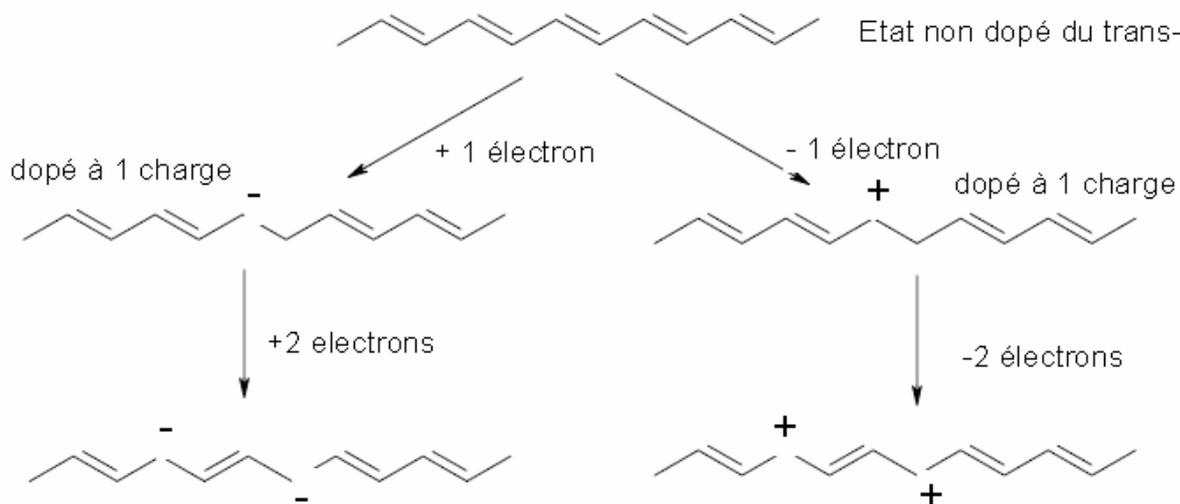


Figure I-5: Mécanisme de dopage avec des solitons pour le trans-polyacétylène

Le polaron possède un spin $s=1/2$, c'est une charge pouvant être positive ou négative dans la chaîne polymère délocalisée. Son existence peut être mise en évidence par des expériences de résonance paramagnétique électronique (RPE) [16] et par des mesures optiques [17,18]. Le

transport électronique dans le matériau est dû au déplacement des polarons qui peut se faire selon trois types de sauts (figure I-6):

- Saut intra-chaines: des sauts le long de la chaîne polymères
- Saut inter-chaines: des sauts entre les chaînes
- Saut inter-fibres: des sauts entre les fibres

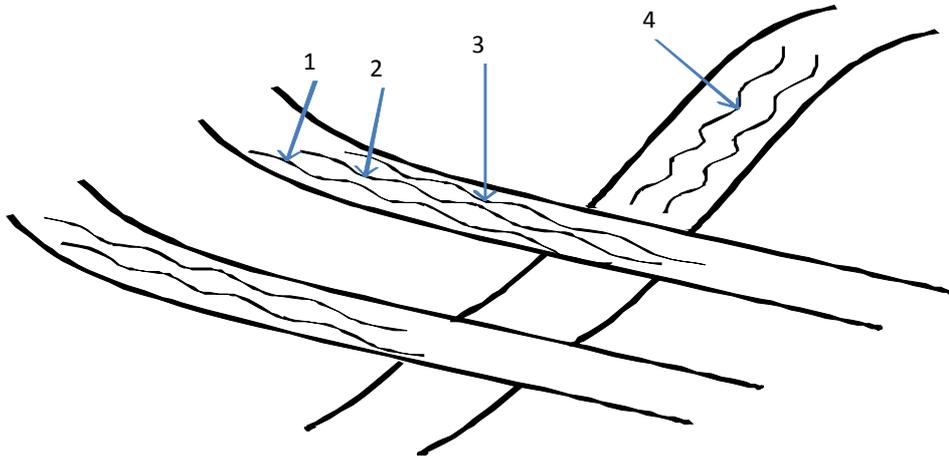


Figure I-6: illustration des sauts intra-chaînes (1-1), des sauts inter-chaînes (2-3) et inter-fibres (3-4) dans les PCI

Le bipolaron résulte de l'introduction d'une deuxième charge dans la chaîne et que cette charge n'aboutit pas à la création d'un deuxième polaron. Il possède donc une charge double et un spin nul. Le bilan énergétique est favorable à la création de bipolarons plutôt qu'à la formation de deux polarons.

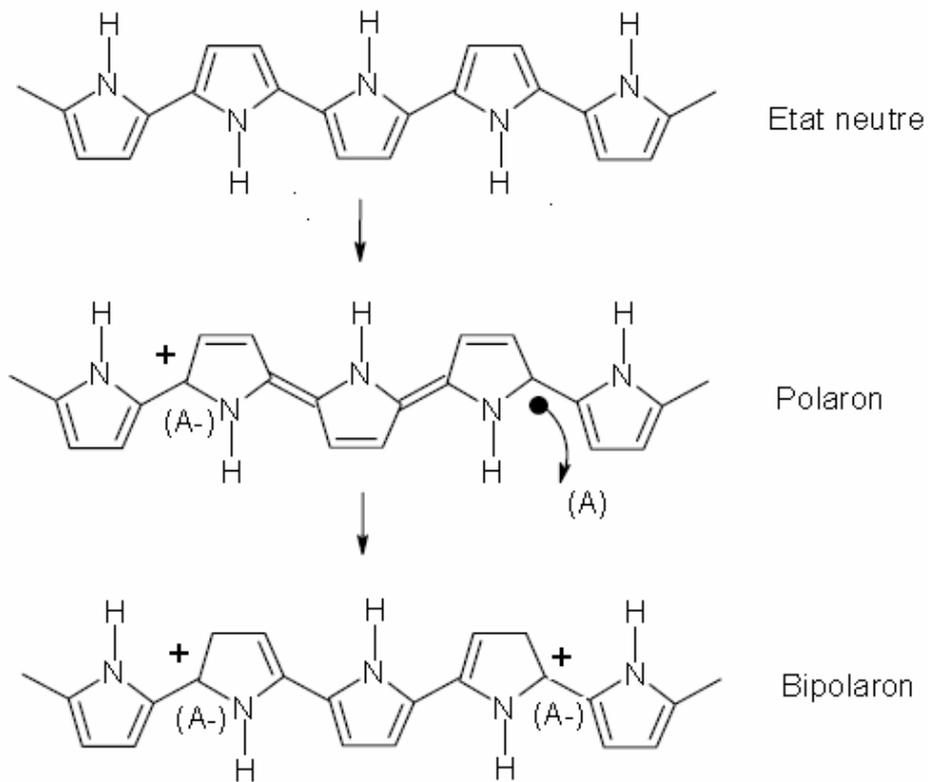


Figure I-7: Polaron et Bipolaron dans le polypyrrole.

La structure de bande d'un PCI est présentée par la figure I-8:

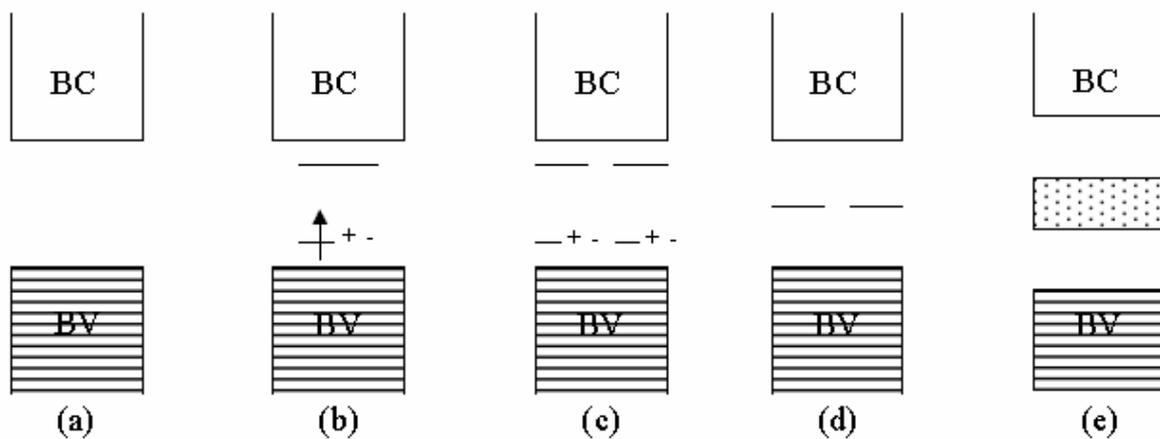


Figure I-8: Evolution de la structure de bandes d'un PCI: (a) polymère neutre ; (b) polaron avec 1 charge positive; (c) bipolaron avec deux charges positives; (d) solitons; (e) bande de solitons.

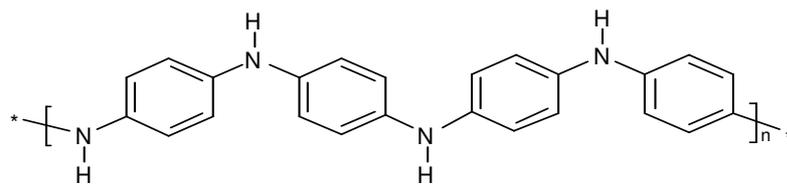
5. La Polyaniline

a. Structure de la Polyaniline

La Polyaniline est un polymère conducteur intrinsèque (PCI) qui est aussi connue sous le nom de « noir d'aniline ». Elle est obtenue par oxydation de l'aniline. Selon le degré d'oxydation de la polyaniline, on peut obtenir trois composés (Figures I-9 et I-10):

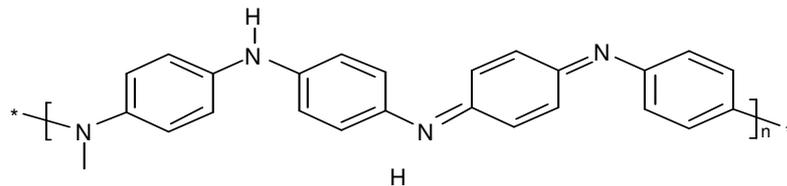
- la leucoéméraldine : forme totalement réduite
- l'éméraldine : forme partiellement oxydée
- la pernigraniline : forme totalement oxydée

Lorsque le matériau n'est pas dopé, il est décrit par le terme base (par exemple éméraldine base). Après dopage, on obtient des sels d'éméraldine ou simplement de la polyaniline dopée. Toutes ces dénominations proviennent de la structure même de la polyaniline, qui autorise plusieurs états réduits ou oxydés qui influent sur les performances et la conductivité.



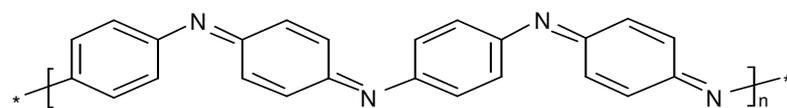
Leuco éméraldine Base : forme totalement réduite

PANI - LEB



Eméraldine Base : forme partiellement oxydée

PANI - EB



Pernigraniline Base : forme totalement oxydée

PANI - PNGB

Figure I-9 : Structures chimiques des différentes formes de la polyaniline

L'éméraldine base (polyaniline non dopée) est la déclinaison chimique à partir de laquelle on obtient les meilleurs résultats en terme de conductivité et de stabilité après dopage.

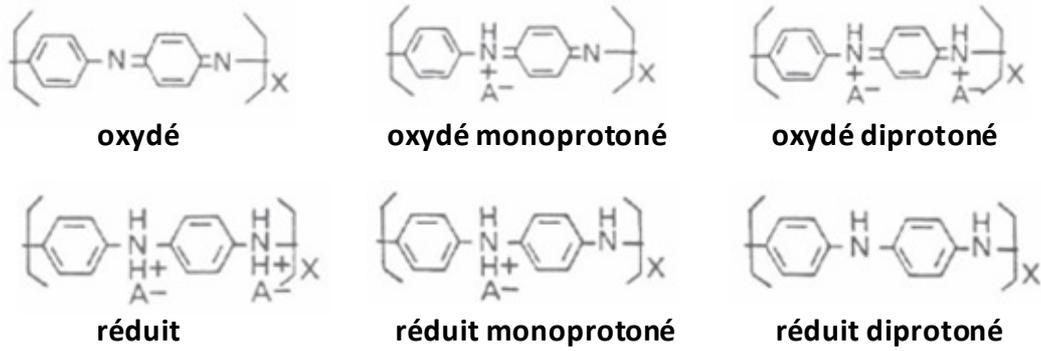


Figure I-10: Les différentes configurations des motifs de la polyaniline

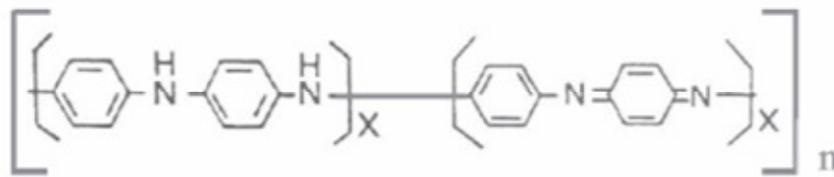


Figure I-11: La Polyaniline base

La Polyaniline est constituée d'une succession de cycles aromatiques de type benzénique ponté par un hétéroatome d'azote.

L'émeraldine base (PAni-EB) est la forme la plus stable de la Polyaniline sous conditions ambiantes. Elle possède autant de groupements benzène diamine que de groupements quinone di-imine (Figure I-11).

b. Dopage de la Polyaniline

Le dopage de la Polyaniline émeraldine base peut s'effectuer selon une réaction d'oxydation (Figure I-12). Ce dopage est accompagné d'une modification du nombre d'électrons π , et la conductivité maximale obtenue est de l'ordre de plusieurs centaines de Siemens par centimètre.

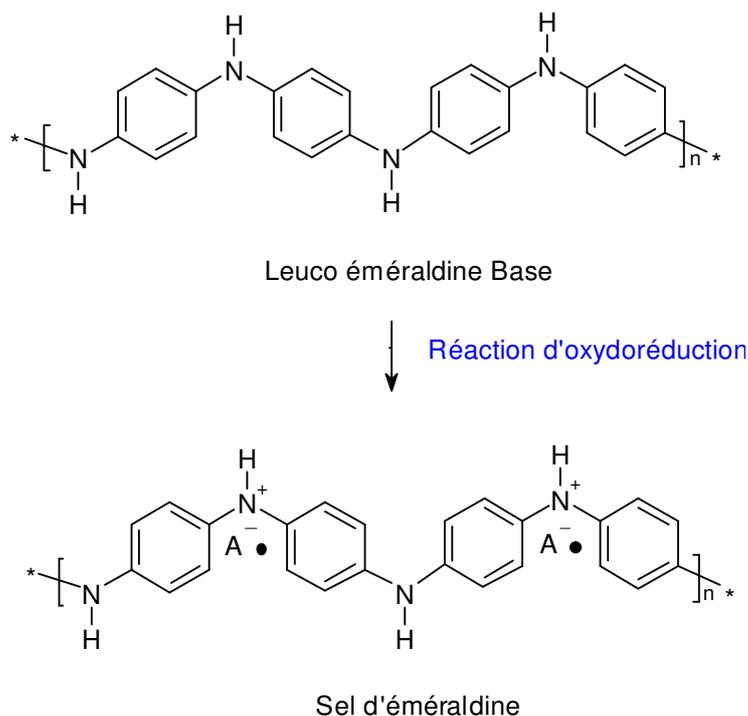


Figure I-12: Mécanisme de dopage de la leuco émeraude base par oxydation

La Polyaniline peut également être dopée par protonation (Figure I-13). Ce dopage ne change pas le nombre d'électron π , seul le nombre d'électrons des orbitales p impliqués dans la conjugaison diminue. Ce type de dopage est un processus acido-basique réversible qui permet de protoner les atomes d'azote et de rendre ainsi l'émeraude conductrice.

La protonation ne s'effectue que sur les sites imines ($-N=$) qui possèdent un pKa de 2,5. C'est pour cette raison que la conductivité maximale correspond à un taux de dopage de 50% molaire. 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.

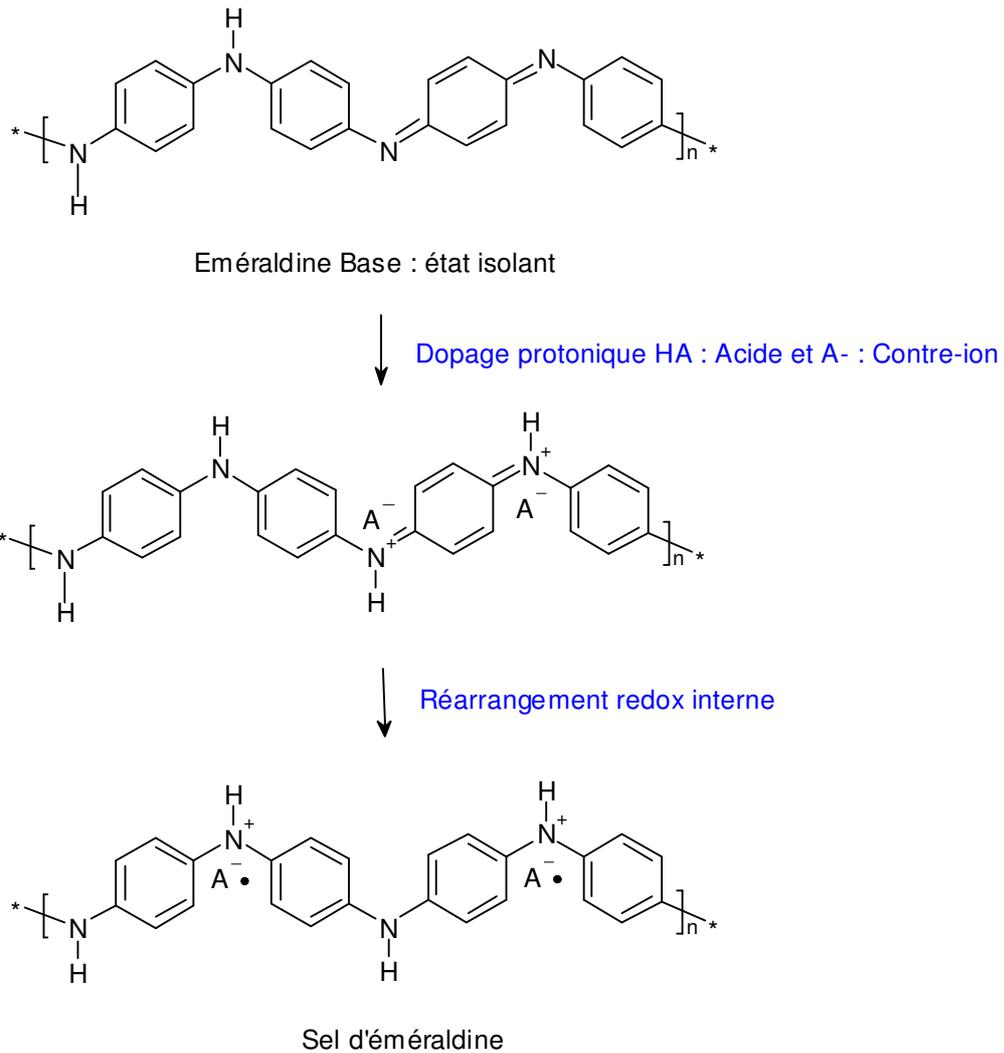


Figure I-13 : Dopage protonique de la polyaniline émeraldine base

Le dopage protonique de la Polyaniline est un processus facilement réalisable. Le choix du couple dopant/solvant est très important en vue de l'application envisagée. Pour des applications qui nécessitent une très grande conductivité, le couple CSA/m-Crésol est utilisé pour transformer la PANi. Il permet d'obtenir des conductivités de l'ordre de 10^4 S/m [19,20]. Le m-crésol est un produit toxique et présente un risque pour les utilisateurs, aussi son utilisation est fortement déconseillée. Le couple NMP/HCL (N-Méthyl-2-pyrrolidone/acide chlorhydrique) permet d'obtenir des conductivités moins élevées, de l'ordre de 100 S.m^{-1} [21,22], mais le matériau résultant est très instable à la chaleur.

Dans la littérature, d'autres couples dopant/solvant sont utilisés pour différentes applications : DCAA/DBSA (acide dichloroacétique/acide dodécyl benzène sulfonique) [20], DCAA/CSA (acide dichloroacétique/acide camphre sulfonique) [23].

Dans la suite de ce travail, nous avons choisi le DCAA/CSA comme couple solvant/dopant pour la PANi. L'utilisation de ce couple permet d'avoir des niveaux de conductivité élevée qui

peuvent atteindre 10^4 S/m ainsi qu'un seuil de percolation très faible (<0.2%) lors de la réalisation de composites.

Le choix de ce couple est également justifié par la solubilité de la PANi dans le DCAA (de 2 à 6%), et la non toxicité de ce solvant.

III. Les composites conducteurs et théorie de percolation

1. Percolation

La Polyaniline dans son état pur ne présente pas de bonnes propriétés mécaniques. Pour pallier ce problème, elle est mélangée avec des matrices thermoplastiques ayant de bonnes propriétés mécaniques pour créer un composite conducteur. Dans ce cas, le composite résultant combine les propriétés électriques de la PANi et les propriétés mécaniques de la matrice. La fraction massique de la PANi dans la matrice a une influence directe sur le comportement électrique du composite; plus la proportion de la PANi est grande, plus la conductivité augmente mais au détriment des propriétés mécaniques. Il convient alors de limiter cette dégradation en choisissant les combinaisons de solvant/dopant et matrice adéquates tout en introduisant le moins possible de PANi. La notion de composite conducteur est liée à un phénomène physique que l'on appelle percolation.

Lorsque l'on mélange un composé conducteur avec une matrice isolante, on observe à un moment donné une augmentation très rapide de la conductivité puis une saturation avec l'augmentation de la proportion du composé conducteur. Ce point est noté comme étant le seuil de percolation (figure I-14).

Le seuil de percolation est défini mathématiquement comme le point d'inflexion de la courbe représentant la conductivité en fonction du taux du composé conducteur. Il a été introduit par les mathématiciens Broadbent et Hammerslay [24] pour étudier le problème du passage d'un fluide dans un filtre poreux. La percolation a été également appliquée pour étudier plusieurs phénomènes physiques comme : les transitions de phases thermiques, les effets quantiques, ou encore la conduction électrique (conductivité statique) pour une structure composite [25].

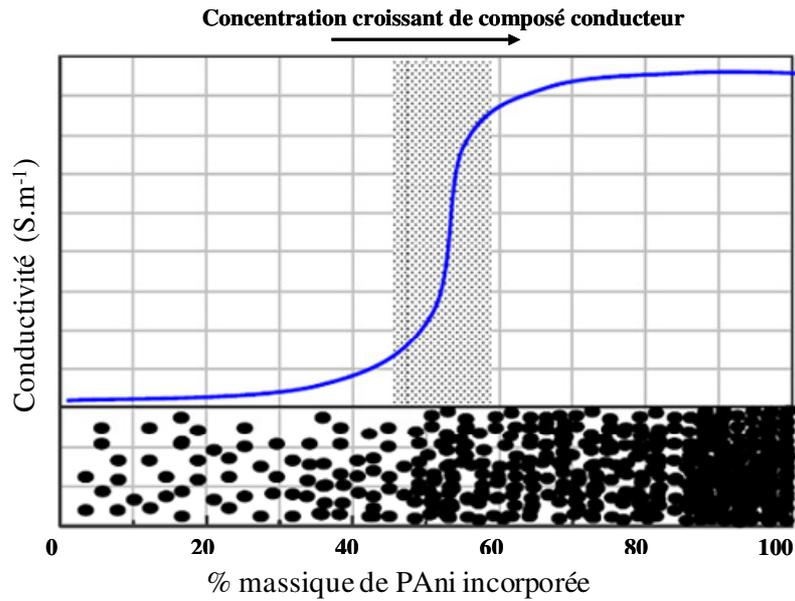


Figure I-14-a: Courbe type de percolation

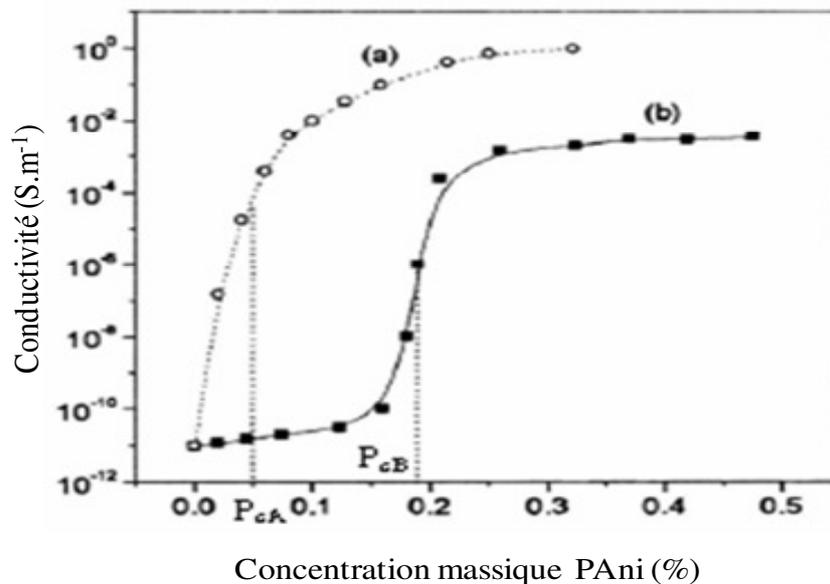


Figure I-14-b: Courbes de percolation : (a) matériau avec une percolation continue (PAni/Polyamide-11) , (b) avec une percolation dite « standard » (Noirs de carbone/Polyéthylène téréphtalate)[26].

De manière générale, la valeur du seuil de percolation peut varier en fonction du type d'élément ajouté, de la forme de cet élément et plus particulièrement de son rapport longueur / largeur. Par exemple, pour un même élément apporté, on peut trouver des seuils de percolation plus faibles pour des fibres conductrices longues et fines que pour des sphères conductrices.

On peut, à partir du seuil de percolation calculer la conductivité d'un mélange en utilisant la relation :

$$\sigma(c) = \sigma_0 (c - c_p)^t \quad (\text{éq. I-3})$$

Avec : c ; pourcentage de particules conductrices dispersées dans une matrice isolante.

σ_0 : conductivité (S.m^{-1}) des inclusions conductrices.

t : exposant critique : donne une idée sur la vitesse de l'augmentation de la conductivité autour du seuil de percolation.

c_p : seuil de percolation : indique le minimum de quantité de charges pour créer un chemin continu de conduction.

Les travaux précédents au département Chimie-Environnement [27] ont montré que les composites de PANi/PU, présentent un très faible seuil de percolation. Le rapport massique est inférieur à 0.2% et la valeur maximale de la conductivité est de l'ordre de 10^4 S/m (Figure I-15).

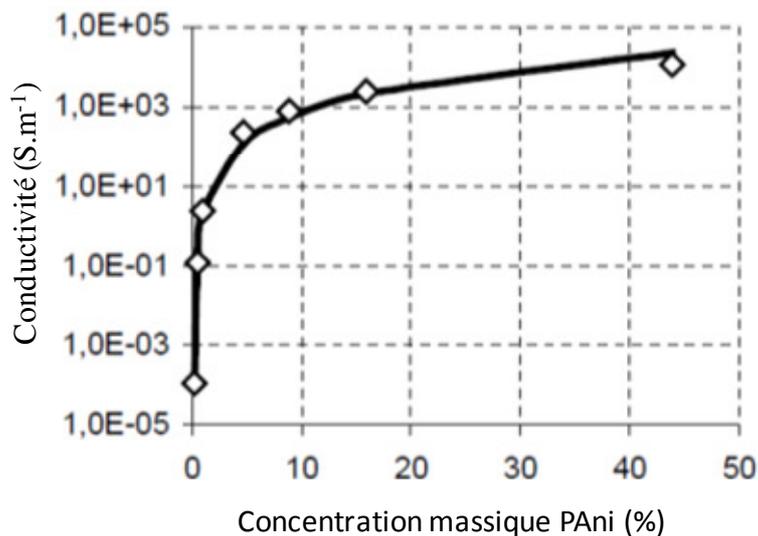


Figure I-15 : Conductivité en fonction de la concentration massique de PANi [27]

L'objectif visé pour la fabrication de composites conducteurs est de trouver un compromis entre les propriétés mécaniques (celle de la matrice hôte) et les propriétés électriques. Un système possédant un seuil de percolation faible permet d'utiliser une faible dose d'éléments conducteurs pour atteindre cet objectif.

2. Nanocomposites magnétiques

L'introduction de propriétés magnétiques dans les polymères conducteurs est importante pour avoir davantage de champs d'applications.

L'intégration, via des méthodes chimiques, de particules magnétiques (carbone induit de cobalt, alliage de fer-nickel, oxyde de fer...) dans le polymère donne une nouvelle classe de

matériaux avec une conductivité réglable et une valeur de la perméabilité magnétique assez grande. Ces nouveaux polymères sont très utiles pour réaliser des matériaux capables d'atténuer les champs électrique et magnétique. En effet, les travaux précédents du département Chimie-Environnement, ainsi que d'autre travaux ont montré qu'en champ proche les composites non magnétiques sont transparents aux champs magnétiques [27, 28, 29, 30].

Bidan et al. [31] ont fait état d'une méthode de synthèse électrochimique pour préparer un composite de polypyrrole présentant des propriétés magnétiques avec une assez bonne conductivité. Liu et al. [32] ont également établi une méthode de synthèse du Fe_3O_4 -poly pyrrole.

Récemment, la polyaniline a suscité beaucoup d'intérêt, pour réaliser des composites avec des propriétés magnétiques, en raison de ses propriétés uniques: stabilité à l'air et solubilité dans divers solvants et changement de ses propriétés physiques à l'état protoné. Les composites à base de PANi peuvent présentés des propriétés magnétiques lorsqu'ils sont mélangés avec des particules magnétiques comme le F_2O_3 [33].

IV. Elaboration des nanocomposites

Les nanocomposites magnétiques attirent de plus en plus l'attention en raison de leurs propriétés uniques et des différentes applications qu'ils permettent: blindages électromagnétiques, capteurs magnétiques et matériaux d'absorption micro-ondes.

Un nanocomposite peut être défini comme un matériau solide multiphasés où l'une des phases a une, deux ou trois dimensions inférieures à 100 nm. Dans notre cas, un nanocomposite magnétique est un polymère dans lequel on ajoute des nanoparticules de nature ferromagnétique pour lui donner des propriétés magnétiques.

Ces matériaux combinent à la fois les propriétés électriques des polymères conducteurs, les propriétés mécaniques de la matrice et les propriétés magnétiques dues à l'ajout des inclusions magnétiques.

La préparation et la caractérisation de nanocomposites magnétiques à base de polyaniline ont été intensivement étudiées.

O. Yavuz et al. [34] ont synthétisé la polyaniline en présence des ferrites MnZn et NiMnZn d'une taille de 5,9 μm . La caractérisation magnétique de ces nanocomposites a révélé une valeur d'aimantation à la température ambiante de l'ordre de 64,2 emu/g, avec un mélange de 4 grammes de poudre de ferrite et 200 ml d'aniline en solution.

Par définition, l'aimantation est la densité des moments magnétiques dans un matériau, elle est reliée au champ magnétique total et au champ d'excitation magnétique par les relations suivantes :

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (\text{éq. I-4})$$

μ_0 étant la perméabilité magnétique du vide et \vec{M} l'aimantation du milieu.

L'aimantation \vec{M} est proportionnelle à l'excitation magnétique ; on définit alors la susceptibilité magnétique χ par:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (\text{éq. I-5})$$

alors :

$$\vec{B} = \mu_0 (1 + \chi) \vec{H} \quad (\text{éq. I-6})$$

avec $\mu_r = 1 + \chi$: perméabilité magnétique relative du milieu

Poddar P. et al. [35], ont travaillé sur des nanoparticules de fer d'une taille approximative de 20 nm dans une matrice de poly-méthyle, ils ont étudié le comportement magnétique du composite en fonction de la concentration en nanoparticules de fer. Il a été observé que

l'aimantation varie avec la concentration en nanoparticules dans la matrice, et que 10% de Fe correspond à une aimantation de 11,5 emu / g.

La Polyaniline (PAni) est l'un des polymères conducteurs les plus couramment utilisés comme matrice pour réaliser des composites magnétiques. R. Sharma et al. [36] ont vérifié que lorsque des nanoparticules de fer d'une taille de 10-20 nm sont utilisées, les propriétés magnétiques des composites dépendent de la taille des particules d'oxyde et de la concentration en polyaniline. Ils ont obtenu une valeur maximale de l'aimantation de 53,37emu/g pour une composition en poids : Fe₂O₃/ PAni (10/1) à la température ambiante.

Z. Zhang et al. [37] ont utilisé des nanocomposites magnétiques à base de PAni et des nanoparticules d'oxyde de fer γ -Fe₂O₃ et Fe₃O₄ sous forme de sphères et de nano-aiguilles, avec une taille de 10 nm pour les particules sphériques, des longueurs comprises entre 500 à 600 nm et des diamètres entre 30-60 nm pour les particules sous forme de nano-aiguilles. Ils ont étudié les variations de la conductivité et de l'aimantation en fonction de la taille et la concentration des nanoparticules dans le matériau composite. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque le rapport de masse γ - Fe₂O₃/aniline est inférieure à 1/4. La dispersion de la phase magnétique a été réalisée par mélange d'une solution d'aniline avec des nanoparticules d'oxyde de fer traitées avec l'H₃PO₄. Il a été remarqué que la conductivité électrique des nanocomposites diminue quand la quantité de ferrite augmente. Ils ont obtenu des valeurs de conductivité d'environ 4×10^{-1} S / cm, avec une aimantation d'environ 6 emu / g pour 26,8% de Fe₃O₄. Les composés contenant les nanoparticules γ -Fe₂O₃ sous forme de nano-aiguilles ont donné une valeur d'aimantation d'environ 16 emu / g pour 33,3% en poids de Fe₂O₃.

1. Sélection du matériau

a. Polyaniline/poly Uréthane (PAni/PU)

La polyaniline a été sélectionnée, car c'est un polymère qui peut avoir de fortes conductivités et de fortes constantes diélectriques et aussi parce que ses paramètres intrinsèques peuvent être modulés très finement par des processus chimiques.

En effet, les propriétés physiques de ce polymère peuvent être facilement réglées en contrôlant les conditions de transformation (concentration des réactifs, la température de polymérisation, ...). En outre, les produits constitués de composés de Polyaniline peuvent être éliminés sans risques environnementaux.

La Polyaniline est mélangée avec le polyuréthane pour améliorer les caractéristiques mécaniques. De cette manière, le matériau résultant combine les propriétés électroniques de la Polyaniline et les propriétés mécaniques du polyuréthane.

Une série de résultats positifs de blindage électromagnétique a été rapportée avec des polymères conducteurs intrinsèques comme le poly acétylène (PA), le poly-p-phénylène-benzobisthiazole (PBT), le poly thiophène (PTH), le poly (p-phénylène-vinylene) (PPV), le polypyrrole (ppy) [38,39], mais toutes ces séries demandent un niveau de dopage élevé, et ne sont pas faciles à transformer.

b. La phase magnétique: CCO

Le carbone enduit de cobalt (CCO) est un matériau composé de grains de carbone d'une taille inférieure à 25nm enrobés d'une fine couche de cobalt, d'une couleur noire, il ne réagit pas au contact de l'air et il possède de remarquables propriétés magnétiques.

Le CCO a été choisi comme phase magnétique en raison de sa nature ferromagnétique, sa haute perméabilité magnétique ($\mu_r=250$), sa conductivité élevée ($\sigma =17,2 \cdot 10^4\text{S/cm}$) et la possibilité de le fabriquer sous forme de poudre de nanoparticules.

2. Synthèse des nanocomposites

L'élaboration des nanocomposites est réalisée en deux étapes : la première consiste au dopage de la PANi émeraude base (PANiEB) par l'acide Camphre sulfonique (CSA). Le rapport molaire entre la PANiEB et le CSA est appelé taux de dopage, il définit le taux de protonation de la PANi et permet ainsi de fixer la valeur de la conductivité.

La deuxième étape consiste à la formation d'un composite par l'ajout d'une matrice thermoplastique à la PANi dopée dans le même solvant (acide dichloroacétique DCAA), ce qui améliore les propriétés filmogènes du matériau.

Il est donc facile de réaliser des composites par co-dissolution avec un contrôle précis de la fraction massique de PANi dans le mélange.

Dans le cadre de ce travail, deux types de matériaux ont été réalisés pour les applications envisagées. Le premier est un composite à base de la PANi dopée CSA et dispersée dans une matrice. Ce composite est destiné à la réalisation d'un capteur électronique d'ammoniac.

Le deuxième matériau est un composite hybride à base de PANi dopée CSA et dispersée dans une matrice de PU, avec des nanoparticules magnétiques (carbone enduit de Cobalt).

a. Dopage de la PANi par CSA dans le DCAA

- Calcul des masses

La PANiEB est protonée par l'acide camphre sulfonique (CSA) avec un rapport molaire noté n , défini par l'équation (I-7) en utilisant le DCAA comme solvant.

Pour que la protonation s'effectue sur chaque site de la chaîne de PANi le rapport molaire n doit être égal à 0.5.

Calcul de la masse de l'acide (m_{CSA})

Le calcul des masses se fait de la façon suivante :

Pour un taux de dopage de 0.5 :

$$[\text{Molécule de dopant}] / [\text{Monomère aniline}] = 0,5 \quad (\text{éq. I-7})$$

$$\frac{m_{CSA}}{M_{CSA}} \cdot \frac{M_{PANi}}{m_{PANi}} = 0.5 \quad (\text{éq. I-8})$$

m_{CSA} : masse de CSA

m_{PANi} : masse de la PANiEB

M_{CSA} : masse molaire de CSA : 232,3 g

M_{PANi} : masse molaire de la PANiEB : 362,46 g

La masse de CSA est calculée:

$$m_{CSA} = 0.32 \cdot m_{PANi}$$

Pour 1g de PANi, nous avons besoin de 0.32g de CSA pour réaliser un dopage à 50%

Calcul de la masse du solvant (m_{DCAA}) :

D'après Y. Cao [20], la solubilisation de PANi-(CSA)_{0.5} dans l'acide DCAA est de 2 à 6%.

Dans notre cas, la masse de l'acide a été calculée de telle façon à avoir la concentration du composite PANi-(CSA)_{0.5} dans l'acide DCAA de 4%. Donc la masse de l'acide DCAA est calculée :

$$\frac{m_{PANi} + m_{CSA}}{m_{DCAA}} = 4\% \quad (\text{éq. I-9})$$

Par exemple : pour $m(PANi) = 1$ g, nous avons besoin d'une masse $m(DCAA) = 33$ g.

- **Procédure de dopage PANi-(CSA)/DCAA**

Les masses de PANi, CSA et DCAA sont calculées puis pesées précisément dans un flacon en verre par une micro balance électronique Mettler PE 1600. D'abord, l'acide CSA en poudre est solubilisé dans l'acide DCAA grâce une agitation magnétique pendant 10 minutes, puis la PANi est mise doucement dans la solution de CSA-DCAA toujours sous agitation magnétique. Le temps de dopage est au minimum de 3 jours, la protonation est effectuée dans des conditions de température (60°C) et sous agitation mécanique.

Initialement la PANi se présente sous la forme d'une poudre bleue, qui vire au vert en trois jours lors de la protonation avec le mélange DCAA-CSA. Cette couleur est caractéristique de l'état dopé, conducteur de la PANi.

A partir du 3^{ème} jour, il n'y a plus de changement au niveau de conductivité, donc nous pouvons dire que le temps de protonation totale est au minimum de 3 jours avec les conditions présentées ci-dessus.

La solution est ensuite passée dans un sonificateur 400W (figure I-16) pendant 10 minutes afin réduire la taille des colloïdes, et permettre d'accélérer le temps de protonation.

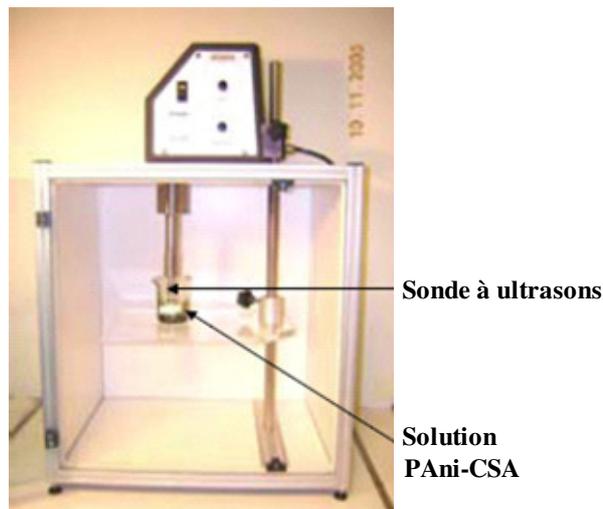


Figure I-16 : Sonificateur de 400W pour la dispersion de la PANi

b. Elaboration des composites PANi-PU et PANi-PU-CCO

- **Mise en solution de PU dans DCAA**

Le Polyuréthane (PU) est un thermoplastique qui a une bonne résistance à l'abrasion, une très bonne élasticité et flexibilité et une bonne résistance chimique. De plus, c'est un bon isolant thermique. Il est très utilisé dans l'industrie comme isolant thermique, éléments de tableaux

de bord, encapsulation de fils électriques... Il peut aussi être mélangé avec des polymères conducteurs pour l'application dans le domaine électronique, micro-ondes...

Le Polyuréthane est mis en solution dans de l'acide dichloroacétique (DCAA) sous agitation magnétique à la température ambiante jusqu'à obtention d'une « solution homogène à l'oeil ». Le temps de solubilisation est d'environ 3 heures à la température ambiante. Ce temps peut être réduit en augmentant la température.

- **Mise en solution des nanoparticules magnétiques CCO**

Les nanoparticules magnétiques (CCO) sont utilisées pour la conception d'un matériau hybride possédant des propriétés magnétiques et destiné à la fabrication d'une structure de blindage électromagnétique.

Les particules de CCO sont dispersées dans le DCAA en utilisant un bain à ultrason, qui permet de casser les liaisons magnétiques entre les particules et d'homogénéiser la solution. Le temps de dispersion est d'environ 15 minutes à température ambiante.

- **Elaboration des composites PAni-PU et PAni-PU-CCO**

La PAni-(CSA) et le PU sont indépendamment mis en solution dans le solvant DCAA.

Des mélanges de PAni-(CSA) dans le PU avec différentes concentrations ont été élaborés ce qui nous permet ensuite de déterminer le seuil de percolation à partir des mesures de la conductivité statique.

Ce composite, destiné à la fabrication d'un capteur d'ammoniac, est ensuite déposé sur un substrat en céramique avec deux métallisations en or, et séché dans un four à vide pendant 6 heures à 60°C. L'épaisseur moyenne finale du film est de l'ordre de 2µm. (Figure I-17)



Figure I-17 : Film PAni-PU déposé sur un substrat en céramique

Dans le cas du composite hybride, la solution contenant les particules de CCO est ajoutée au mélange PANi-(CSA)-PU. La solution résultante est ensuite homogénéisée à l'aide d'un bain à ultra son à température ambiante jusqu'à ce qu'on obtienne une solution « homogène à l'œil ».

Le composite est ensuite déposé dans une boîte de pétri en verre et séché sur une plaque à induction à 60°C pendant 48H minimum. Finalement des films de 210 μm à 640 μm d'épaisseur sont obtenus (Figure I-18).



Figure I-18: Film de PANi/PU déposé sur fibre de verre (à gauche), et sous forme de film (à droite)

Le schéma suivant illustre le processus complet de la synthèse des composites :

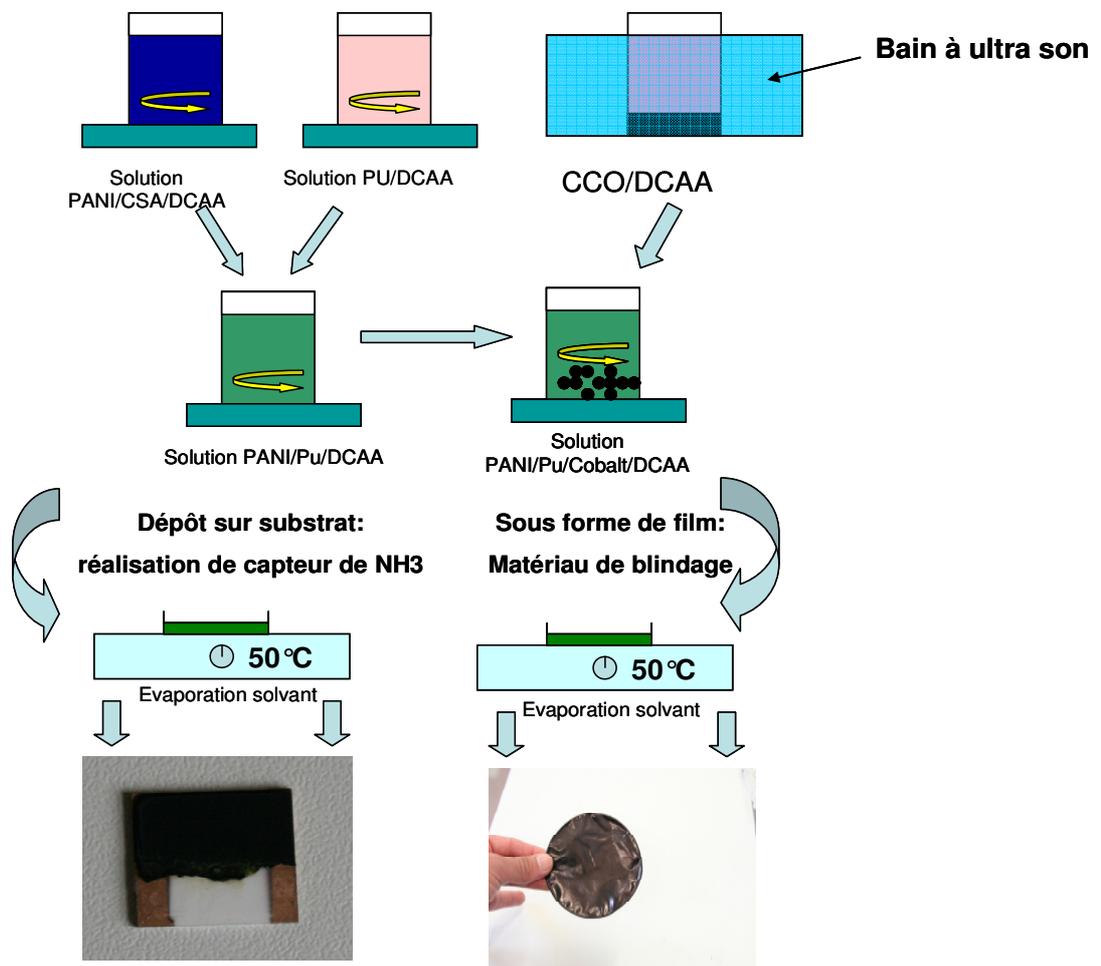


Figure I-19 : Illustration du processus d'élaboration des composites

V. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les caractéristiques physiques et chimiques des PCI et les avantages qu'ils offrent, sous forme de composite, pour différentes applications. Parmi les PCI, la Polyaniline a été choisie pour réaliser des matériaux composites possédant de bonnes propriétés électriques autant que mécaniques, destinés à la réalisation de capteurs d'ammoniac et à la protection électromagnétique.

Dans cette première partie, nous avons dressé un bilan des méthodes de transformation de la Polyaniline et de ses mélanges en composites conducteurs. Grâce à celui-ci, nous avons pu élaborer des mélanges conducteurs tout polymère présentant des seuils de percolation très bas et des caractéristiques mécaniques intéressantes en utilisant un solvant et un dopant qui offrent une très bonne compatibilité chimique avec la Polyaniline. Le très faible seuil de percolation observé est notamment dû au caractère continu de la percolation. Cela nous a permis d'utiliser une quantité moindre de Polyaniline en obtenant ainsi de bonnes propriétés mécaniques.

Nous avons montré également dans ce chapitre que le dopage protonique de la Polyaniline est efficace et donne des conductivités compatibles avec des applications dans le domaine de la CEM ou pour la détection d'ammoniac. Parmi les dopants/solvants, nous avons choisi l'acide camphre sulfonique comme l'acide dopant et l'acide dichloroacétique comme solvant. Le taux de dopage peut varier de 5 à 50% selon la valeur de conductivité désirée.

La méthode de préparation et de séchage mise en œuvre permet d'obtenir des composites conducteurs avec une épaisseur et une conductivité contrôlable.

Bibliographie chapitre 1

- [1] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, and A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene*, Phys. Rev. Lett. 39, 1098–1101 (1977)
- [2] A. J. Attias, *Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques*, technique de l'ingénieur Réf :E 1862, (2002)
- [3] J. Bhadra, D. Sarkar, *Field effect transistor fabricated from polyaniline-polyvinyl alcohol nanocomposit*, Indian J. Phys. 84 (6), 693-697 (2010)
- [4] T. Nakajima, T. Kawagoe, *Polyaniline : Structural analysis and application for battery*, Syn. Met. V. 28, Iss. 1-2, 629-638, (1989)
- [5] A. Mollahosseini, E. Noroozian, *Electrodeposition of a highly adherent and thermally stable polypyrrole coating on steel from aqueous polyphosphate solution* Syn. Metals V. 159, I. 13, 1247-1254, (2009)
- [6] Jianhua Xu, Yajie Yang, Junsheng Yu, Yadong Jiang, *Ordered conducting polymer multilayer films and its application for hole injection layers in organic light-emitting devices*, Applied Surface Science, V. 255, I. 7, 4329-4333, (2009)
- [7] G. Wang, S. Zhuo, W. Xing, *Graphene/polyaniline nanocomposite as counter electrode of dye-sensitized solar cell*, Materials Letters, V. 69, 27-29, (2012)
- [8] J-L. Wojkiewicz, S. Fauveaux, J-L. Miane, *Electromagnetic shielding properties of polyaniline composite*, Syn. Metals, V. 135–136, 127-128, (2003)
- [9] J.L. Wojkiewicz, V. N. Bliznyuk, S. Carquigny, N. El Kamchi, N. Redon, T. Lasri, A. A. Pud, S. Reynaud, *Nanostructured polyaniline-based composites for ppb range ammonia sensing*, Sens.and Actu. B, 160, 1394-1403, 2011
- [10] F. Zuo, M. Angelopoulos, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Transport studies of protonated emeraldine polymer: A granular polymeric metal system*, Phys. Rev. B 36, 3475–3478 (1987)
- [11] N.F. Mott, E.A. Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials*, Clarendon, Oxford, (1971).
- [12] Z. H. Wang, E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Transport and EPR studies of polyaniline: A quasi-one-dimensional conductor with three-dimensional "metallic" states*, Phys. Rev. B 45, 4190–4202 (1992)
- [13] H. Naarmann, N. Theophilou, *New process for the production of metal-like, stable polyacetylene* Synthetic Metals Volume 22, Issue 1, pp. 1-8, (1987)
- [14] Tsukamoto, A. Takahashi, K. Kawasaki, *Structure and Electrical Properties of Polyacetylene Yielding a Conductivity of 10⁵ S/cm* Jpn. J. Appl. Phys. 29 pp. 125-130 (1990)

- [15] P. Rannou, M. Nechtschein, J.P. Travers, D. Berner, A. Woher, and D. Djurado, *Ageing of PANi: chemical, structural and transport consequences*, Synthetic Metals 101 p.734-737 (1999)
- [16] J. Joo, E.J. Oh, G. Min, A.G. MacDiarmid, and A.J. Epstein, *Evolution of the conducting state of polyaniline from localized to mesoscopic metallic to intrinsic metallic regimes*, Synthetic Metals 69 p.251-254, (1995)
- [17] M.E. Nicho, M. Trejo, A. Garcia-Valenzuela, J.M. Saniger, J. Palacios, and H. Hu, *Polyaniline composite coatings interrogated by a nulling optical-transmittance bridge for sensing low concentrations of ammonia gas*, Sensors and Actuators B: Chemical 76 p.18-24 (2001)
- [18] Z. Jin, Y. Su, and Y. Duan, *Development of a polyaniline-based optical ammonia sensor*, Sensors and Actuators B: Chemical 72 p.75-79 (2001)
- [19] J. Joo, A.G. Macdiarmid, A.J. Epstein, *Control of Dielectric Response of Polyanilines: Applications to EMI Shielding ANTEC*, pp. 1672-1677, 1995.
- [20] Y. Cao, J. Qiu, P. Smith, *Effect of solvents and co-solvents on the processibility of polyaniline:I. solubility and conductivity studies*, Synth. Met., 69, 187-190, 1995
- [21] L. Martin, *Caractérisation électromagnétique d'alliage de polymers à base de Polyaniline dans les bandes 50MHz-18GHz et 30GHz-110GHz. Application à la conception de matériaux blindants pour les microondes*, Thèse Université de Bordeaux I, 1999
- [22] K.R. Cromack, M.E. Jozefowicz, J.M. Ginder, A.J. Epstein, R.P. McCall, G.Du, J.M. Leng, K. Kim, C. Li, Z.H. Wang, *Thermal Process for Orientation of Polyaniline Films*, Macromolecules 24, pp 4157-4161, 1991
- [23] R. S. Biscaro, N. N. Hoang, J.-L. Wojkiewicz, J. L. Miane, R. Faez, M. C. Rezende, *Electrical and Dielectric Properties of of Polyaniline - Polyurethane Blends at Microwave Frequencies*, 8th International Symposium Polymers for Advanced Technologies Budapest, Hungary, 13-16 September 2005
- [24] S.R. Broadbent, J.H. Hammerslay, *Percolation process*, Proc. Cambridge. Phil. Soc., 53, 1957
- [25] D. Stauffer, A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*, Taylor and Francis Ltd, London, 1994
- [26] Q. Zhang, H. Jin, X. Wang, X. Jing, *Morphology of conductive blend fibers of polyaniline and polyamide-11*, Synth. Met., 123, pp 481-485, 2001
- [27] N. N. Hoang, *Réalisation et caractérisation de structures composites Polyaniline-Polyuréthane dans le domaine microondes, modélisation et optimisation de blindage électromagnétique multicouche en utilisant un algorithme génétique*, Thèse Université de Bordeaux I, 2005

- [28] Can MX, Fan JH. *Synthesis and ferromagnetic properties of composites of a water-soluble polyaniline copolymer containing iron oxide*, *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 1998;36(15):2749-55
- [29] Silvia E. Jacobo et al. *Influence of the preparation procedure on the properties of polyaniline based magnetic composites*, *European polymer journal* 43 (2007) 1333-1346
- [30] Marchessault RH, Rioux P, Raymond L. *Magnetic cellulose fibres and paper: preparation, processing and properties*. *Polymer* 1992;33(19):4024-8
- [31] G. Bidan, O. Jarjayes, J.M. Fruchart and E. Hannecart, *New nanocomposites based on "tailor dressed" magnetic particles in a polypyrrole matrix*, *Adv Mater* 62 (1994), p. 152-155
- [32] J. Liu, M.X. Wan J, *Composites of polypyrrole with conducting and ferromagnetic behaviours*, *Polym Sci, Part A: Polym Chem* 38 (2000), p. 2734-2739
- [33] M.X. Wan, W.G. Li, *a composite of polyaniline with both conducting and ferromagnetic functions*, *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 35 (1997), p. 2129
- [34] Ö. Yavuz, M. K. Ram, M. Aldissi, P. Poddar and S. Hariharan. *Synthesis and the physical properties of MnZn ferrite and NiMnZn ferrite - polyaniline nanocomposite particles*, *Journal of Materials Chemistry*, 15, 810-817, 2005
- [35] P. Poddar, J.L. Wilson, H. Srikanth, S.A. Morrison and E.E. Carpenter, *Magnetic properties of conducting polymer doped with manganese-zinc ferrite nanoparticles* *Nanotechnology* 15 S570-S574., 2004
- [36] R. Sharma, S. Lamba and S. Annapoorni, *Composition dependent magnetic properties of iron oxide-polyaniline nanocluster*. *Journal of Applied Physics* 97, 014311, 2005.
- [37] Z. Zhang, M. Wan and Y. Wie, *Electromagnetic functionalized polyaniline nanostructures*, *Nanotechnology* 16, 2827 - 2832, 2005.
- [38] P.Poulichet, *Etude des capteurs magnétiques, notes de cours; école de l'innovation technologique de Paris*
- [39] A.L. Kukla, Y.M. Shirshov, and S.A. Piletsky, *Ammonia sensors based on sensitive polyaniline films*, *Sensors and Actuators B: Chemical* 37 (1996) p.135-140

Chapitre II :

**Application à la réalisation d'un capteur
électronique d'ammoniac**

Sommaire

I.	INTRODUCTION.....	50
II.	L'AMMONIAC: TOXICITE ET MOYENS DE DETECTION.....	53
1.	L'AMMONIAC	53
2.	LES CAPTEURS ELECTRONIQUES POUR LA DETECTION D'AMMONIAC	54
a.	<i>Généralités sur les capteurs électroniques chimiques de gaz</i>	<i>54</i>
b.	<i>Les capteurs d'ammoniac pour la protection des personnes</i>	<i>56</i>
c.	<i>Les capteurs d'ammoniac à base de Polyaniline.....</i>	<i>58</i>
III.	MONTAGE EXPERIMENTAL, CARACTERISATION ET RESULTATS	63
1.	DEMARCHE ET PROTOCOLE DE MESURE.....	63
a.	<i>Démarche poursuivie pour la synthèse des composites.....</i>	<i>63</i>
b.	<i>Protocole de mesure utilisé pour l'évaluation des performances des capteurs</i>	<i>64</i>
2.	LA CHAMBRE D'EXPOSITION.....	64
a.	<i>Description</i>	<i>64</i>
b.	<i>Calculs préliminaires</i>	<i>65</i>
3.	REALISATION ET EVALUATION DES PERFORMANCES DES CAPTEURS	67
a.	<i>Evaluation des performances des capteurs.....</i>	<i>67</i>
b.	<i>Fabrication des capteurs et description des essais</i>	<i>68</i>
4.	RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	71
a.	<i>Influence du taux de PANi.....</i>	<i>71</i>
b.	<i>Influence de la concentration en ammoniac</i>	<i>72</i>
c.	<i>Linéarité des capteurs</i>	<i>74</i>
d.	<i>Influence de la matrice.....</i>	<i>75</i>
e.	<i>Influence du taux de dopage.....</i>	<i>79</i>
f.	<i>Etude de la réversibilité.....</i>	<i>85</i>
g.	<i>Influence de la température et de l'humidité relative.....</i>	<i>87</i>
h.	<i>Sélectivité.....</i>	<i>90</i>
IV.	CONCLUSIONS.....	92
	BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE 2	94

I. Introduction

Les problèmes de pollution atmosphérique se posent depuis plusieurs années du fait du développement industriel dans de nombreux pays. Pour trouver des solutions à ces problèmes, des directives internationales ont été imposées concernant les seuils de concentration des polluants dans l'atmosphère. Pour respecter ces directives, il est donc nécessaire de réaliser des mesures de concentrations des espèces chimiques dans l'atmosphère en utilisant par exemple des capteurs.

Un capteur électronique est un élément sensible qui, soumis à une modification de son environnement physico-chimique, présente une caractéristique électrique en fonction de cette variation. Les capteurs, premiers éléments rencontrés dans une chaîne de mesure, permettent donc la transformation des grandeurs physiques ou chimiques en signaux électriques.

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

Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux capteurs chimiques et plus particulièrement aux capteurs de gaz. Ceux-ci peuvent être définis comme des éléments donnant une information représentative de la concentration d'un composant chimique dans un mélange gazeux dont les conditions de pression et de température sont connues.

Le gaz cible est l'ammoniac, qui est un produit toxique par inhalation, corrosif et dangereux pour l'environnement [1]. D'après l'Agence Européenne de l'Environnement (AEE) plus de 10 millions de tonnes d'ammoniac sont produites et utilisées dans l'Europe de l'ouest.

Son utilisation est donc réglementée par des normes internationales, européennes et françaises. Pour suivre ces réglementations et assurer la protection des personnes travaillant dans des secteurs faisant appel à l'ammoniac, les industriels ont l'obligation de s'équiper de capteurs pour prévenir des fuites éventuelles.

Le choix de la Polyaniline comme matériau de base pour la détection d'ammoniac est basé sur la modification réversible de ses états électroniques lors d'une réaction acide-base [2-7]. Ce matériau est particulièrement adapté à la réalisation de surfaces sensibles dont la résistance électrique sera modifiée en présence d'ammoniac. Cependant, la mise en œuvre de la Polyaniline sous sa forme pure n'est pas simple compte tenu de ses faibles caractéristiques mécaniques. Par conséquent, elle est utilisée sous forme de composite en la mélangeant avec des matrices polymères possédant de bonnes propriétés mécaniques.

L'objectif du travail de recherche est la conception d'un capteur tout polymère à base de Polyaniline doté d'une bonne sensibilité et capable de détecter des concentrations d'ammoniac de l'ordre du ppb. De plus, le développement du capteur doit répondre à un cahier des charges permettant le transfert vers une fabrication industrielle: un minimum d'étapes, une faible quantité de matière et un prix réduit.

Dans ce chapitre, différentes méthodes de transformation de la PANi sont utilisées pour déterminer celle qui permet de réaliser un composite capable de détecter de faibles concentrations d'ammoniac et qui répond le mieux au cahier des charges défini ci-dessus. Dans un premier temps, l'effet de la matrice sur les performances du capteur a été évalué en utilisant cinq polymères thermoplastiques: le Polyuréthane (PU), le Polychlorure de Vinyle (PVC), le Styrène Acrylonitrile (SAN), le Polyamide 6 (PA 6) et le Stapron (un mélange de Polyéthylène Téréphtalate (*PET*) et polycarbonate (PC)) avec différentes proportions. Cette étude a permis de déterminer la matrice qui présente la meilleure compatibilité avec la PANi, et qui offre de bonnes réponses avec une plus faible concentration détectable (PFCD) minimale.

Dans un deuxième temps, l'effet de la stœchiométrie entre la PANi et le dopant (acide Camphre Sulfonique (CSA)) sur le taux de réponse du capteur, a été évalué. Une étude en fonction du rapport molaire entre la PANi et le CSA (variation de 5% à 50%), a permis de déterminer la zone de sensibilité maximale du capteur.

La couche active du capteur est composée d'un composite à base de PANi dispersée dans une matrice thermoplastique. Le choix de la PANi comme matériau de base est dû à sa capacité (sous sa forme dopée) à réagir avec des gaz de nature basique, ce qui augmente sa résistance électrique.

L'optimisation des performances du capteur, en particulier la PFCD, passe par plusieurs étapes (figure II-1):



Figure II-1 : Ensemble des étapes de la mise au point du capteur d'ammoniac

- **Choix des contacts électriques** : Le support utilisé est sous forme d'un substrat en alumine avec deux bandes de métallisation sur les extrémités (figure I-17). Dans les deux

cas; un système de mesure quatre fils est utilisé pour la mesure en continu de la variation de la résistance.

- **Choix de la matrice:** Le rôle principal de la matrice est d'améliorer les propriétés mécaniques du composite, mais elle a également un impact sur la conductivité électrique du composite. Cette propriété indique qu'un bon choix de la matrice ainsi que de sa fraction massique dans le composite permet d'augmenter la sensibilité du capteur. Dans notre cas ; cinq matrices ont été utilisées: (PVC, SAN, PU, Polyamide 6, Stapron). Ensuite, l'effet de chaque matrice a été évalué sur la conductivité des composites, sur la sensibilité et sur la PFCD des capteurs.
- **Choix du taux de dopage:** le taux de dopage désigne dans notre cas le rapport molaire entre la Polyaniline émeraude base et le dopant (CSA). La variation de ce rapport modifie la conductivité du composite, et par conséquent impacte la variation de la résistance en présence d'ammoniac. Dans notre cas l'effet du taux de dopage sur les performances du capteur a été évalué sur une plage de variation de 5% à 50%.

La démarche poursuivie consiste à étudier l'influence de la matrice hôte et l'effet du taux de dopage sur les caractéristiques métrologiques des capteurs. Nous avons déterminé pour chaque réalisation, le temps de réponse, la sensibilité et le seuil de détection dans l'objectif de trouver la composition optimale du capteur, capable de détecter les plus faibles teneurs d'ammoniac possibles.

II. L'ammoniac: toxicité et moyens de détection

1. L'ammoniac

L'ammoniac (NH_3) est un gaz incolore à odeur piquante caractéristique, composé d'azote et d'hydrogène. Il est très largement utilisé, notamment dans les industries agro-alimentaires (engrais), du pétrole et des carburants, du traitement des métaux, de la synthèse de nombreux produits pharmaceutiques, des fibres textiles, des produits d'entretien ou encore du papier.

Bien qu'il soit largement utilisé, l'ammoniac est à la fois corrosif, toxique et dangereux pour l'environnement [1]. En 2006, sa production mondiale était estimée à 146,5 millions de tonnes [8].

Normalement, ce produit est rapidement oxydé par des bactéries du sol (*Nitrosomas*) au cours des processus de nitrification. Mais dans les zones excédentaires en amendements azotés, particulièrement dans les régions d'élevage intensif de porcs et de volailles, les sols n'arrivent pas à recycler correctement l'azote ammoniacal qui devient, dès lors, un polluant redoutable des eaux de surface, des nappes phréatiques et des sols. Ces excédents azotés sont aussi à l'origine de divers phénomènes gravissimes comme les marées vertes sur les plages ou des phénomènes d'eutrophisation des réserves d'eau destinées à la potabilisation.

La France est le plus gros producteur d'ammoniac en Europe, elle en a produit près de 800000 tonnes en 2005 dont 770 000 tonnes pour les activités agricoles et la sylviculture.

Chez l'Homme, une exposition à l'ammoniac à forte concentration provoque des irritations des muqueuses oculaires et respiratoires. L'exposition prolongée et répétée à l'ammoniac entraîne une tolérance: l'odeur et les effets irritants du gaz sont perçus à des concentrations plus élevées qu'initialement. Compte tenu de sa toxicité et de sa réactivité, l'utilisation de l'ammoniac est donc soumise à un certain nombre de réglementations.

En France, des valeurs limites d'exposition en milieu professionnel (VLEP) dans l'air des locaux de travail ont été établies et sont continuellement remises à jour. Il existe en France deux types de valeurs :

- Valeur Limite d'Exposition à Court Terme (VLCT) : c'est la valeur mesurée sur une durée maximale de 15 minutes. Son respect prévient des risques d'effets toxiques immédiats ou à court terme.
- Valeur Moyenne d'Exposition (VME) : c'est la valeur mesurée ou estimée sur la durée d'un poste de travail (8h), elle est destinée à protéger les travailleurs des effets à moyen ou long terme. La VME peut être dépassée sur de courtes périodes, à condition de ne pas dépasser la VLCT.

Pour l'ammoniac, ces valeurs sont fixées à 10 ppm (soit 7 mg/m³) pour la VME et 20 ppm (soit 14 mg/m³) pour la VLCT depuis mars 1997 (avant 1997, la VLE (valeur limite d'exposition) était fixée à 50 ppm). Pour information, en Europe, la VLCT est de 50 ppm (soit 36 mg/m³).

2. Les capteurs électroniques pour la détection d'ammoniac

Un capteur électronique de gaz est un détecteur qui mesure la concentration du gaz cible par la variation d'un paramètre physique de la couche sensible, il s'agit en général de sa résistivité. Les capteurs sont les premiers éléments d'une chaîne d'acquisition [9]. Ils permettent de traduire la valeur du mesurande en une grandeur électrique. Cette grandeur électrique est à l'origine du signal que traite le système d'acquisition.

Dans la suite, nous décrivons les différentes caractéristiques métrologiques d'un capteur électronique de gaz, ainsi que le principe de fonctionnement du capteur d'ammoniac à base de PA_ni.

a. Généralités sur les capteurs électroniques chimiques de gaz

Les capteurs électroniques chimiques sont des éléments sensibles qui mesurent la concentration d'espèces chimiques et transforment les grandeurs mesurées en un signal électrique qui pourra être soit un courant électrique, une tension ou une force électromotrice.

Un capteur chimique associe généralement trois éléments de base (figure II-2) :

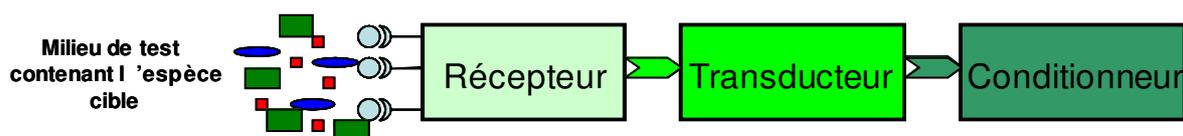


Figure II-2 : Schéma général d'une chaîne de mesures d'un capteur électronique

- Le récepteur : assure la reconnaissance de l'espèce cible en fournissant un signal d'entrée.
- Le transducteur : convertit le signal d'entrée en un signal électrique utilisable.
- Le conditionneur : assure l'acquisition, l'amplification et le traitement du signal. L'objectif est de délivrer un signal de sortie dans un format approprié pour l'utilisateur.

Pour un capteur chimique, on peut définir les caractéristiques métrologiques suivantes:

- Mesurande : en général, le terme mesurande désigne le paramètre dont la quantification est recherchée. Le mesurande d'un capteur chimique sera la concentration de l'espèce chimique recherchée dans le gaz, exprimée en ppm ou en ppb.
- Réponse : à chaque valeur du mesurande, le capteur est supposé fournir une seule valeur du signal de sortie. La valeur du mesurande et le signal de sortie sont reliés par une fonction univoque appelée réponse (Figure II-3)

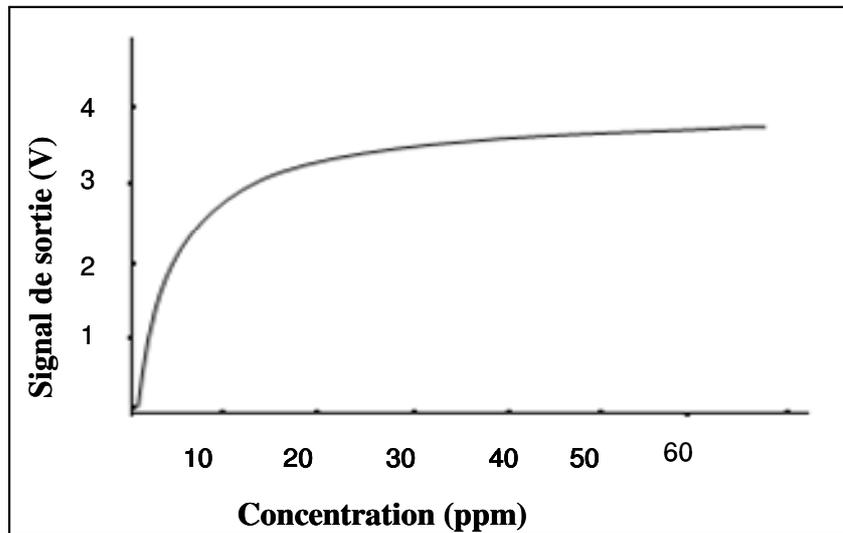


Figure II-3 : Réponse d'un capteur chimique

- Sensibilité : elle désigne le rapport entre l'accroissement du signal de sortie et l'accroissement correspondant de concentration. C'est la dérivée de la courbe de la Figure II-3. Plus un capteur est sensible plus la mesure pourra être précise. La sensibilité est une caractéristique importante pour l'exploitation et l'interprétation des mesures.
- Résolution : c'est le plus petit incrément de concentration qui puisse être mesuré par le capteur. Elle dépend de la concentration.
- Précision : elle correspond à l'écart entre la valeur vraie du mesurande et la mesure effectuée par le capteur.

- **Sélectivité** : aucune définition exacte de la sélectivité n'existe pour les capteurs de gaz. Or, un capteur chimique idéal n'est supposé répondre qu'à l'espèce chimique recherchée. Dès lors que la valeur du signal de sortie est modifiée par une autre espèce, cette dernière est dénommée « interférent » et le capteur n'est plus sélectif.
- **Temps de réponse** : cette grandeur est la spécification du capteur qui permet d'apprécier de quelle façon la grandeur de sortie suit dans le temps les variations du mesurande. Pratiquement cette grandeur représente le temps qui correspond au maximum de la vitesse d'évolution du signal de sortie (voir figure II.11).

b. Les capteurs d'ammoniac pour la protection des personnes

Ces capteurs sont utilisés principalement dans les locaux de travail, ils sont destinés à la surveillance de l'air ambiant, et à la détection d'éventuelles fuites d'ammoniac. En effet, la reconnaissance rapide et avec précision d'une fuite peut en minimiser les conséquences. C'est pourquoi les entreprises s'équipent de capteurs dont les propriétés dépendent du domaine d'applications (réfrigérant, synthèse, etc...).

En France, il existe des constructeurs et des revendeurs de capteurs d'ammoniac pour la protection des personnes et la détection des fuites. Les principaux acteurs sont regroupés dans le tableau II-1 :

Nom	Coordonnées
AUTOCHIM	55, rue de l'Aubépine – 92168 Antony
DRAEGER INDUSTRIE	3c, route de la fédération -67100 Strasbourg
MSA France	ZI Sud- BP 80- 01400 Chatillon sur Chalaronne
OLDHAM France	ZI Est – rue Ofila – BP 417 – 62027 Arras cedex
ZELLWEGER ANALYTICS	661, route Saint Laurent en Caux- 76550 Berville

Tableau II-1: Liste de quelques constructeurs et revendeurs de capteurs d'ammoniac en France

Les détecteurs d'ammoniac existant sur le marché présentent des performances qui varient en fonction de la plage de mesure envisagée ainsi que de la technique utilisée. On peut ainsi distinguer :

- **Les cellules électrochimiques**

Les cellules électrochimiques représentent la majorité des systèmes de détection d'ammoniac existant sur le marché. Leurs spécificités proviennent principalement du choix de l'électrode, de sa tension et des filtres utilisés pour l'élimination sélective des substances chimiques qui ne doivent pas être décelées. Ce système de détection n'est donc pas sélectif mais il utilise des filtres pour éliminer les interférents.

Les cellules électrochimiques sont constituées de trois électrodes (indicatrice, auxiliaire et référence) séparées par une mince couche d'électrolyte. L'ammoniac diffuse dans la cellule où il est oxydé par l'oxygène (O_2) au niveau de l'électrode indicatrice, alors que l' O_2 est réduit en H_2O à l'électrode auxiliaire. Le courant ainsi produit est comparé à celui de l'électrode de référence et la différence entre les deux est transposée en une concentration en ammoniac.

Le capteur peut mesurer des concentrations en ammoniac entre 1 et 500 ppm. Mais des concentrations élevées de plus de 500 ppm peuvent « épuiser » la cellule assez rapidement (durée de vie limitée – le plus souvent inférieure à 1 an).

- **Les capteurs à semi-conducteur**

Ces capteurs sont constitués d'une couche sensible semi-conductrice, dont la conductivité dépend de la composition de l'atmosphère qui l'entoure. L'ammoniac est brûlé sur leur surface sensible, ce qui a pour conséquence de modifier la résistance de l'élément de surface, le signal se comporte donc comme une simple résistance variable. Ces capteurs s'insèrent facilement dans des circuits électroniques classiques. De plus, ce type de capteur se prête particulièrement bien à l'emploi des technologies de fabrication de la microélectronique actuelle. Citons par exemple les micro capteurs à base d'oxyde d'étain (SnO_2) développés par la société Microsens [10].

Les capteurs à semi-conducteur présentent des qualités intéressantes: faible consommation énergétique et possibilités de synthèse et de modification fines des propriétés. Le principal inconvénient de ces systèmes est la sélectivité, en effet d'autres gaz et substances peuvent être brûlés eux aussi; ces capteurs peuvent donc être à l'origine de fausses alertes [11].

- **Les capteurs à combustion catalytique**

Les capteurs de gaz à combustion catalytique sont constitués généralement d'un minuscule élément de mesure appelé filament. Ils se composent d'une bobine de platine chauffée

électriquement, recouverte d'une base en céramique, comme de l'alumine, puis d'un revêtement extérieur catalytique en palladium ou rhodium dispersé dans un substrat de thoria.

Lorsqu'un mélange gaz/air passe sur la surface catalytique chauffée du capteur, une combustion se produit et la chaleur produite augmente la température du filament. Ce phénomène conduit à un changement de la résistance de la bobine de platine. Ce changement est ensuite directement associé à la concentration de gaz dans l'atmosphère ambiante et peut être indiqué sur un dispositif d'affichage.

Les capteurs à combustion catalytique ont une réaction minime avec l'ammoniac et ne peuvent être utilisés que pour de très fortes concentrations (supérieures à 30 000 ppm).

Les capteurs, actuellement sur le marché, restent des dispositifs fragiles et sensibles à de nombreuses variables. Ils nécessitent un entretien et un contrôle permanents. Des tests et des étalonnages doivent être effectués régulièrement. Les changements d'atmosphère (température, humidité, gaz interférents,...) au cours de la journée altèrent les performances des instruments portables. Pour l'instant, il n'existe ni de capteur jetable (donc à prix réduit) qui permettrait de changer la cellule au lieu de la ré-étalonner ni de cellule qui ne perdrait pas ses performances au cours du temps. Toutes les cellules demandent donc un entretien permanent et ont une durée de vie très limitée, de 6 mois à 2 ans [12].

c. Les capteurs d'ammoniac à base de Polyaniline

L'adsorption et la désorption des espèces volatiles provoquent un changement mesurable de la résistance des polymères conducteurs intrinsèques (PCI) tels que le Polypyrrole, le Polythiophène et la Polyaniline. Cette propriété a été utilisée pour développer des capteurs de gaz à base de PCI qui présentent de nombreux avantages. En premier lieu ils sont facilement synthétisés par polymérisation chimique ou électrochimique du monomère et ils fonctionnent à température ambiante.

Parmi tous les polymères conducteurs, la Polyaniline a récemment acquis une importance particulière en raison de son mécanisme de conduction unique et sa stabilité environnementale. La PANi a été utilisée comme matériau de détection pour différents gaz comme le méthanol, l'éthanol, l'acétone, le benzène, l'ammoniac, etc... L'effet de ces gaz sur les propriétés électroniques de la PANi a été étudié [13-14-15]. Les polymères à base d'aniline et de ses analogues peuvent avoir soit une forme conductrice (dopage par des acides) soit une

forme isolante (non dopée), ce mécanisme est du à la présence du groupe —NH—N dans le squelette polymère dont la protonation et la déprotonation conduit à un changement de couleur et de conductivité électrique du polymère. Cet aspect de dopage/dédopage de la PANi et de ses analogues convient parfaitement pour des applications industrielles.

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

- **Principe des capteurs électroniques à base de Polyaniline**

La Polyaniline émeraude base (PANi-EB) est la forme la plus stable de PANi sous conditions ambiantes. Elle peut, par protonation, passer d'un état isolant à un état conducteur en formant le sel d'émeraude (Figure II-4)

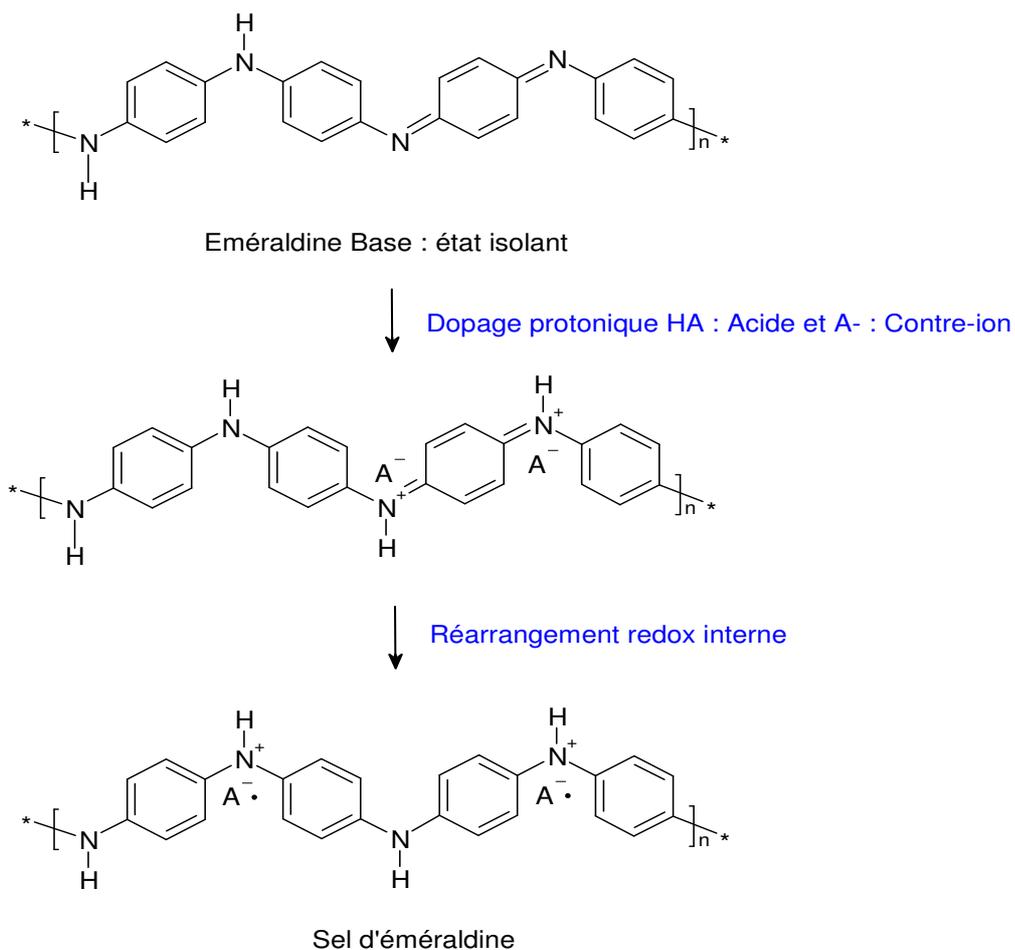


Figure II-4 : Dopage protonique de la polyaniline émeraude base

La conductivité de la PANi est une fonction de son taux de protonation. C'est sur cette caractéristique que repose le principe fondamental d'un capteur d'ammoniac. Ainsi en présence d'un gaz acido-basique, le matériau subit une réaction de protonation/déprotonation traduite par une variation de la conductivité (Figure II-5).

La conductivité maximum de la PANi correspond à un taux de dopage de 50% ; ceci est dû au fait que la protonation/déprotonation se produit au niveau des groupements benzène diamines qui présentent 50% de la chaîne polymère.

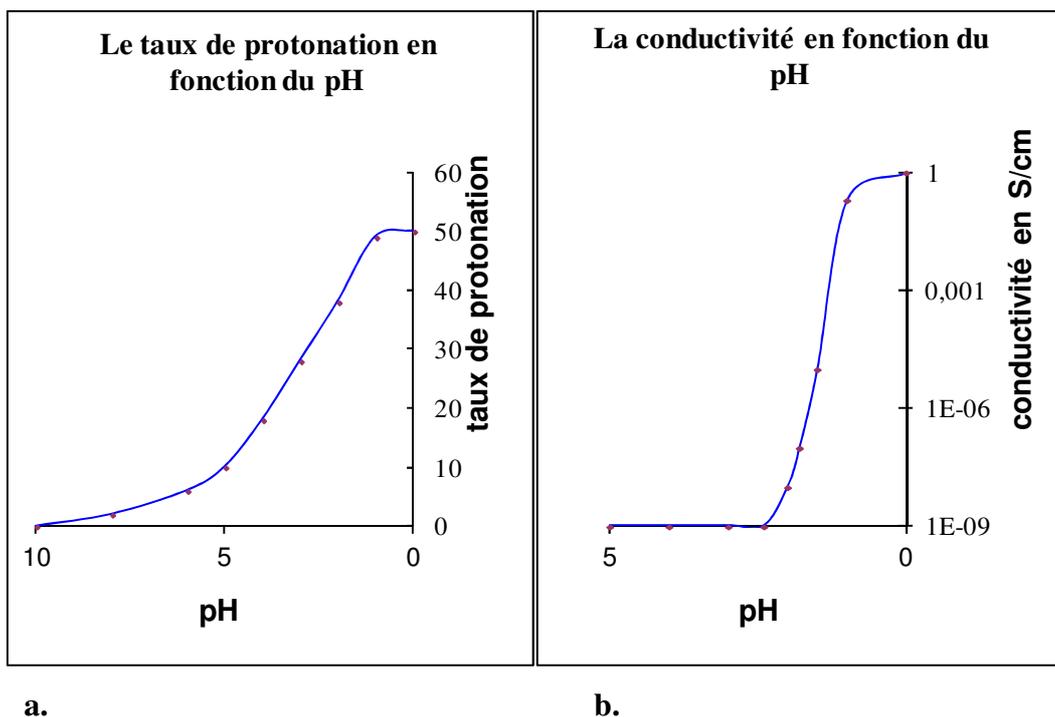


Figure II-5 : Variation du taux de protonation (a), et de la conductivité (b) en fonction du pH [16]

- **Principe de fonctionnement des capteurs d'ammoniac à base de Polyaniline**

En présence d'ammoniac, la PANi montre des variations importantes de la résistance, ce phénomène est bien expliqué par de nombreux travaux portant sur le sujet [17].

Quand il est présent dans l'atmosphère, l'ammoniac NH_3 arrache un proton à la PANi, pour former l'ion ammonium NH_4^+ qui est énergiquement plus stable. Cette réaction correspond à la déprotonation de la PANi et donne un polymère isolant. La réaction de déprotonation augmente la résistance de la PANi.

En l'absence d'ammoniac, la réaction (Figure II-6) est déplacée dans le sens 2. L'ammonium, NH_4^+ , est décomposé en NH_3 qui se volatilise, et en un proton qui réagit avec la PANi. Ce processus permet de restaurer le taux de dopage initial et rend la PANi conductrice, abaissant la résistance de la couche active.

Le bilan de la réaction entre la PANi et l'ammoniac est présenté sur la Figure II-6

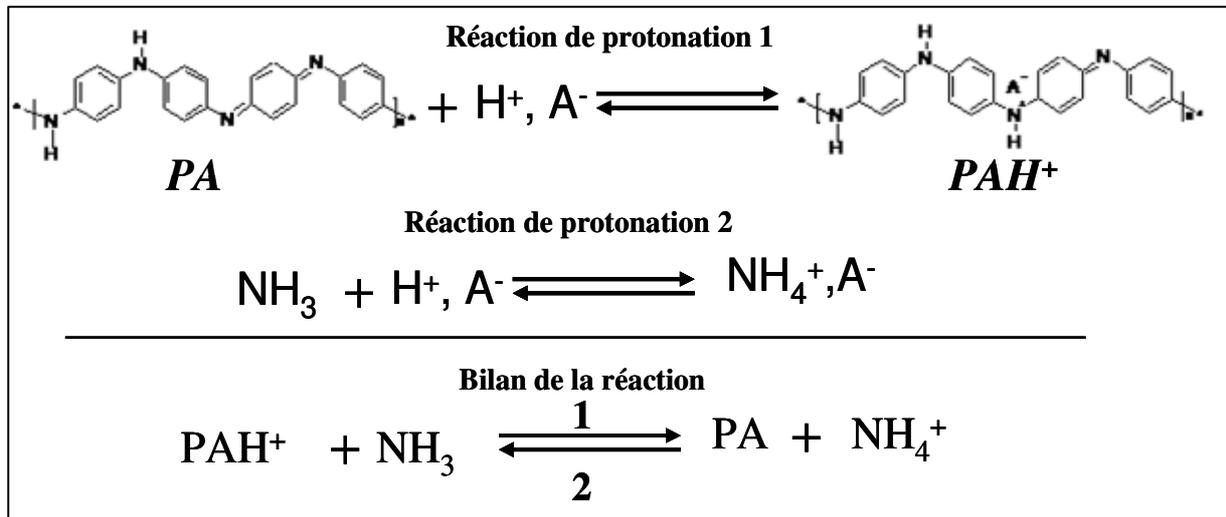


Figure II-6 : Bilan de la réaction entre la PANi et l'ammoniac.

où PA = PANi EB, PAH⁺ = Sel d'émeraldine

En présence d'ammoniac, la résistance du capteur augmente continuellement tant qu'il détecte de l'ammoniac dans l'atmosphère; puis la résistance diminue à nouveau (Figure II-7). Dans la suite, la réponse du capteur est présentée par le taux de variation de sa résistance exprimé par

le rapport: $\frac{R - R_0}{R_0} \cdot 100$.

Avec R_0 : résistance initiale du capteur

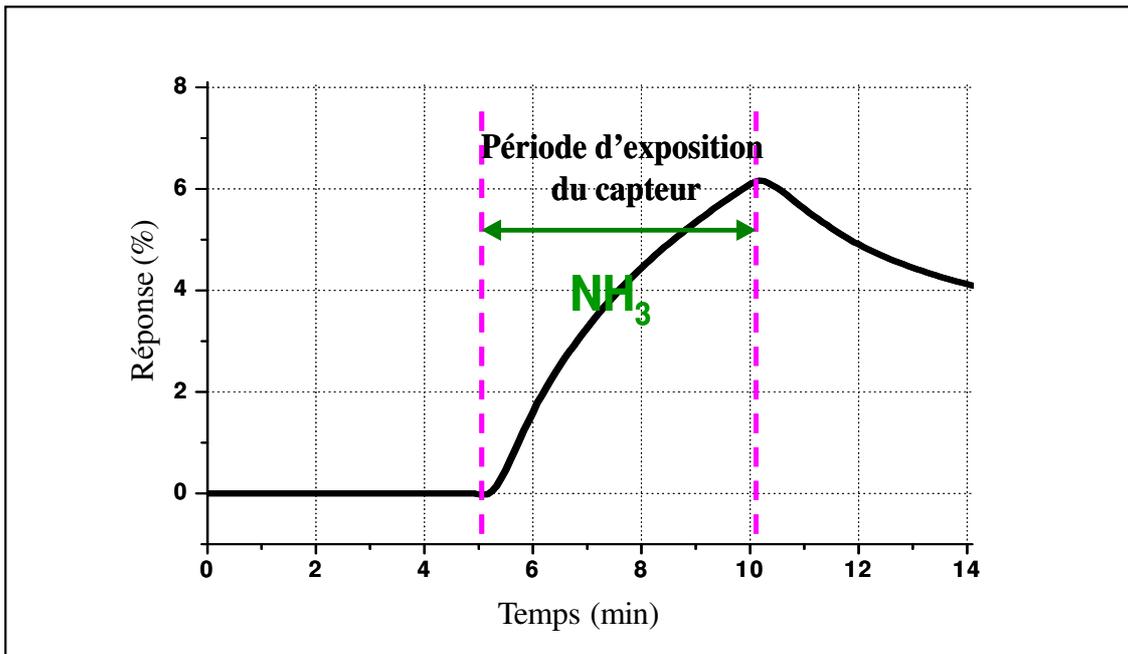


Figure II-7 : Comportement type d'un capteur en présence d'ammoniac

La réalisation des capteurs consiste à établir des contacts électriques sur le polymère afin de mesurer la résistance du film. La forme finale d'un capteur d'ammoniac est présentée sur la Figure II-8.

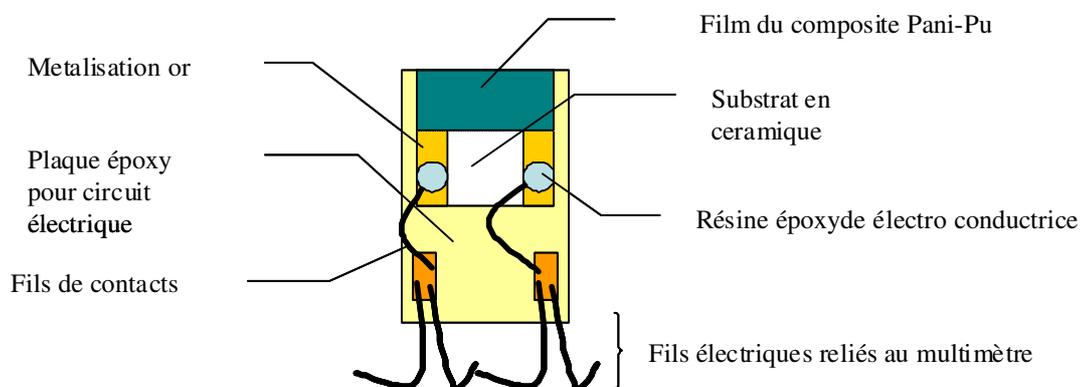


Figure II-8 : Représentation schématique d'un capteur d'ammoniac

Le capteur est composé d'une couche active à base d'un composite de PANi. Celle-ci est dispersée en solution dans une matrice et déposée sur une plaque d'alumine avec deux métallisations en or. Les métallisations ont pour rôle d'assurer un contact ohmique avec la couche active et de mesurer la variation temporelle de sa résistance à l'aide d'un système quatre fils relié à un ohmmètre.

III. Montage expérimental, caractérisation et résultats

Selon des études récentes, les performances d'un capteur d'ammoniac dépendent fortement du mode de synthèse, de la matrice et du couple dopant/solvant utilisé [12] [18-22].

Notre stratégie consiste à tester plusieurs composites à base de différentes matrices et plusieurs taux de dopage, pour déterminer la formulation la plus adaptée à notre application, en termes de PFCD, de sensibilité, de temps de réponse et de réversibilité.

Dans cette partie du chapitre, nous présenterons la démarche poursuivie pour la synthèse des capteurs ainsi le protocole d'exposition et puis nous décrirons la chambre d'exposition. Les résultats des essais seront ensuite présentés et discutés.

1. Démarche et protocole de mesure

Dans cette partie du chapitre, une analyse approfondie des différents capteurs réalisés à partir de l'ensemble des composites synthétisés est présentée. Cette analyse va permettre de montrer l'influence du taux de dopage de la PANi, de la nature et du pourcentage massique de la matrice dans la formulation de la couche sensible pour déterminer le dispositif répondant au mieux au cahier des charges.

a. Démarche poursuivie pour la synthèse des composites

Les composites réalisés servent à évaluer l'influence de chaque composé de la couche active sur les performances des capteurs. Dans un premier temps, nous avons vérifié l'effet du taux de PANi dans un composite de PANi-PU sur l'amplitude de réponse. Trois composites sont ainsi réalisés, composés de 20%, 35% et 100% de PANi dopé avec le CSA à 50%. Ensuite nous avons testé cinq composites à base de PANi et différentes matrices pour choisir celle qui permet d'obtenir le minimum de la PFCD et le maximum de taux de réponse. Les matrices utilisées pour ce test sont: le Polychlorure de vinyle (PVC), le Styène acrylonitrile (SAN), le Polyuréthane (PU), le Polyamide 6 et le Stapon.

Le dernier paramètre concerne le taux de dopage de la PANi, le but étant de trouver le rapport molaire optimal entre la PANi et le dopant (CSA) qui permet d'obtenir la PFCD la plus basse. Ce rapport molaire, qui est défini dans le premier chapitre par l'équation (I-7), varie de 5% à 50%.

Dans ce chapitre les capteurs seront identifiés par les formulations des composites qui constituent leurs couches sensibles ainsi que par leurs taux de dopage. Un capteur ayant x wt% de PANi dopée de CSA à y % correspond donc au capteur dont la couche sensible est

constituée du composite ayant x wt% de PANi dopée avec l'acide CSA à y % et $(100-x)$ wt% de matrice. Il est noté de la façon suivante: PANi_x(CSA)_y-matrice.

b. Protocole de mesure utilisé pour l'évaluation des performances des capteurs

Un protocole de mesure unique a été défini pour tous les essais afin de pouvoir comparer les capteurs entre eux et de les classer en fonction de leurs performances.

Le cycle d'exposition des capteurs est toujours précédé par une période de temps qui consiste à stabiliser la résistance du capteur aux conditions de température et d'humidité. Pendant chaque cycle d'exposition, la résistance R est continuellement mesurée et enregistrée à des intervalles réguliers de 5 secondes. Dans un premier temps, le capteur est exposé sous air non pollué à température et taux d'humidité contrôlés pendant 3 minutes pour déterminer sa résistance initiale R_0 . Ensuite le capteur est soumis, pendant un temps noté t_{expo} de 3 minutes à une exposition continue en ammoniac fixe et de concentration notée $[\text{NH}_3]$. Enfin, le capteur est soumis de nouveau à l'air zéro pendant un temps de repos noté t_{repos} pour rétablir la résistance initiale. Le protocole est schématisé comme ci-dessous:

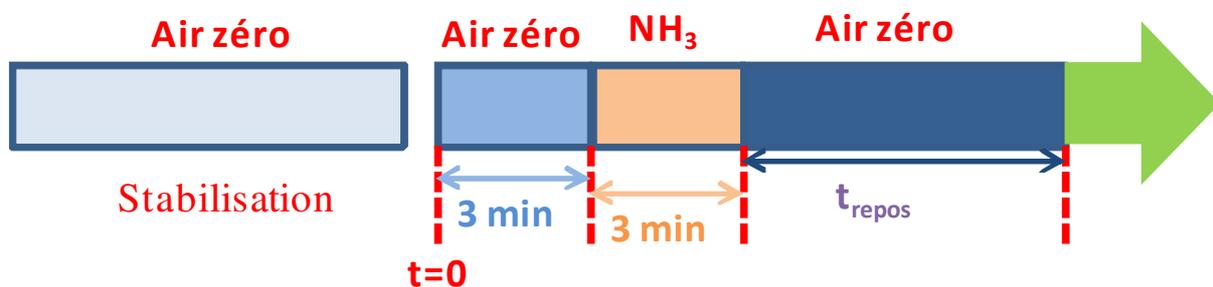


Figure II-9: Protocole d'exposition des capteurs d'ammoniac

Pour mesurer l'évolution de la résistance des films, un système de mesure 4 fils est utilisé à l'aide d'un multimètre Keithley 2000 piloté par une interface Labview permettant d'enregistrer l'évolution de la résistance en fonction du temps.

2. La chambre d'exposition

a. Description

Dans le cadre de l'étude, il était important de développer et de mettre en place des dispositifs expérimentaux permettant de mesurer les différentes caractéristiques des capteurs.

Le laboratoire est équipé d'une enceinte climatique Vötsch VCL4010 d'un volume de 3.5 litres, qui permet de contrôler la température, l'humidité, le débit injecté, les concentrations des gaz, et d'effectuer des mesures de variation de la résistance en fonction de la température et de l'humidité (T, HR). La plage d'utilisation en température de cette chambre est de -40 °C à 150 °C; pour les essais climatiques, cette plage est de 10 °C à 90 °C pour une humidité comprise entre 10 et 98%.

Un pilotage automatisé de l'enceinte, via une interface Labview, a été réalisé et couplé au logiciel de suivi de la résistance. L'ensemble du système d'exposition est présenté sur la figure II-10.

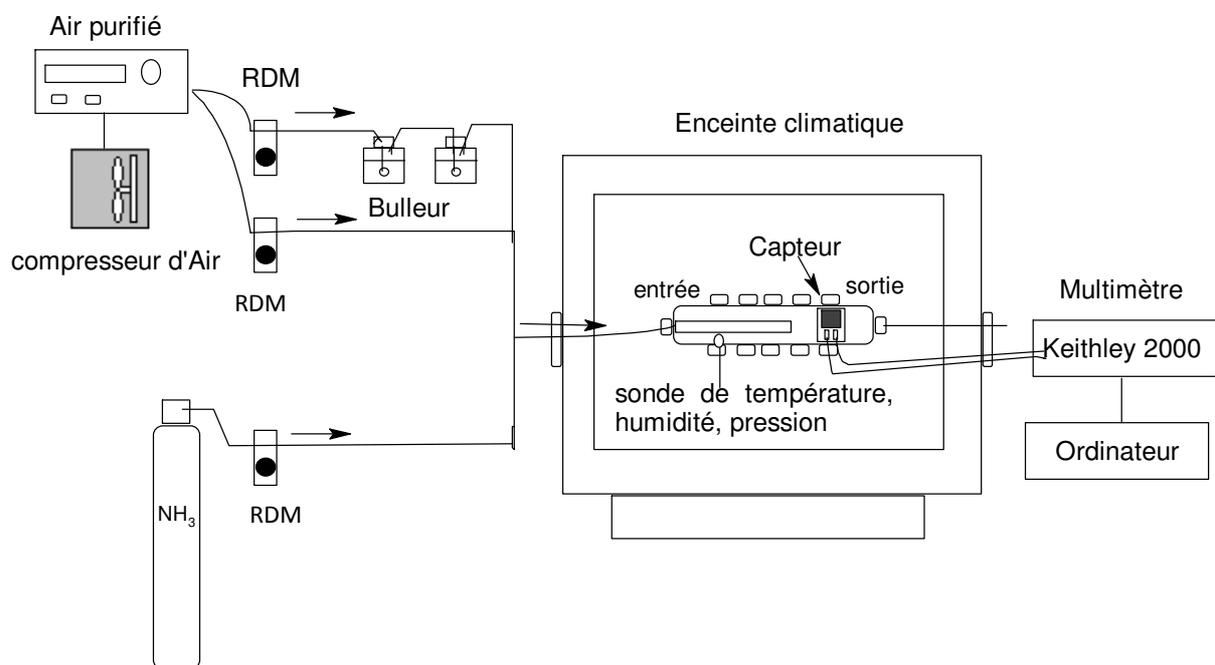


Figure II-10 : Montage expérimentale pour l'évaluation des performances des capteurs d'ammoniac

RDM: régulateur de débit massique

b. Calculs préliminaires

Avant d'utiliser la chambre d'exposition, on effectue une série de calculs pour déterminer les paramètres initiaux relatifs à l'humidité et aux concentrations d'ammoniac dans la chambre: on utilise pour cela trois régulateurs de débit massique (RDM), un pour le contrôle du débit d'air zéro sec, un pour le contrôle de débit d'air zéro humide et le dernier pour le contrôle de débit en NH₃ provenant d'une bouteille avec une concentration certifiée (air liquide).

Le contrôle de l'humidité est fait suivant l'équation:

$$RDM_{sec} + RDM_{hum} = RDM_{air} \quad (\text{éq. II-1})$$

Où: RDM_{sec} correspond au débit en L/min d'air zéro sec

RDM_{hum} correspond au débit en L/min d'air zéro humide

RDM_{air} correspond au débit total en L/min d'air zéro

Puis on détermine les débits en fonction du taux d'humidité souhaité :

$$HR = \frac{RDM_{hum}}{RDM_{air}} \times 100 \quad (\text{éq. II-2})$$

$$RDM_{hum} = RDM_{air} \times \frac{HR}{100} \quad (\text{éq. II-3})$$

Afin de calculer la concentration en ammoniac amenée dans la chambre, il faut calculer le taux de dilution f_d suivant l'équation :

$$f_d = \frac{[bouteille] ppm}{[chambre] ppm} \quad (\text{éq. II-4})$$

Où : [chambre] correspond à la concentration souhaitée en ppm dans la chambre d'exposition

[Bouteille] correspond à la concentration de bouteille en NH_3 fournie par le fabricant.

f_d : facteur de dilution

On en déduit alors :

- le débit en NH_3 dans la chambre

$$RDM_{NH_3} = \frac{RDM_{air}}{f_d} \quad (\text{éq. II-5})$$

- Le temps de renouvellement t_{min} de l'air dans la chambre est déterminé par:

$$t_{min} = \frac{V_{chambre}}{RDM_{air} + RDM_{NH_3}} \quad (\text{éq. II-6})$$

Avec $V_{chambre}$: volume de la chambre

L'utilisation de la chambre d'exposition donne des informations précises sur les performances réelles des capteurs testés en termes de PFCD et de sensibilité en fonction de la composition de chaque capteur.

La sensibilité et la linéarité des capteurs sont données par la courbe d'étalonnage qui représente le taux de réponse en fonction de la concentration en ammoniac.

Dans la suite du chapitre, une analyse approfondie des différents capteurs réalisés à partir de l'ensemble des composites synthétisés est présentée. Cette analyse va permettre de montrer

l'influence du taux de dopage de la PANi, de la nature et du pourcentage massique de la matrice dans la formulation de la couche sensible pour déterminer le dispositif répondant au mieux au cahier des charges.

3. Réalisation et évaluation des performances des capteurs

Pour réaliser nos objectifs, il est nécessaire de réaliser des composites possédant à la fois les propriétés électriques de la PANi ainsi que de bonnes propriétés filmogènes. La synthèse du composite doit être faite en un minimum d'étapes de réalisation avec un prix réduit pour permettre un transfert vers une synthèse industrielle. La PANi n'ayant pas les propriétés mécaniques adéquates, il n'est donc pas possible d'envisager son utilisation seule. Sa mise en œuvre doit alors être envisagée au travers de l'ajout d'additifs, ou par l'utilisation de dopants spécifiques ou encore par la formation d'un composite dont la matrice possède de bonnes propriétés mécaniques. Un nombre important de possibilités de synthèse est envisageable, c'est pour cela qu'une étude est nécessaire pour déterminer quelle synthèse répond le mieux à notre cahier des charges. Les formulations et les caractérisations des composites sont exposées dans la deuxième partie de ce chapitre.

a. Evaluation des performances des capteurs

Pour comparer les performances des capteurs, nous traçons l'évolution de la variation de résistance en fonction du temps. Cette évolution constitue la réponse temporelle du capteur. Il existe d'autres valeurs représentatives des performances des capteurs:

- **Réponse**

Elle désigne le rapport de la résistance du capteur (notée R) et la moyenne des résistances enregistrées entre 0 et 180 s (notée R_0) sous air zéro; soit le paramètre $\frac{R - R_0}{R_0} * 100$. Cette grandeur indique l'amplitude du signal après un temps d'exposition à l'ammoniac de 180 s. Plus un capteur a une amplitude de réponse élevée, plus il sera considéré comme performant.

- **La sensibilité**

La sensibilité du capteur est notée S_t et dépend du temps d'exposition et de la teneur en ammoniac. Elle s'exprime en ppm^{-1} et se calcule suivant l'équation :

$$S_t = \frac{\frac{R}{R_0} - 1}{[NH_3]} \quad (\text{ppm}^{-1}) \quad (\text{éq. II-7})$$

Le terme $\frac{R}{R_0} - 1$ représente l'amplitude du signal et $[NH_3]$ représente la concentration en ppm d'ammoniac dans la chambre. Plus la sensibilité du capteur est importante meilleures en sont ses performances.

- **Le temps de réponse (t_r)**

Le temps de réponse du capteur (t_r) est défini par le temps qui correspond au maximum de la pente du terme $\frac{R - R_0}{R} * 100$. Dans le cas de la figure II-11, le temps de réponse est d'environ 20s.

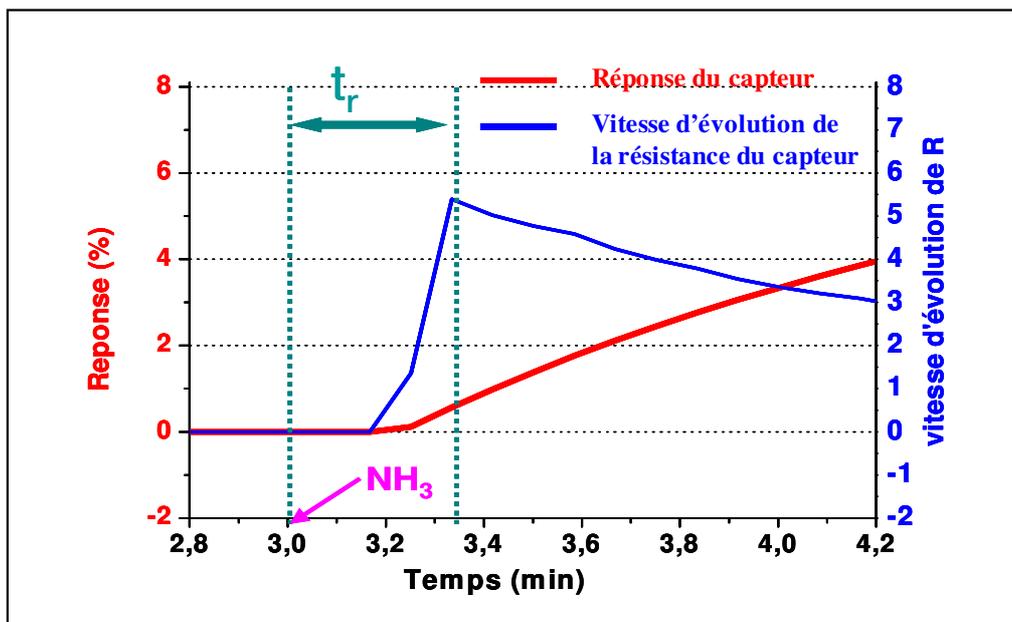


Figure II-11 : Temps de réponse d'un capteur PAni-PU exposé à 60ppm d'ammoniac

Plus un capteur a un temps de réponse court, plus il sera considéré comme performant.

b. Fabrication des capteurs et description des essais

La fabrication du capteur consiste à synthétiser le composite qui constitue la couche active, par co-dissolution du sel d'Emeraldine avec la matrice dans le même solvant (DCAA) selon le protocole décrit dans le chapitre 1. La solution est ensuite déposée sur un substrat en alumine,

sous forme carrée, métallisé à l'or sur les extrémités pour établir un contact entre la couche active et le système de mesure de la résistance. Après évaporation du solvant, la couche active prend la forme d'un film avec une épaisseur de l'ordre de 1 à 2µm. Le substrat est ensuite déposé sur une plaque époxy et relié par deux fils électriques en utilisant une résine époxy électro-conductrice chargée à l'argent (épotechny E204).

Le capteur est relié à un système 4 fils pour la mesure de la variation de la résistance. Ce système permet d'éliminer les erreurs de mesure dues à l'influence de la longueur des fils de liaison (Figure II-12).

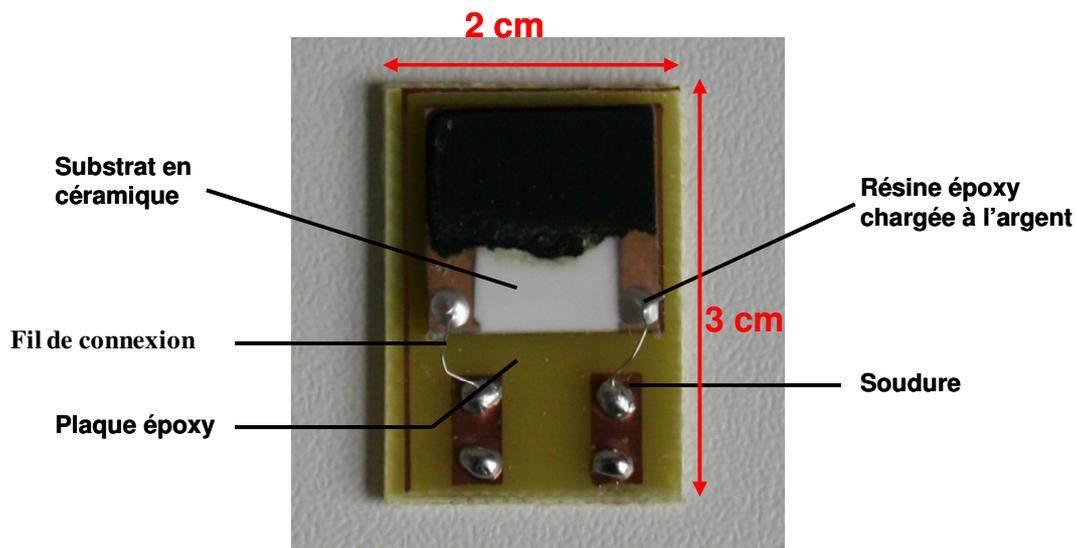


Figure II-12: Capteur d'ammoniac

Le capteur réalisé appartient à la famille des capteurs résistifs qui peuvent être présentés du point de vue électrique, comme une résistance variable dont la valeur dépend de plusieurs paramètres: la dimension géométrique, la densité des charges libres et la mobilité des porteurs de charge.

Le capteur de résistance $R(m)$ est relié par deux fils à une source de courant I_a et par deux fils de résistance R_1 au dispositif de mesure (voltmètre) de résistance d'entrée R_i (Figure II-13).

La tension de mesure V_m aux bornes de la résistance R_i est :

$$V_m = \frac{R(m) \cdot (R_i + 2R_1)}{R(m) + R_i + 2R_1} \cdot I_a \quad (\text{éq. II-8})$$

Dès lors que sont satisfaites les conditions : $R_i \gg R_1$ et $R_i \gg R(m)$, on a :

$$V_m = R(m) \cdot I_a \quad (\text{éq. II-9})$$

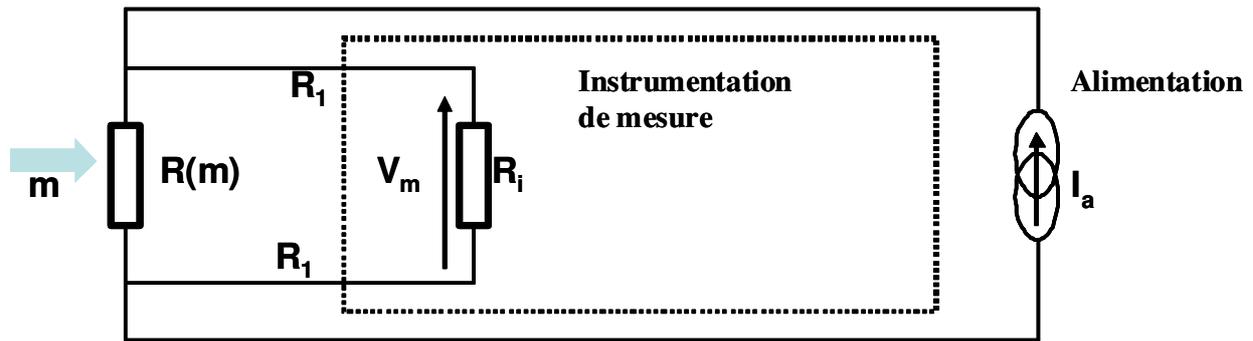


Figure II-13: Mesure de résistance par montage 4 fils

Où m est la concentration du gaz à détecter (mesurande).

Pour suivre la résistance du capteur en continu dans la chambre d'exposition, un programme développé sous LabView a été mis au point. Il nous permet, grâce au multimètre Keithley 2000, d'enregistrer la résistance en fonction du temps et de changer la consigne température (seul paramètre de la chambre d'exposition non-contrôlé par les débits des RDM) de l'enceinte climatique Vötsch VCL 4010.

Description des essais

La caractérisation des capteurs est réalisée dans la chambre d'exposition où la température et l'humidité relative sont fixées respectivement à 25 °C et 50%. Le protocole d'exposition est le suivant :

Les essais sur les capteurs sont composés de plusieurs cycles, chaque cycle dure 30 minutes et comporte trois phases :

- **Phase de stabilisation** : le capteur est exposé à l'air zéro pendant 3 minutes pour stabiliser sa résistance.
- **Phase d'exposition** : le capteur est exposé à une concentration en ammoniac pendant une durée notée (t_{exp}). La réaction de l'ammoniac avec la couche active du capteur conduit à une déprotonation de la PANi, ce qui se traduit par une augmentation de la résistance. Le t_{exp} correspond à la durée d'exposition du capteur à la teneur fixée en ammoniac. Dans notre cas, le temps d'exposition varie de 3 min pour les expositions les plus courtes à 5 min pour les expositions les plus longues.
- **Phase de repos** : le flux d'ammoniac est coupé, le capteur est exposé à nouveau à l'air zéro pour restaurer sa résistance initiale.

4. Résultats expérimentaux

Les grandeurs d'influence sont des grandeurs physiques ou chimiques qui sont susceptibles d'affecter la réponse des capteurs. Compte tenu des conditions de fabrication et d'exposition de nos capteurs, les grandeurs d'influence à étudier sont soit liées à la composition du matériau, comme le taux de PANi et le taux de dopage, soit à des conditions d'exposition comme la concentration en ammoniac, la température et l'humidité relative. L'ensemble des résultats est analysé et comparé pour déterminer l'impact de ces grandeurs d'influence sur la réponse du capteur étudié.

a. Influence du taux de PANi

Pour évaluer l'influence du taux de PANi sur l'évolution de la réponse des capteurs fabriqués avec les composites à base de 20, 35 et 100 wt% de PANi dopée de CSA à 50%, ils sont exposés pendant 3 min à une atmosphère contenant 10 ppm de NH_3 . Les conditions expérimentales sont fixées à 25 °C pour la température et à 50% pour l'humidité relative.

La Figure II-14 représente l'évolution de la réponse du capteur en fonction du temps.

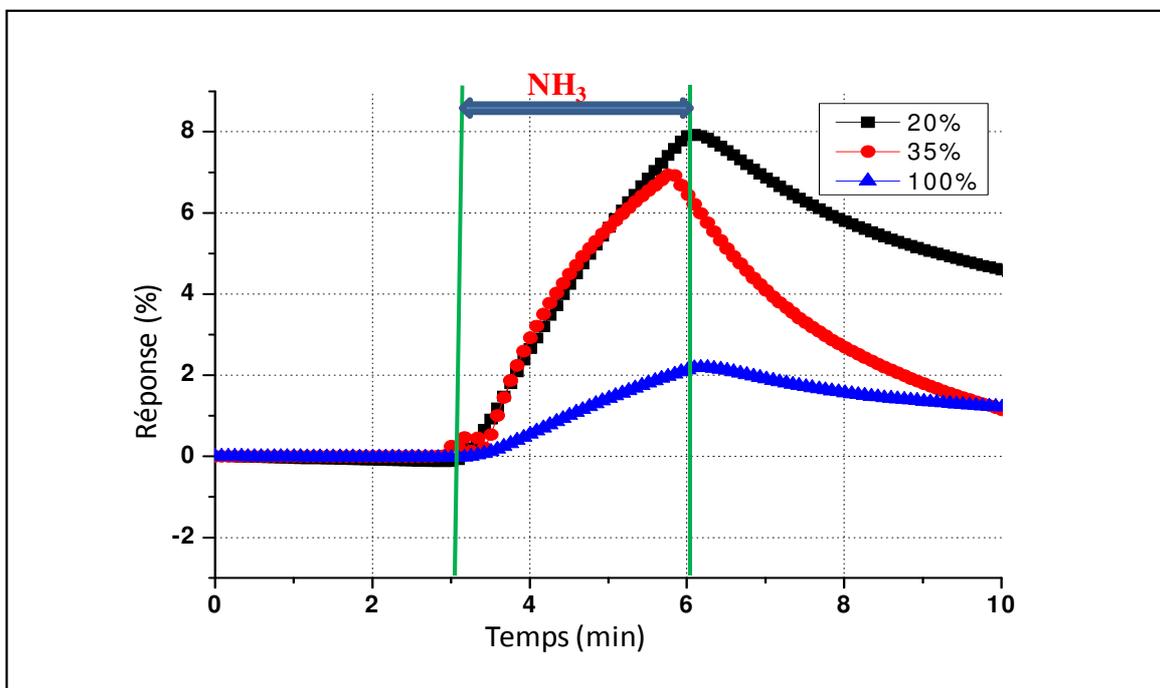


Figure II-14 : Influence de la teneur en wt% de PANi dans les composites – PANi(CSA)-PU - exposés 3 min à 10 ppm en NH_3 sur la réponse des capteurs

On constate dans un premier temps que la résistance des capteurs augmente lors de l'exposition à l'ammoniac. Ceci est dû au fait que la Polyaniline se dédope en réagissant avec l'ammoniac selon la réaction acido-basique suivante :



La réaction de la couche active du capteur avec l'ammoniac est traduite par un dédopage de la PANi. Cela s'accompagne par une perte de porteurs des charges conduisant à l'augmentation de la résistance de la couche active.

L'ensemble des paramètres qui évaluent les performances des différents capteurs est regroupé dans le tableau II-2:

	20 % PANi	35 % PANi	100 % PANi
Réponse max %	7.93	6.93	2.19
Sensibilité (ppm^{-1})	0.0079	0.0069	0.0022
Temps de réponse (s)	29	51	65

Tableau II-2 : Récapitulatif des performances des capteurs à base de PANi(CSA)-PU après une exposition de 3 min à 10 ppm en NH_3

On constate, selon les données du tableau que les performances des trois capteurs sont influencées par le taux de PANi dans la couche sensible mais pas de façon proportionnelle. Ce phénomène a déjà été constaté à plusieurs reprises dans la littérature [18][23].

En effet, après 3 minutes d'exposition, le capteur contenant 20% de PANi présente les meilleures performances, parmi les trois capteurs testés, en termes de sensibilité ($\sim 8 \cdot 10^{-3}$), de temps de réponse (29 s), et d'amplitude de réponse ($\sim 8\%$).

Compte tenu de ces résultats, le capteur fabriqué avec le composite ayant 20% de PANi, a été choisi pour des études plus approfondies au niveau du taux de dopage et de la matrice.

b. Influence de la concentration en ammoniac

Le but de cette expérience est de connaître les limites du capteur d'ammoniac et de s'assurer que la variation de sa réponse est proportionnelle à la concentration en ammoniac. Pour ce faire, un capteur à base de PANi-PU (20%-80%) dopé de CSA à 50% ($\text{PANi(CSA)}_{0,5}\text{-PU}$), est soumis à des teneurs en ammoniac comprises entre 5 et 100 ppm. L'évolution de la résistance est mesurée et, sa variation par rapport à la résistance initiale est ensuite tracée en fonction du temps (figure II-15).

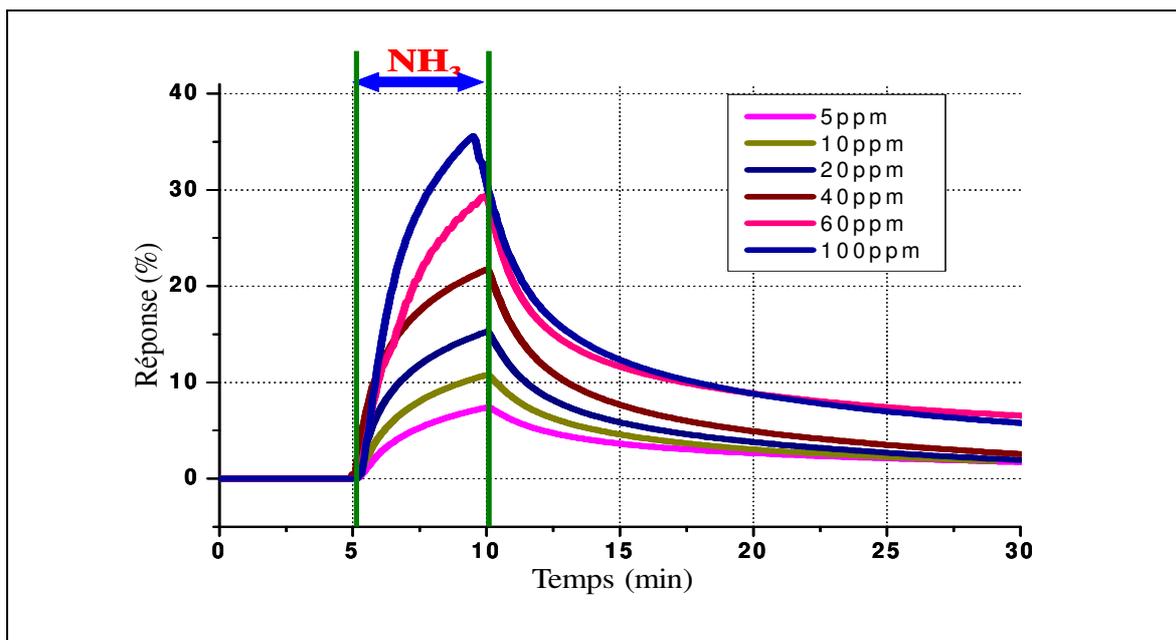


Figure II-15 : Etude de l'influence de la concentration en ammoniac pour les composites $\text{PAni}(\text{CSA})_{0.5}\text{-PU}$ exposés pendant 5 min à des teneurs d'ammoniac de 5ppm à 100ppm

Les variations des réponses (figure II-15) montrent que la résistance du capteur est proportionnelle à la teneur en ammoniac.

Les différents paramètres de ce capteur en fonction de la teneur en ammoniac sont regroupés dans le tableau II-3 :

	5 ppm	10 ppm	20 ppm	40 ppm	60 ppm	100 ppm
Réponse max (%)	7.43	10.77	15.26	21.74	29.48	35.62
Sensibilité (ppm^{-1})	0.0074	0.0108	0.0153	0.0217	0.0295	0.0356
Temps de réponse (s)	41	28	21	17	8	< 5

Tableau II-3 : Récapitulatif des performances du capteur à base de PAni 10wt% dopée CSA après des expositions de 5min à différentes concentrations en NH_3

Le tableau montre que le temps de réponse du capteur est inférieur à 1 minute sur toute l'étendue de mesure ($[\text{NH}_3]$ de 5 à 100 ppm). Le capteur présente donc une réponse très rapide par rapport aux capteurs similaires.

On peut constater également qu'après 5 minutes d'exposition, l'amplitude du signal et la sensibilité augmentent avec la teneur en ammoniac sur l'étendue de mesure.

Pour résumer; ce capteur est capable de détecter des teneurs d'ammoniac de 5 à 100 ppm avec un taux de variation de la résistance facilement détectable par les outils de mesure. Il répond aussi au critère de rapidité avec des temps de réponse inférieurs à 1 minute. De plus, ce temps de réponse est meilleurs que les temps de réponse rapportés dans la littérature pour des capteurs basés sur le même principe de mesure. En effet, une étude de 2008 [12] montre que

le temps de réponse d'un capteur ayant pour couche sensible un composite constitué de PANi et de (poly(acrylate de butyle) – P BuA est de 4 minutes pour une détection de 10 ppm. Une autre étude de 2008 [20] montre un temps de réponse de plus de 5 min pour une détection de NH₃ à 10 ppm avec un capteur ayant pour couche sensible un composite de PANi et Polychlorure de Vinyle (PVC).

c. Linéarité des capteurs

Il existe d'autres paramètres qui permettent de juger les performances des capteurs comme par exemple la linéarité. Ce paramètre permet de vérifier la proportionnalité des réponses du capteur aux teneurs d'ammoniac.

Afin de rendre compte de ce paramètre on trace les courbes d'étalonnage du capteur en reportant les valeurs de pourcentage de réponse du capteur en fonction des teneurs en ammoniac (Figure II-16).

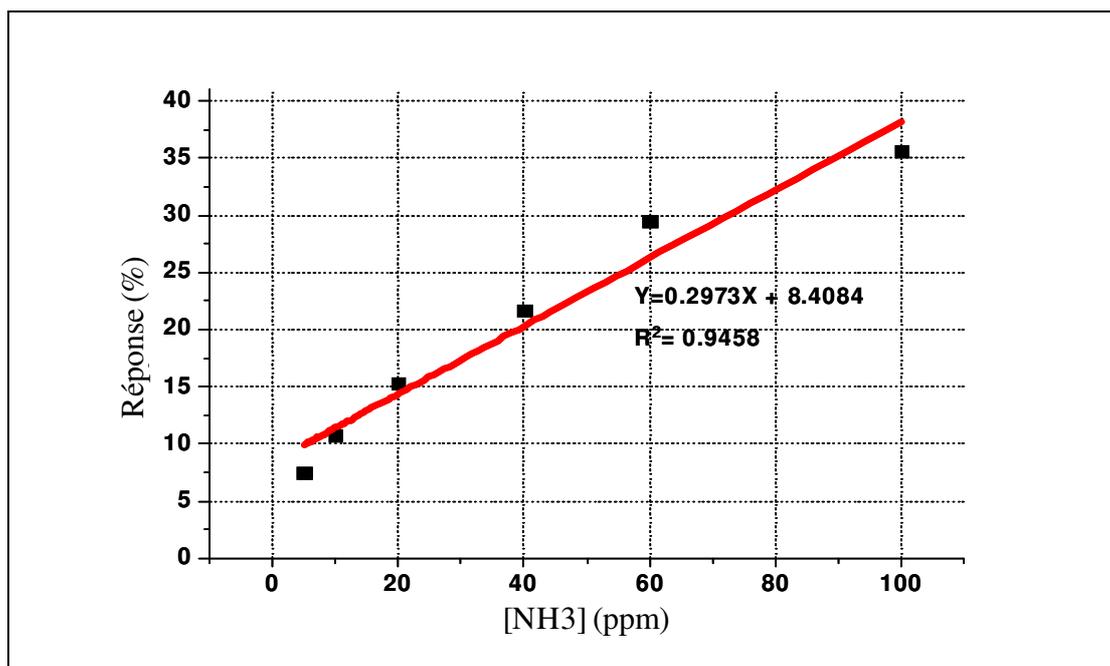


Figure II-16 : Courbe d'étalonnage du capteur PANi(CSA)_{0.5}-PU après une exposition de 5min

La courbe II-19 montre que la variation de la résistance du capteur est proportionnelle à la teneur d'ammoniac dans le milieu pour une gamme de 10 à 100 ppm. En effet, sur l'ensemble des composites à base de PANi déjà testé dans la littérature dans le cas d'une application à la détection de l'ammoniac, la courbe d'étalonnage n'est pas forcément linéaire. Une étude [18] faite sur un composite à base de PANi dopée à l'acide dihydroxy-pheny-propionique

(DiOHP) dans une matrice de polyméthacrylate de méthyle (PMMA), montre une réponse suivant une loi exponentielle pour une étendue de mesure allant de 10 à 500 ppm.

d. Influence de la matrice

Dans un composite conducteur, le rôle de la matrice consiste principalement à améliorer les propriétés mécaniques et à apporter de la souplesse et de l'élasticité au composite. En plus, la variation de la nature de la matrice dans un composite conducteur conduit à la variation du seuil de percolation et fait évoluer par conséquent la conductivité électrique du composite.

Nous avons donc supposé qu'un bon choix de la matrice permettrait d'améliorer les performances du capteur au niveau de la sensibilité et de la PFCD. Dans la littérature, différentes matrices ont été utilisées avec la PANi pour différentes applications.

Dans une première étude qui concerne le seuil de percolation [24]; deux composites à base de PANi dispersée dans du PU et du PVC ont été élaborés, les deux composites montrent des seuils de percolation de 0.2% et 18% respectivement.

Dans une deuxième étude [12], il a été démontré qu'un capteur d'ammoniac dont la couche active est sous forme de particules cœur-écorce ayant un cœur mou (polyacrylate de butyle) – P BuA, recouvert d'une écorce de PANi conductrice, est capable de détecter des teneurs d'ammoniac de l'ordre de 10 ppm.

A partir de ces éléments, nous avons entrepris d'étudier l'effet de la matrice sur la conductivité, l'amplitude du signal et la PFCD des capteurs. Pour ce faire, six composites ont été élaborés selon le protocole décrit au paragraphe IV-2 du premier chapitre. Ils sont composés de la PANi comme matériau de base et dispersés avec les mêmes proportions (20% de PANi et 80% de matrice) dans les matrices suivantes: le Polychlorure de vinyle (PVC), le Styrène acrylonitrile (SAN), le Polyuréthane (PU), le Polyamide et le Stapron. Un dernier échantillon, sans matrice, est utilisé pour la comparaison.

- **Effet de la matrice sur la conductivité**

L'effet de la matrice a été vérifié dans un premier temps sur la conductivité électrique en utilisant des composites d'une épaisseur moyenne d'environ 1µm. Le dispositif de mesure de la conductivité utilisé est le système Van Der Pauw décrit dans le paragraphe IV-1 du présent chapitre. Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure II-17:

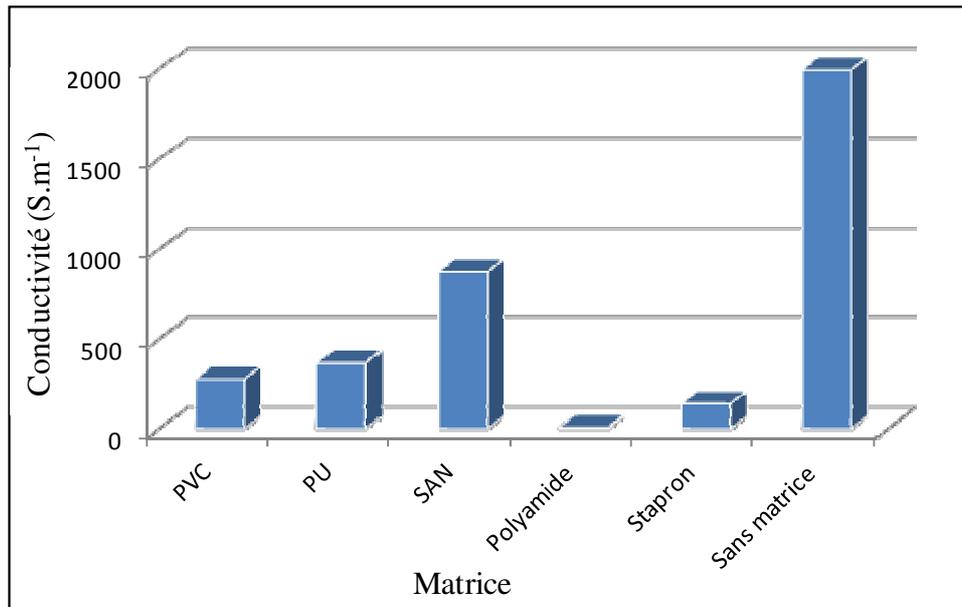


Figure II-17: Conductivité des composites en fonction de la matrice utilisée

Cette étude montre que la nature de la matrice contenue dans le composite influence la conductivité électrique des capteurs.

Cependant, il est intéressant de constater que l'ajout d'une matrice à la PANi conductrice dégrade fortement la conductivité du composite, qui passe d'environ 2000 S/m pour la PANi pure à 870 S/m pour le composite PANi-SAN. Les autres composites présentent des conductivités plus faibles qui varient de 364 S/m pour le PANi-PU à 7 S/m pour le PANi-Polyamide.

- **Effet de la matrice sur la plus faible concentration détectable (PFCD)**

L'effet de la matrice a ensuite été évalué sur la PFCD des capteurs. Pour réaliser cette étude; les six capteurs sont exposés à des teneurs d'ammoniac qui varient de 50 ppb à 10 ppm dans les conditions de température (25°C) et d'humidité relative (50%) selon le protocole décrit au paragraphe III-1-b de ce chapitre. Il est intéressant de rappeler que les tests ont été effectués plusieurs fois sur chaque échantillon, et qu'on n'a pas enregistré des écarts significatifs entre les résultats de mesure.

La plus faible concentration d'ammoniac détectée pour chaque capteur a été enregistrée. Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure II-18 :

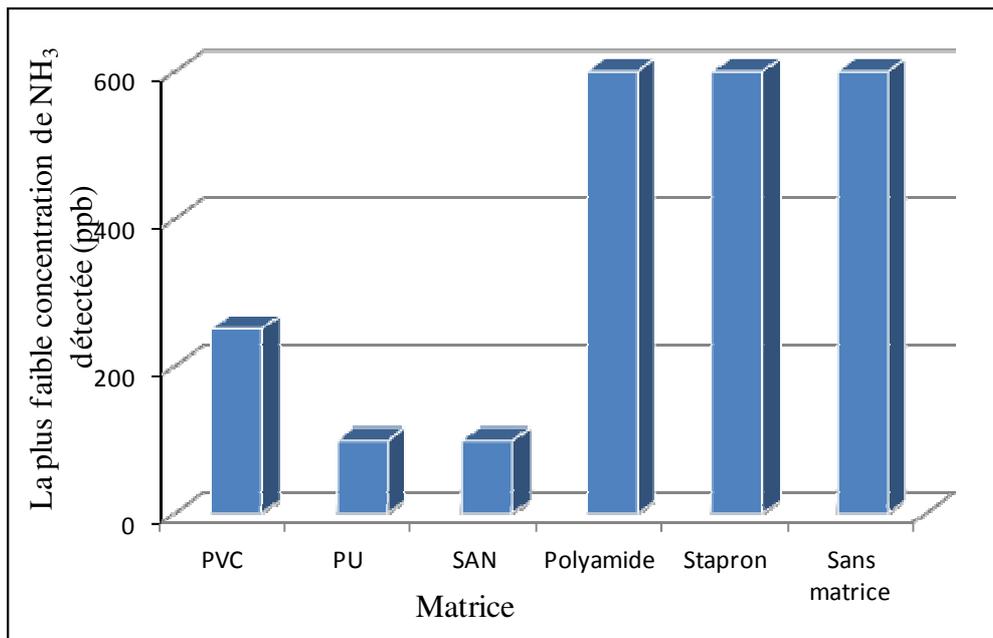


Figure II-18: Limites de détection des composites en fonction de la matrice utilisée

L'analyse de cette figure II-18 permet de relever les points suivants quant aux performances des capteurs:

- Le domaine de détection des capteurs est sensiblement lié à la matrice utilisée dans la couche active.
- Les capteurs à base de PANi-PU et PANi-SAN ont été sensibles à une concentration d'ammoniac d'environ 100 ppb.
- L'absence de matrice permet de maintenir une forte conductivité des composites, mais on obtient un seuil de détection plus élevé.

En dessous de 100 ppb, le signal délivré par le capteur est très faible et noyé dans le bruit de fond.

Il est intéressant de rappeler que notre objectif consiste à atteindre une PFCD de l'ordre de quelques ppb. Dans le cas de la figure II-18, la PFCD atteinte est de 100 ppb.

La PFCD d'ammoniac atteinte dans la littérature est de l'ordre de 50 ppt en utilisant un capteur dont la couche active est composée de PANi et d'un matériau semi-conducteur (TiO₂) [25]. Dans le cas des capteurs d'ammoniac tout polymère, la PFCD trouvée dans la littérature est de l'ordre de 1ppm avec un capteur composé de PANi dispersée dans du PVC [20].

La réponse caractéristique des capteurs à base de PAni-PU et PAni-SAN à la PFCD est présentée sur la figure II-19 :

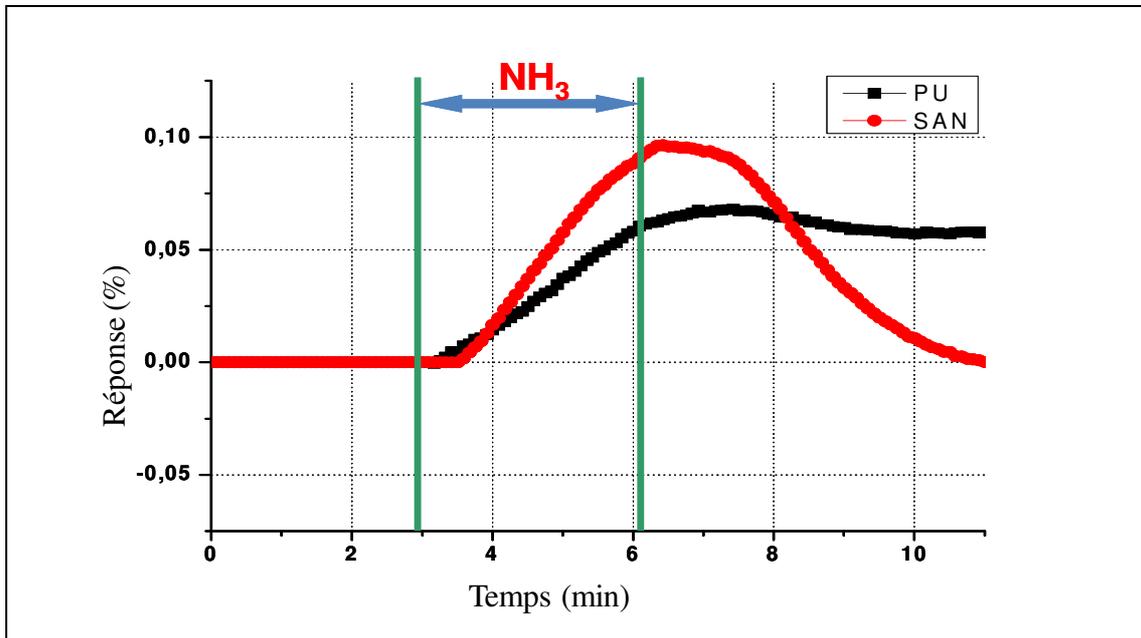


Figure II-19: Réponse temporelle des capteurs à base de PAni-PU et PAni-SAN exposés à 100 ppb d'ammoniac pendant 3 minutes

Les données extraites du graphe sont regroupées dans le tableau II-4:

	PAni-PU	PAni-SAN
Réponse max (%)	0.0675	0.0957
Sensibilité (ppm^{-1})	0.0068	0.0096
Temps de réponse (s)	50	54

Tableau II-4 : Récapitulatif des performances des capteurs PAni (CSA)-PU et PAni(CSA)-SAN après une exposition de 3min à 100 ppb de NH_3

L'analyse des données du tableau révèle que le capteur PAni-PU répond plus vite que le capteur PAni-SAN mais ce dernier présente une amplitude de réponse ainsi qu'une sensibilité plus élevées.

Il est intéressant de rappeler qu'en dessous de 100 ppb, les signaux délivrés par ces deux capteurs sont très faibles et noyés dans le bruit de fond, ils ne peuvent donc pas être détectés par les appareils de mesure.

L'analyse des capteurs à base de plusieurs matrices et de la PAni dopée CSA a permis de démontrer l'influence de la matrice sur la variation de la résistance des capteurs en présence d'ammoniac et sur la PFCD. En effet, cette étude a montré que des composites PAni-PU et

PAni-SAN composés de 20% de PAni et 80% de matrice; présentent de meilleures performances par rapport aux autres matrices; avec une PFCD de 100 ppb d'ammoniac et une amplitude de réponse de 0.07% et 0.1% respectivement.

Compte tenu de ces résultats, les capteurs à base de PAni-PU et PAni-SAN sont retenus comme étant les composites les plus performants de l'ensemble des capteurs testés. La suite des caractérisations consiste à déterminer l'impact du taux de dopage sur la PFCD. Ensuite, d'autres grandeurs d'influences (température et humidité relative) seront étudiées.

e. Influence du taux de dopage

Nous avons démontré dans le paragraphe précédent qu'un bon choix de la matrice permettrait d'améliorer les performances d'un capteur d'ammoniac. Nous allons étudier l'influence de la concentration en acide CSA sur la réponse du capteur en vue d'abaisser davantage la PFCD. Les composites choisis sont ceux qui ont permis de détecter les 100 ppb de NH_3 , à savoir le PAni-PU et le PAni-SAN.

Il est intéressant de rappeler que le «taux de dopage», désigne le rapport molaire noté «y» entre la PAni et l'acide CSA. Ce rapport molaire varie de 0% dans le cas de la PAni non dopée à 50% qui correspond au dopage maximum caractérisé par une conductivité électrique maximale.

La règle de calcul des masses décrites dans le premier chapitre (IV-2-a) est utilisée. L'effet du taux de dopage est évalué sur la conductivité électrique, sur la PFCD et sur l'amplitude de réponse des composites PAni-PU et PAni-SAN.

• Influence sur la conductivité

La figure II-20 présente la variation de la conductivité électrique en fonction du taux de dopage des composites PAni-PU et PAni-SAN.

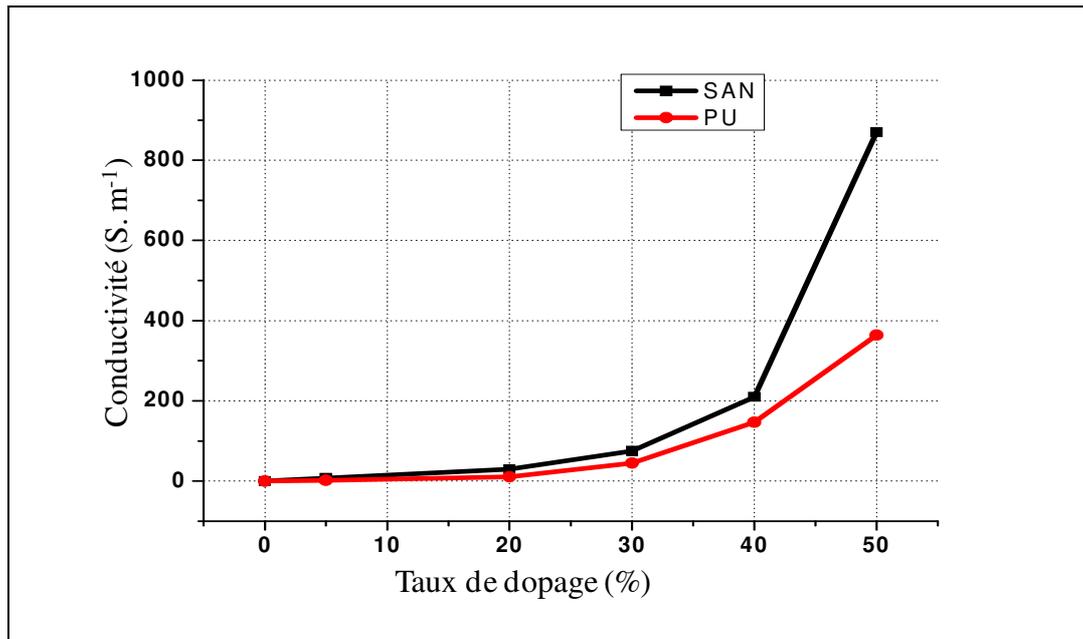


Figure II-20: Conductivité des composites PANi-PU et PANi-SAN en fonction du taux de dopage

Les données du graphe montrent que la conductivité des composites est liée au taux de dopage. Cependant, le composite PANi-SAN présente des conductivités plus élevées que le PANi-PU qui atteint une valeur de 890 S/m dans le cas d'un dopage maximum (50%). Ce résultat confirme que l'utilisation du SAN ne dégrade pas fortement la conductivité par rapport au PU. Au niveau des caractéristiques mécaniques, le SAN améliore aussi les propriétés d'élasticité et de souplesse des composites.

- **Effet sur la plus faible concentration détectable (PFCD)**

L'effet du taux de dopage a été ensuite évalué sur la PFCD des capteurs. Pour réaliser cette étude; les deux capteurs ont été exposés à des concentrations d'ammoniac de 10, 50, 100, 500 ppb et 1ppm selon le protocole décrit au paragraphe III-1-b. Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure (II-21).

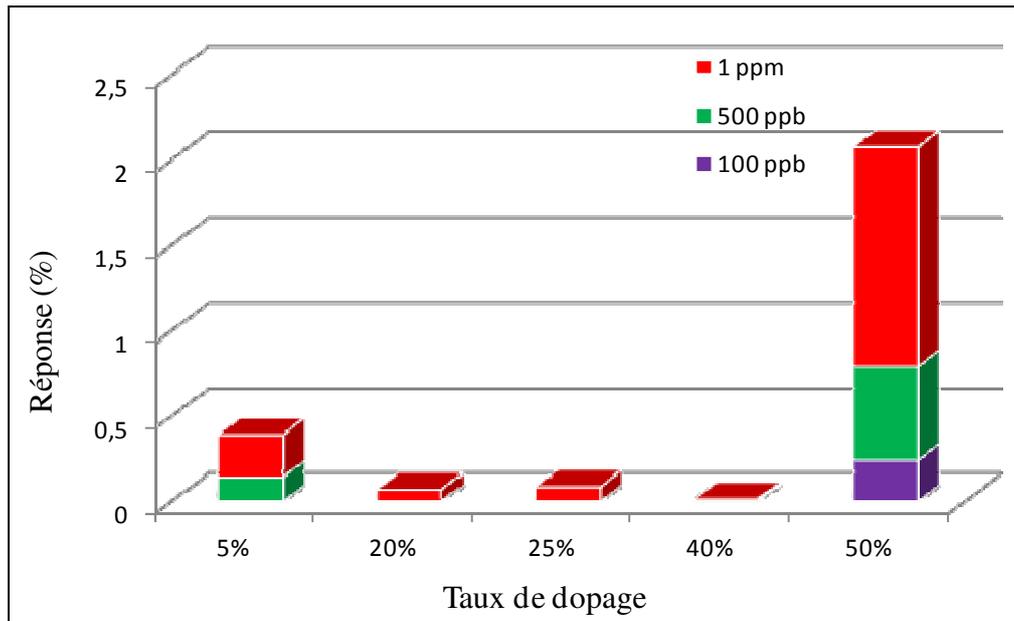


Figure II-21: Réponse des capteurs PANi(CSA)_x/SAN en fonction du taux de dopage

L'analyse de la figure II-21 permet de relever les points suivants quant aux performances du capteur PANi(CSA)-SAN:

- L'amplitude de réponse varie avec le taux de dopage, mais cette variation n'est pas proportionnelle.
- Les meilleures amplitudes de réponse correspondent aux faible (5%) et fort (50%) taux de dopage. Cette propriété, qui a été confirmée par des essais sur différents capteurs, ne suit pas les variations de la conductivité des composites. La réponse des capteurs dépend donc d'autres paramètres, ce qui nécessite de faire une étude plus approfondie et de réaliser d'avantage d'échantillons pour expliquer ce phénomène.
- La PFCD atteinte avec le capteur PANi-SAN est de 100 ppb, elle correspond à un taux de dopage maximum (50%) et présente une amplitude de réponse de 0.22%.
- En dessous de 100 ppb, les signaux délivrés par les capteurs sont très faibles, il est impossible de les détecter par les appareils de mesure.

Ces résultats montrent que le taux de dopage de la PANi est un paramètre qui influence directement les performances du capteur PANi-SAN. Ce capteur présente les meilleures performances lorsqu'il est dopé à 50%, mais la PFCD, dans nos expériences, est limitée à 100 ppb. Néanmoins, cette PFCD est toujours plus faible que celles rapportées dans la littérature pour des capteurs ayant un système similaire (basé sur la variation de la résistance ou de la conductance d'un composite contenant de la PANi).

La figure II-22 présente les résultats de l'étude réalisée sur le capteur PANi-PU.

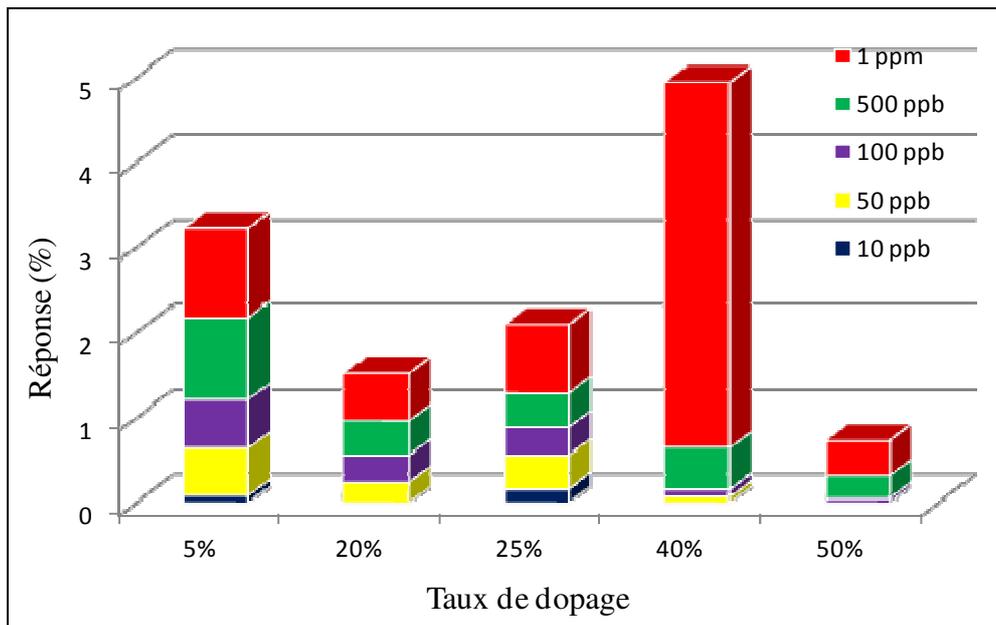


Figure II-22: Réponse des capteurs PANi(CSA)_x/PU en fonction du taux de dopage

L'analyse du graphe permet d'établir un classement des capteurs, selon la PFCD et l'amplitude de réponse à la PFCD (le nom du capteur est déterminé par le taux de dopage de la PANi contenue dans le composite utilisé pour sa fabrication) :



Figure II-23: Classement des performances des capteurs PANi(CSA)_x/PU en fonction du taux de dopage

Cette étude montre que le taux de dopage de la PANi contenue dans le composite influence les performances du capteur PANi-PU en termes de PFCD et d'amplitude de réponse. Cependant, il est intéressant de constater que cette influence n'est pas proportionnelle aux taux de dopage de la PANi dans la couche sensible. En effet, les composites 5% et 25% ont une PFCD de 10ppb, mais l'amplitude du signal est plus forte dans le cas du composite 25%. D'autre part, contrairement au composite PANi-SAN, le composite PANi-PU présente une faible réponse dans le cas du dopage maximum (50%).

Dans le cas des deux capteurs (PANi-PU et PANi-SAN), les réponses ne suivent pas les variations de la conductivité des composites. Cette propriété, qui a été confirmée par des essais sur différents capteurs, montre qu'il y a d'autres paramètres qui déterminent la réponse

des capteurs ce qui nécessite de faire une étude plus approfondie et de réaliser d'avantage d'échantillons pour expliquer ce phénomène.

Compte tenu des performances du capteur PAni(CSA)_{0.25}-PU, celui-ci a été choisi pour réaliser des études plus approfondies concernant la linéarité et la réversibilité ainsi que l'influence de la température et de l'humidité.

Le capteur PAni(CSA)_{0.25}-PU a été exposé à des concentration de NH₃ de 10, 20 et 100ppb pendant 3 minutes selon le protocole décrit au paragraphe III-1-b de ce chapitre. La figure II-24 présente les résultats de cette étude :

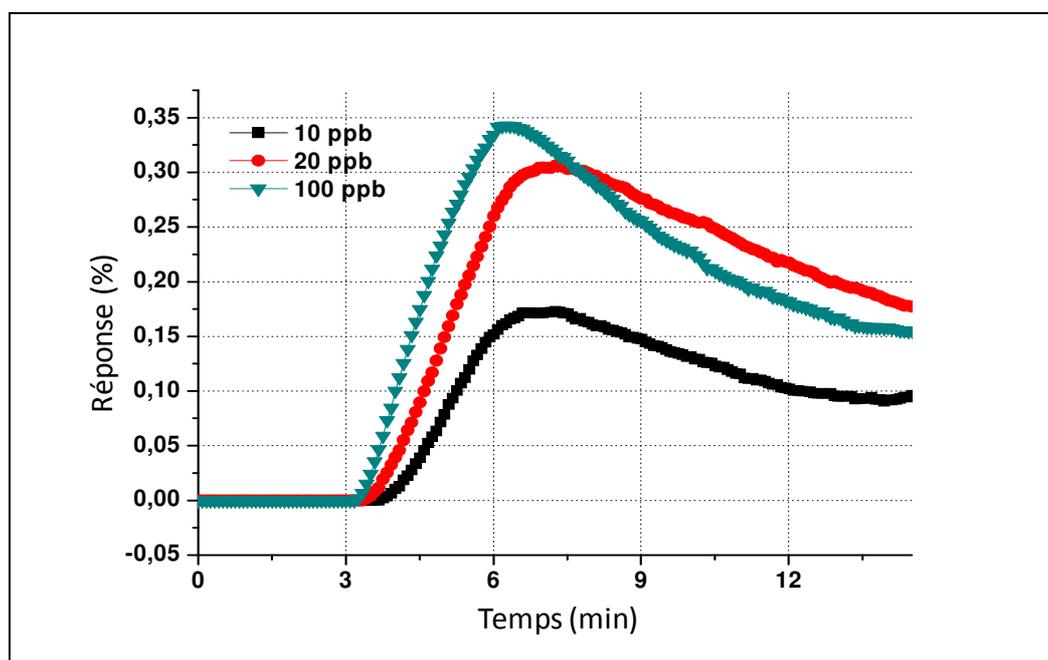


Figure II-24: Réponse du capteurs PAni(CSA)_{0.25}/PU exposé à 10, 20 et 100ppb d'ammoniac pendant 3 minutes

Les données du graphe sont regroupées dans le tableau II-5 :

[NH ₃] ppb	100	20	10
Réponse (%)	0.3530	0.3076	0.1639
Sensibilité (ppm ⁻¹)	0.0353	0.0615	0.1639
Temps de réponse (s)	31	45	56

Tableau II-5: Caractéristiques du capteur PAni(CSA)_{0.25}/PU exposé à 10ppb, 20ppb et 100ppb d'ammoniac pendant 3 minutes

On constate, selon les données du tableau que le capteur (CSA)_{0.25}/PU est sensible à des concentrations d'ammoniac de l'ordre de 10 ppb et présente des réponses qui varient de 0.16% à 10 ppb jusqu'à 0.35% à 100 ppb. Il est intéressant également de rappeler que cette réponse peut être amplifiée en intégrant le capteur dans une structure électronique adaptée, ce qui permettrait de diminuer encore plus la PFCD et d'augmenter la précision des mesures.

D'autre part, le temps de réponse du capteur augmente avec la diminution de la teneur en ammoniac, il passe de 31 s à 100 ppb à 56 s à 10 ppb. Toutefois, ce temps de réponse est toujours beaucoup plus faible que ce qui est rapporté dans la littérature pour de faibles concentrations d'ammoniac.

- **Linéarité des capteurs**

Afin de rendre compte de l'étalonnage du capteur, on trace l'évolution de la réponse en fonction de la teneur en ammoniac (Figure II-25).

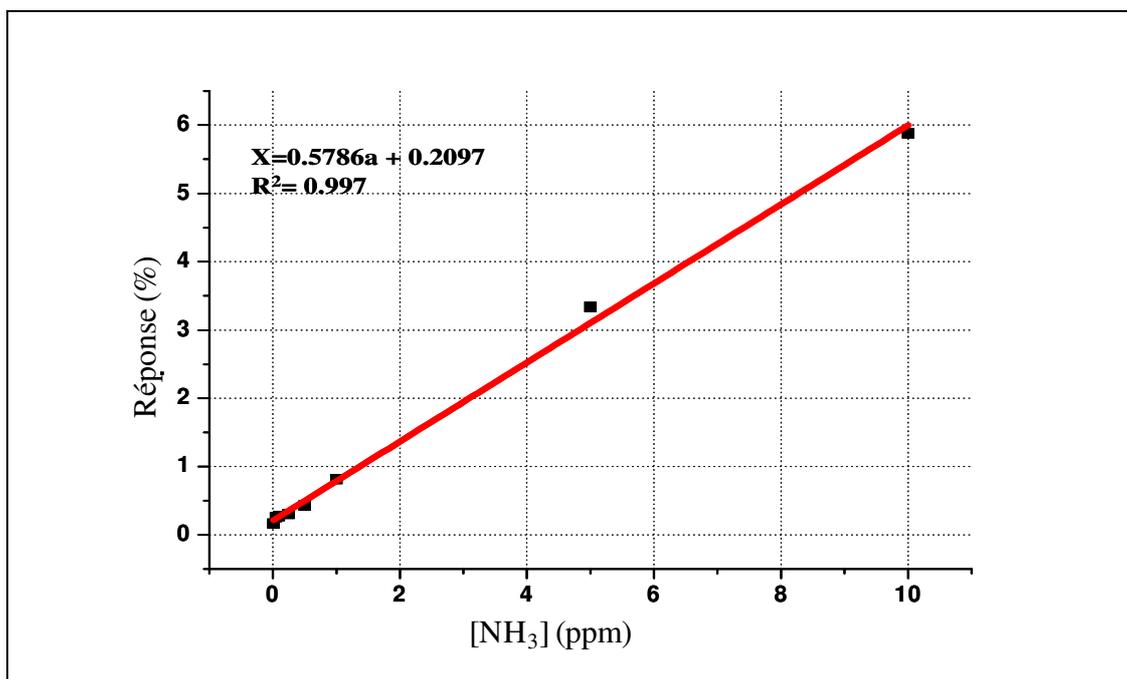


Figure II-25: Courbe d'étalonnage du capteur PANi(CSA)_{0.25}-PU après une exposition de 3min

L'évolution de la courbe suit une loi linéaire, ce qui confirme que la variation de la résistance du capteur est proportionnelle à la concentration en ammoniac, même à des très faibles teneurs. Cette propriété confirme que le capteur est capable de donner une information assez précise sur la concentration du gaz à partir de 10 ppb.

L'analyse des composites PANi(CSA)_x-PU et PANi(CSA)_x-SAN a permis de démontrer l'influence de la matrice et du taux de dopage de la PANi sur l'amplitude de réponse et la PFCD. En effet, cette étude a montré que le composite PANi(CSA)_x-SAN présente les meilleurs performances dans le cas d'un dopage maximum. Cependant, son domaine de détection est limité à 100 ppb, alors que le composite PANi(CSA)_x-PU est capable de détecter

des concentrations d'ammoniac de l'ordre de 10ppb avec une amplitude de réponse de l'ordre de 0.16%. [26, 27]

Ce résultat est très intéressant car il présente l'une des plus faibles limites de détection rapportées dans la littérature avec un système de détection similaire. De plus, le processus d'élaboration du capteur est simple avec un prix de revient réduit.

En effet, une étude qui date de 2009 montre une PFCD de 200 ppb avec un capteur ayant pour couche sensible un composite de PANi et de nanotubes de carbone [28].

f. Etude de la réversibilité

La réversibilité d'un capteur est l'un des facteurs les plus importants dans le jugement de ses performances. Ce paramètre caractérise l'aptitude du capteur à fournir la même indication lorsqu'on atteint une même valeur du mesurande. Il est en effet nécessaire que le capteur soit réversible pour avoir une longue durée de vie, et pour pouvoir faire des mesures successives sans perdre de précision.

Pour réaliser cette étude, le capteur PANi(CSA)_{0.25}-PU a été soumis à des cycles d'exposition en ammoniac à 10 ppm avec un temps de repos de 15 min pour un temps d'exposition de 3 min. L'analyse de ces cycles va permettre de déterminer la perte ou le gain de performance après chaque exposition ainsi que la réversibilité de la réponse du capteur.

Les résultats sont présentés sur la figure II-26 avec la variation de la réponse et de sa dérivée.

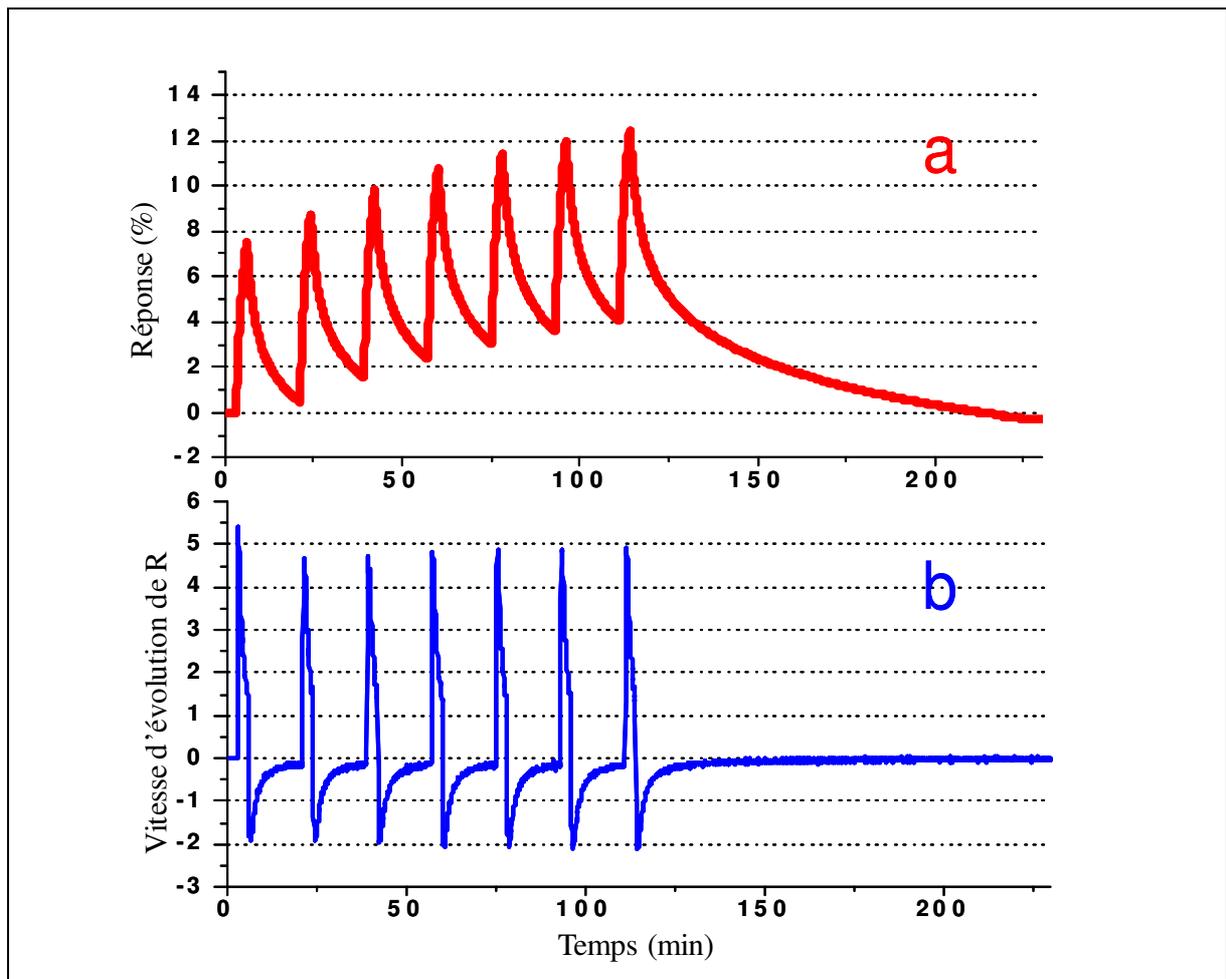


Figure II-26: Variation temporelle (a) et vitesse d'évolution de la résistance du capteur PANi(CSA)_{0,25}-PU exposé à 10 ppm d'ammoniac

L'analyse de la figure permet de relever les points suivants quant aux performances du capteur :

- La vitesse de réaction du capteur en présence d'ammoniac est nettement plus rapide lors du premier cycle et devient quasi constante à partir du deuxième cycle.
- La vitesse de retour à l'état initial est moins rapide que la vitesse d'augmentation de la résistance. Cette constatation s'explique par le fait qu'au moment de la déprotonation de la PANi, il y a un relargage d'ammoniac qui ralentit le rétablissement du niveau de conductivité en réagissant à nouveau avec la PANi.
- Même si la résistance n'a pas retrouvé sa valeur initiale au moment des répétitions de cycle, la vitesse de réaction est sensiblement identique pour chaque exposition.

Après la dernière exposition, il faut attendre un temps important (d'environ 1h30) pour que la conductivité initiale soit restaurée. Mais, les cycles montrent qu'il n'est pas utile de retrouver l'état initial pour détecter à nouveau de l'ammoniac avec le même capteur.

La figure II-26-b qui représente la dérivée de la réponse en fonction du temps, confirme que le temps de réponse est très court. Les ruptures de pente concordent avec les changements de nature de l'air d'exposition (état pollué et non pollué).

D'autre part, la vitesse d'évolution de la réponse en présence d'ammoniac est largement supérieure à la vitesse d'évolution de retour sous air non pollué (une fois l'ammoniac éliminé de l'atmosphère d'exposition). Rappelons ici que l'amplitude en présence d'ammoniac est calculée pour un temps d'exposition de 3 min alors que celle en présence d'air non pollué l'est pour un temps de repos de 15 min.

La variation des amplitudes avec le nombre d'exposition montre une amplitude de réponse maximum à la 1ère exposition puis une stabilisation pour les expositions suivantes. La résistance de ce capteur laissé sous air non pollué revient à sa valeur initiale après moins de 20 minutes.

g. Influence de la température et de l'humidité relative

Compte-tenu des conditions d'exposition de température et d'humidité relative (25°C, 50%HR), l'influence de ces deux paramètres doit être évaluée sur la réponse des capteurs. Il est donc nécessaire d'étudier le comportement des capteurs à des températures et des humidités relatives correspondant à des atmosphères rencontrées dans des locaux d'habitation ou de travail. Les capteurs ont donc été soumis à des températures comprises entre 10°C et 50°C et des humidités relatives allant de 25 à 75 %. Cette étude a été réalisée sur les composites PAni(CSA)_{0,25}-PU, qui ont montré les meilleures performances à 25 °C et 50%HR. Dans un premier temps, le capteur est exposé à un cycle de 1ppm d'ammoniac à 25 °C et à différentes humidités relatives. Puis, le même test a été réalisé à 50 % d'humidité relative et à différentes températures. L'évolution de la réponse des capteurs est enregistrée et l'ensemble des résultats est analysé et comparé pour déterminer l'impact de ces deux grandeurs d'influence sur le capteur étudié.

- **Influence de l'humidité relative sur la réponse du capteur**

Cette étude consiste à exposer le capteur PAni(CSA)_{0,25}-PU à 1 ppm d'ammoniac pendant 3 minute à 25°C et à des valeurs d'humidité relative de 25, 50 et 75%HR. Les résultats sont présentés sur la figure II-27 :

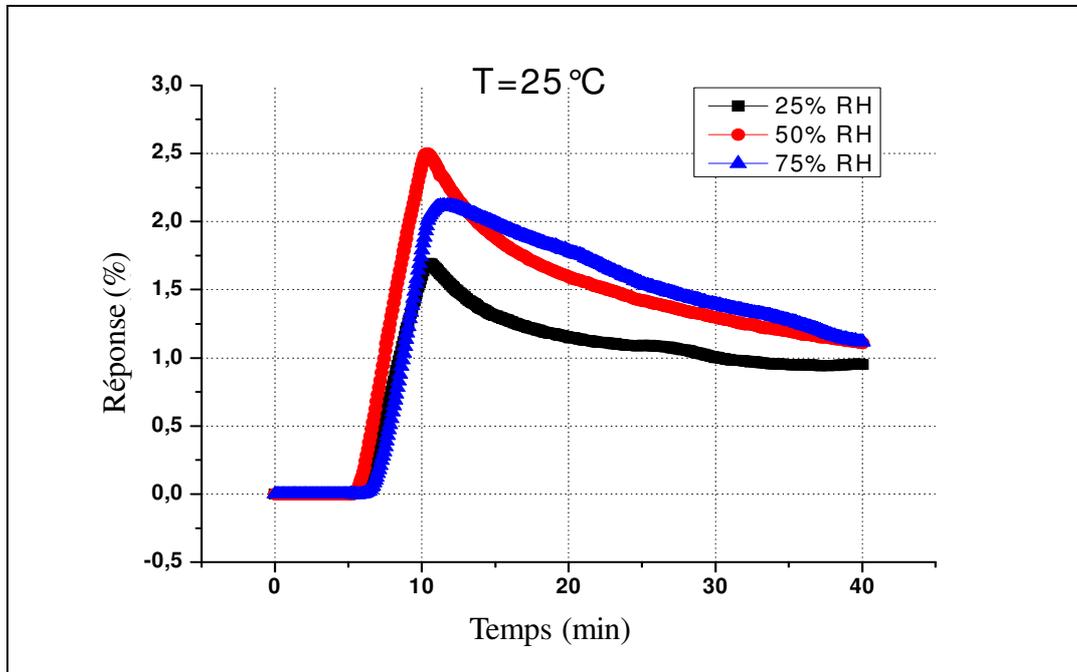


Figure II-27 : L'influence de l'humidité relative sur la réponse du capteur PAni(CSA)_{0,25}-PU: exposition à 1 ppm pendant 3 min à 25°C

La figure montre que les performances du capteur dépendent de l'humidité relative à 25°C, car on constate une variation de la réponse (de l'ordre de 1%) pour une variation de l'humidité relative de 50%, mais cette dépendance n'est pas proportionnelle.

En effet, il est observé un minimum de temps de réponse et un maximum d'amplitude de réponse aux taux d'humidité proches de 50%.

Cette analyse montre que le capteur est capable de détecter la présence d'ammoniac dans un intervalle de variation de l'humidité relative de 25% à 75% après une exposition courte (3 min). Mais il délivre de meilleures performances (réponse et temps de réponse) au voisinage de 50%.

- **Influence de la température sur la réponse du capteur**

Pour réaliser cette étude, le capteur PAni(CSA)_{0,25}-PU est exposé à 1 ppm d'ammoniac pendant 3 minutes à 50%HR et à différentes valeurs de la température. Le résultat de cette étude est présenté sur la figure II-28 :

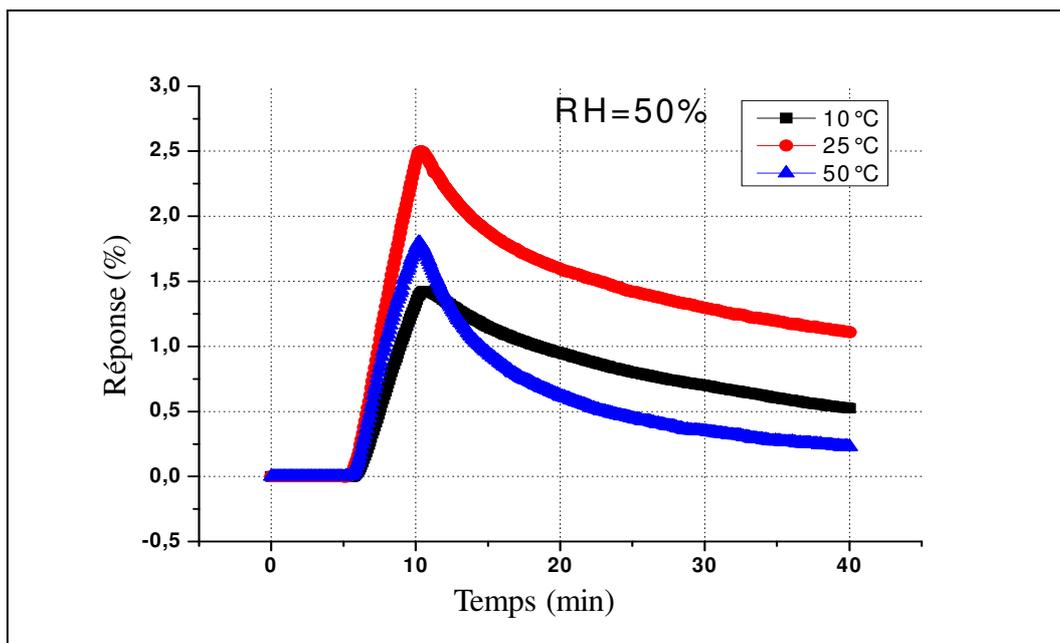


Figure II-28 : Influence de la température sur la réponse du capteur PANi(CSA)_{0.25}-PU: exposition à 1ppm pendant 3 min à 50%HR.

Nous constatons que la variation de la température dans la gamme étudiée (de 10 °C à 50 °C) et à 50 %HR, entraîne une variation de la réponse du capteur de l'ordre de 1% à 1ppm. Cette réponse prend la valeur de 1.4% à 10 °C et 1.8% à 50 °C avec un maximum de 2.6% à 25 °C. Cette constatation concorde avec la plupart des études réalisées avec un système de détection similaire. En effet, une étude de 2008 [29] a montré que la variation de la température entraîne une légère variation de l'amplitude de réponse, pour un capteur à base de PANi dopé à l'acide Chlorhydrique (HCl). Une deuxième étude [30] a montré que la variation de la réponse en fonction de la température est beaucoup plus importante dans le cas d'un capteur à base de PANi dopée à l'acide perchlorique (HClO₄⁻).

L'examen du rôle de la température et de l'humidité est primordial dans le cas des capteurs, car ce sont les deux grandeurs d'influence les plus prépondérantes. La caractérisation du capteur PANi(CSA)_{0.25}-PU en température et humidité relative correspondant à notre étude (de 10 à 50 °C et de 25 à 75%) montre que le capteur est capable de détecter l'ammoniac dans toute la gamme de mesure. En effet, le temps de réponse des capteurs est influencé uniquement par la variation de l'humidité relative, et atteint sa plus faible valeur à 50%. Il a été constaté également que le temps de réponse est un paramètre indépendant de la température.

Il a aussi été relevé que l'amplitude de réponse est sensible à la variation de température et à l'humidité relative. Cette variation est de l'ordre de 1% dans le cas d'une exposition à 1ppm.

Cette variation ne dégrade pas les performances du capteur dans le cas de fortes concentrations ($[\text{NH}_3] > 500 \text{ ppb}$) où l'amplitude de réponse est supérieure à 1%. Dans le cas des plus faibles concentrations, il est important de prendre en compte cette variation pour corriger la réponse du capteur ou encore de prolonger la durée d'exposition.

h. Sélectivité

La sélectivité du capteur $\text{PAni}(\text{CSA})_{0,25}\text{-PU}$ a été évaluée en exposant celui-ci à différents gaz présents dans l'atmosphère (CO , NO_2 , H_2S , CH_2O). Le protocole d'exposition aux polluants est identique à celui de l'ammoniac, et les concentrations des gaz testés correspondent à la valeur limite d'exposition VLE de chaque gaz.

Les résultats de ces tests (figure II-29) sont confirmés par des essais répétitifs sur chaque capteur :

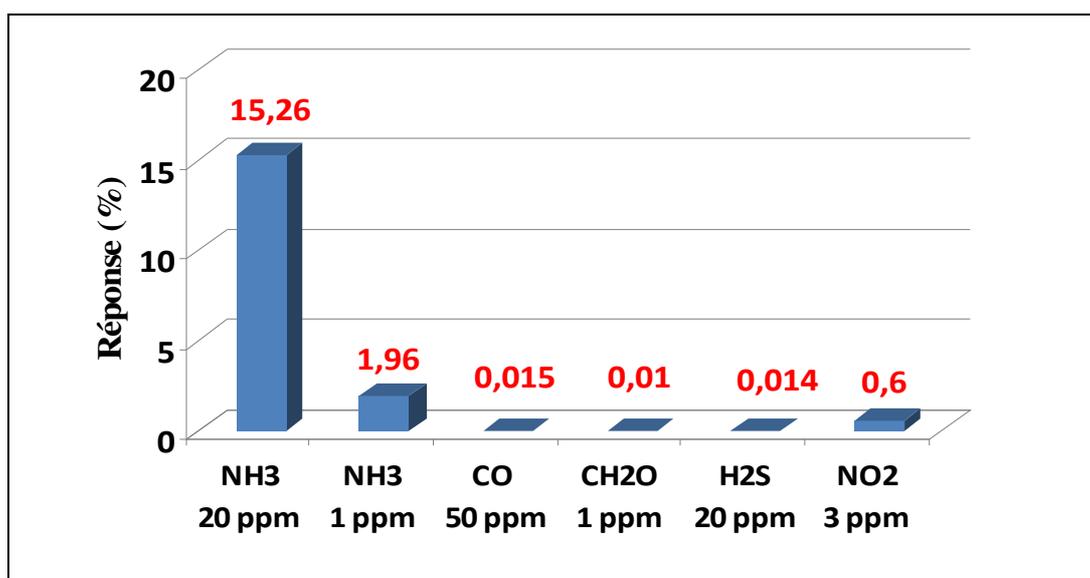


Figure II-29: Réponse du capteur $\text{PAni}(\text{CSA})_{0,25}\text{-PU}$ exposé à différents polluants pendant 3 minutes

Il est clair que la réponse du capteur $\text{PAni}(\text{CSA})_{0,25}\text{-PU}$ à l'ammoniac soit à la VLE (20 ppm) ou à faible concentration (1 ppm) est beaucoup plus importante comparée aux autres gaz. Ce résultat est très important, car il indique que le capteur peut identifier de faibles teneurs d'ammoniac parmi différents gaz même à des concentrations élevées. Cette caractéristique est un atout majeur du capteur, car elle permet d'éviter les fausses alertes dans le cas où le capteur est utilisé pour la surveillance des fuites d'ammoniac.

Il est intéressant de rappeler que la plupart des capteurs commercialisés, ne sont pas intrinsèquement sélectifs, mais ils sont dotés de filtres dont le rôle est de protéger la couche

sensible, et que leurs conditions d'utilisation préviennent des interférences possibles avec d'autres gaz.

IV. Conclusions

Cette étude nous a permis d'élaborer un capteur chimique doté d'une PFCD très basse et à bas coût (estimé à moins d'un euro), constitué de matériaux organiques à base de Polyaniline. L'ensemble des travaux a répondu aux objectifs que nous nous étions fixés au début de l'étude sur la mise au point des capteurs et l'évaluation de leurs performances. Pour cela, la synthèse de composites PANi(CSA)_x-matrice a été optimisée par un bon choix du taux de PANi, du type de matrice et du taux de dopage en vue d'obtenir un capteur doté d'une bonne sensibilité et capable de mesurer de faibles concentrations en NH₃ rencontrées dans certaine atmosphère.

Le composite optimisé est composé de 20% de PANi dopé CSA à 25%, dispersée dans une matrice de PU qui apporte de bonnes propriétés mécaniques et facilite la mise en œuvre sous forme de films. La synthèse respecte le cahier des charges fixé, à savoir qu'elle est réalisée avec un minimum d'étapes permettant ainsi un transfert industriel. De plus, des protocoles ont été élaborés pour la mise en œuvre des composites sous forme de films, et pour leur intégration dans le dispositif capteur afin d'évaluer leur résistance.

L'évaluation des performances des capteurs, a été réalisée dans une chambre d'exposition sous pression atmosphérique et permettant le contrôle de la température, de l'humidité relative et de la concentration du polluant. Enfin, un protocole d'analyse des performances a été mis au point avec comme élément d'évaluation l'amplitude de la variation de la résistance relative, le temps de réponse, la sensibilité, la PFCD et la réversibilité.

La caractérisation des capteurs élaborés a montré que la formulation de la couche sensible, en termes du taux de PANi compris dans le composite, de la nature de la matrice et du taux de dopage de la PANi, influence les performances des capteurs.

L'analyse des performances des capteurs a démontré que le capteur PANi(CSA)_{0.25}-PU présente des performances qui lui permette tout à fait de concurrencer les capteurs déjà sur le marché, en termes de PFCD (10 ppb), de sensibilité (0.1639 ppm⁻¹ à 10 ppb) et de temps de réponse (< à 1 minute).

La principale contrainte de ce capteur est la linéarité en basses concentrations. En effet, le capteur est linéaire jusqu'à 100 ppb, mais en dessous de cette valeur la variation de la réponse en fonction de la concentration en ammoniac n'est plus linéaire. Cela nécessite de faire des essais complémentaires pour définir les lois de variation de la réponse en basses concentrations, afin d'améliorer encore plus la précision.

En plus de la possibilité de détecter de faibles concentrations d'ammoniac, la PANi est utilisée dans d'autres applications basées particulièrement sur la conductivité contrôlable qu'offre ce polymère. Le blindage électromagnétique est l'une des autres applications très prometteuses de ce matériau. En effet, la PANi qui offre des propriétés électriques et mécaniques (sous forme de composite) modulables, permet de concevoir des matériaux de protection électromagnétiques très efficaces et avec un prix réduit par rapport aux matériaux de blindage habituels.

Dans le chapitre suivant nous allons voir comment à partir de la PANi, on peut concevoir une structure de blindage électromagnétique capable de concurrencer les performances des métaux et offrant de meilleures caractéristiques mécaniques.

Bibliographie chapitre 2

- [1] INRS, Fiche toxicologique N°16 : Ammoniac et solutions aqueuses (édition 2007)
- [2] M. Matsugushi, T. Asahi, *Propreties and stability of polyaniline nanofiber ammonia sensor fabricated by novel on-substrate method*, Sens. Actu.B, 160, 2011, pp 999-1004
- [3] M. O. Ansari, F. Mohammad, *Thermal stability, electrical conductivity and ammonia sensing studies on p-toluenesulfonic acid doped polyaniline: titanium dioxide (pTSA/Pani: TiO₂) nanocomposites*, Sens. Actu.B, 157, 2011, pp 122-129
- [4] A. A. Khan, U. Baig, M. Khalid, *Ammonia vapor sensing properties of polyaniline-Titanium (IV) phosphate cation exchange nanocomposite*, J. Haz. Mater. 186, 2011, pp 2037-2042
- [5] Y. Li, J. Gong, G. He, Y. Deng, *Synthesis of polyaniline nanotubes using Mn₂O₃ nanofibers as oxidant and their ammonia sensing properties*, Syn. Met., 161, 2011, pp 56-61
- [6] Y. Li, J. Gong, G. He, Y. Deng, *Fabrication of polyaniline/ titanium dioxide composite nanofibers for gas sensing application*, Mat. Chem. Tech., 129, 2011, pp 477-482
- [7] G.K. Prasad, T.P. Radhakrishnan, D.S. Kumar et M.G. Krishna, *Ammonia sensing characteristics of thin film based on polyelectrolyte templated polyaniline*, Sensors and Actuators B: Chemical 106 (2005) p.626-631
- [8] Max Appl (2006), Ammonia, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim: Wiley-VCH. DOI:10.1002/14356007.a02_143.pub2.
- [9] G. Ash, *Acquisition de données - Du capteur à l'ordinateur*. 2ème ed.Paris (2003), Dunod/Mesure, 528p.
- [10] J.D.WRIGHT, *Gas adsorption on phthalocyanines and its effects on electrical properties* , Progress in Surface Science, Vol. 31, p. 1 à 60 (1991)
- [11] M. DEBLIQUY, *Capteurs chimiques à semi-conducteurs organiques : les phtalocyanines*, Techniques de l'ingénieur, Réf. R2385 (2006)
- [12] M. Bouhadid, *Conception, caractérisation et mise en œuvre de matériaux organiques conducteurs pour des applications dans le domaine des capteurs chimiques*, Thèse, Chimie-Physique : Université de Pau et des pays de l'Adour (2008)
- [13] S. Koul, S.K Dhawan, S. Chandra, R. Chandra, *Conducting PANi as a sensor material for the detection of HCl vapours*, India J. Chem. 36A (1997) 901-904

- [14] L. Rebattet, E. Genies, J. Allegrud, M.J.J. Peneri, M.Escoubiers, *Polyaniline: evidence of oxygen-polarons interaction to explain the high selectivity values in oxygen/nitrogen gas permeation experiments*, Polym. Adv. Technol. 4 (1993) 32
- [15] S.B. Adelojin, G.G. Wallace, *Conducting polymers and the biological sciences: new tools for biomolecular communication*, Analyst 121 (1996) 699
- [16] M. Nechtschein, F. Genoud, C. Menardo, K. Mizoguchi, J.P. Travers, and B. Villeret, *The nature of the conducting state of polyaniline*, Synthetic Metals 29 (1989) p.211-218
- [17] M. Matsuguchi, A. Okamoto, and Y. Sakai, *Effect of humidity on NH₃ gas sensitivity of polyaniline blend films*, Sensors and Actuators B: Chemical 94 (2003) p.46-52
- [18] M. Matsuguchi, J. Io, G. Sugiyama et Y. Sakai, *Effect of NH₃ gas on the electrical conductivity of polyaniline blend films*, Synthetic Metals 128 (2002) p.15-19.
- [19] P.P. Sengupta et B. Adhikari, *Influence of polymerization condition on the electrical conductivity and gas sensing properties of polyaniline*, Materials Science and Engineering: A 459 (2007) p.278-285
- [20] V. Singh, S. Mohan, G. Singh, P.C. Pandey et R. Prakash, *Synthesis and characterization of polyaniline-carboxylated PVC composites: Application in development of ammonia sensor*, Sensors and Actuators B: Chemical 132 (2008)
- [21] H. Tai, Y. Jiang, G. Xie, J. Yu, X. Chen et Z. Ying, *Influence of polymerization temperature on NH₃ response of PAni/TiO₂ thin film gas sensor*, Sensors and Actuators B: Chemical 129 (2008) p.319-326
- [22] S. Wu, F. Zeng, F. Li et Y. Zhu, *Ammonia sensitivity of polyaniline films via emulsion polymerization*, European Polymer Journal 36 (2000) p.679-683
- [23] G.K. Prasad, T.P. Radhakrishnan, D.S. Kumar et M.G. Krishna, *Ammonia sensing characteristics of thin film based on polyelectrolyte templated polyaniline*, Sensors and Actuators B: Chemical 106 (2005) p.626-631
- [24] N.N. Hoang, *Réalisation et caractérisation de structure composites Polyaniline-Polyuréthane dans le domaine micro-ondes: modélisation et optimisation de blindage électromagnétique multicouche en utilisant un algorithme génétique*, Thèse, électronique: Université Bordeaux I (2005)
- [25] J.Gong, Y.Ly, Z.Hu, Z.Zhou, Y.Deng, *Ultra-sensitive NH₃ gas sensor from polyaniline nanograins enched TiO₂ fibers*, J. Phys. Chemistry C, 114 (2010) 9970-9974.
- [26] J.L. Wojkiewicz, V. N. Bliznyuk, S. Carquigny, N. El Kamchi, N. Redon, T. Lasri, A. A. Pud, S. Reynaud, *Nanostructured polyaniline-based composites for ppb range ammonia sensing*, Sensors and Actuators B, 160, 2011, pp 1394-1403

- [27] N. El kamchi, J.L. Wojkiewicz, N. Redon, T. Lasri, *Conception de composites PA_ni-PU pour la détection d'ammoniac*, acte de congrès: Matériaux et Nanostructures π -Conjugués, Obernai ,03-07 octobre 2011
- [28] L. He, Y. Jia, F. Menga, M. Li, J. Liu, *Gas sensors for ammonia detection based on polyaniline-coated multi-wall carbon nanotubes*, Materials Science and Engineering B 163 (2009) 76–81
- [29] M. Bouhadid, N. Redon, H. Plaisance, J. Desbrières et S. Reynaud, *Effect of Humidity on Ammonia Gas Sensitivity of Intrinsically Conducting Composite Films*, Macromolecular Symposia 268 (2008) p.9-13
- [30] A.L. Kukla, Y.M. Shirshov et S.A. Piletsky, *Ammonia sensors based on sensitive polyaniline films*, Sensors and Actuators B: Chemical 37 (1996) p.135-140

Chapitre III :

**Application à la réalisation d'un matériau de
blindage électromagnétique multicouche**

Sommaire

I. INTRODUCTION.....	100
II. GENERALITES SUR LE BLINDAGE ELECTROMAGNETIQUE	102
1. INTRODUCTION A LA THEORIE DE BLINDAGE	102
a. <i>Théorie du blindage électromagnétique</i>	102
b. <i>Types de mécanismes d'un blindage</i>	107
c. <i>Matériaux composites de blindage</i>	109
d. <i>Blindage électromagnétique avec la polyaniline dopée</i>	110
2. ETUDE DE LA PROPAGATION D'UNE ONDE DANS UNE STRUCTURE MULTICOUCHE.....	112
III. CARACTERISATION: MESURE DES PARAMETRES PHYSIQUES EN BASSES ET HAUTES FREQUENCES	118
1. MESURE DE LA CONDUCTIVITE	118
2. CARACTERISATION EN BASSES FREQUENCES (20HZ - 1MHZ).....	121
3. CARACTERISATION EN HYPERFREQUENCE	122
a. <i>Cellule pastille</i>	123
b. <i>Cellule à effet de bout</i>	125
c. <i>Guide d'onde rectangulaire</i>	126
IV. RESULTATS EXPERIMENTAUX	130
1. MATERIAUX ELABORES	130
2. CONDUCTIVITE STATIQUE.....	131
3. PERMITTIVITE DIELECTRIQUE	133
a. <i>Basses fréquences</i>	133
b. <i>Hautes fréquences</i>	135
5. EFFICACITE DE BLINDAGE.....	138
a. <i>Efficacité de blindage des films monocouches</i>	139
i. <i>Effet de la conductivité</i>	139
ii. <i>Effet de l'épaisseur</i>	140
iii. <i>Effet des charges magnétiques</i>	141
b. <i>Efficacité de blindage des films multicouches</i>	141
V. CONCLUSION	147
BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE 3	148

I. Introduction

L'utilisation croissante d'équipements électroniques fonctionnant en gamme de fréquences microondes a pour conséquence une augmentation sensible des risques de création d'interférences électromagnétiques et de perturbation des systèmes de télécommunication dans les domaines militaires, industriels et civils. En particulier cela peut avoir des conséquences dramatiques si la perturbation concerne par exemple des systèmes électroniques dans les domaines de l'aéronautique ou de l'automobile. Aussi, pour prévenir ces problèmes, il est nécessaire de protéger les équipements électroniques contre l'agression des ondes électromagnétiques. Pour ce faire, les circuits électroniques sont généralement confinés dans des boîtiers dont le rôle est de limiter le couplage avec l'environnement électromagnétique. Ce type de blindage est souvent réalisé en utilisant des matériaux conducteurs tels que les métaux, polymères chargés avec du noir de carbone ou des fibres métalliques. Bien que ces matériaux aient montré leur efficacité du point de vue électromagnétique, des progrès restent à faire pour améliorer les techniques de blindage. Les propriétés mécaniques des matériaux utilisés se dégradent avec le taux de charge et leur densité devient incompatible avec certaines applications (aéronautique, transports terrestres).

L'interaction entre une onde électromagnétique et un matériau provoque une atténuation de l'onde selon trois phénomènes: la réflexion, l'absorption et les réflexions multiples à l'intérieur du matériau. Ces phénomènes dépendent des propriétés physiques du matériau en termes de conductivité électrique, de permittivité diélectrique, de perméabilité magnétique et d'épaisseur.

Les recherches effectuées depuis une dizaine d'années visent à contrôler ces paramètres physiques pour proposer des métaux aptes à mieux réfléchir ou absorber des ondes électromagnétiques au sein d'un matériau [1]. De ce point de vue, les polymères conducteurs intrinsèques (PCI) ont montré un certain nombre d'avantages tels qu'une faible densité, la possibilité de réfléchir ou d'absorber les ondes électromagnétiques et un prix de revient réduit. Parmi ceux-ci la Polyaniline a un statut particulier dû à son faible coût, sa stabilité en conditions ambiantes, sa conductivité contrôlable sur un large intervalle et la possibilité de l'intégrer dans des composites présentant de très faibles seuils de percolation.

Les travaux de notre laboratoire s'inscrivent dans cette dynamique qui consiste à essayer de proposer des matériaux de substitution aux matériaux métalliques classiquement utilisés. Il a été montré que des structures multicouches optimisées à base de polymère conducteur pouvaient remplacer avantageusement les matériaux métalliques. Les matériaux synthétisés

au laboratoire permettent de répondre aux normes civiles (atténuation des ondes > 40dB) et militaires (atténuation des ondes >80 dB) sur de larges bandes de fréquences (50MHz – 100GHz) avec des masses par unité de surface inférieures à 200g/m² [2].

Cependant, jusqu'à présent les matériaux synthétisés avaient de hautes conductivités et agissaient surtout comme des réflecteurs d'ondes électromagnétiques. Or, les ondes réfléchies peuvent potentiellement pénétrer au sein d'un circuit à proximité et le perturber. Ainsi, pour certaines applications il est préférable de travailler sur le pouvoir d'absorption plutôt que sur la capacité de réflexion des matériaux développés. A titre d'illustration, nous pouvons citer l'exemple, des circuits d'alimentation des antennes dans les satellites qui génèrent des ondes électromagnétiques qui se réfléchissent sur les boîtiers de protection et viennent perturber ces circuits.

En réponse à cette problématique, il est donc important de développer des matériaux pour la fabrication d'absorbants d'ondes électromagnétiques. Une des voies investiguées est l'introduction de propriétés magnétiques dans la conception des matériaux dédiés à ce type d'applications.

II. Généralités sur le blindage électromagnétique

Cette partie du chapitre présente quelques notions importantes sur les propriétés de blindage électromagnétique des matériaux. Nous commençons par donner quelques éléments sur la théorie du blindage électromagnétique ainsi que les paramètres physiques dont il dépend, puis dans la deuxième partie, nous présentons les différents travaux réalisés sur des structures de blindage à base de PANi dopée.

Enfin nous terminons cette partie introductive par une étude des propriétés du blindage dans le cas d'un matériau multicouche.

1. Introduction à la théorie de blindage

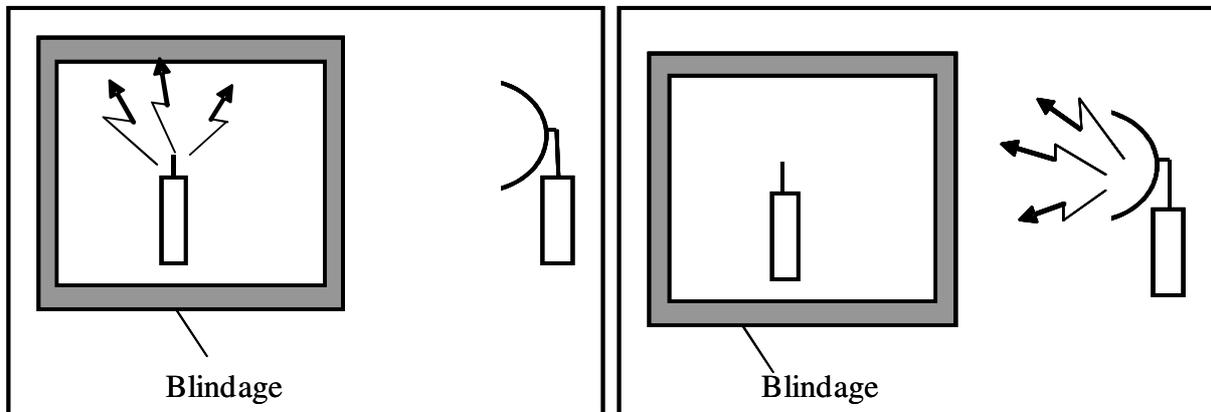
Une onde électromagnétique plane se compose d'un champ magnétique (champ \vec{H}) et d'un champ électrique (champ \vec{E}) perpendiculaires l'un par rapport à l'autre. Le rapport de \vec{E} à \vec{H} est défini comme étant l'impédance d'onde (en ohms) et dépend du type de source et de la distance entre la source et la structure de blindage. Les champs électriques sont caractérisés par des grandes impédances, tandis que les champs magnétiques sont caractérisés par des petites impédances. Loin de la source, le rapport de \vec{E} à \vec{H} reste constant et égal à 377Ω qui représente la valeur intrinsèque d'impédance de l'espace libre.

Dans la théorie du blindage électromagnétique, on définit deux régions, le champ proche et le champ lointain. Lorsque la distance entre la source de rayonnement et la structure de blindage est plus grande que $\lambda/2\pi$ (où λ est la longueur d'onde de la source), c'est la région dite de champ lointain, la théorie d'onde plane est alors appliquée pour le blindage électromagnétique dans cette région. Lorsque la distance est inférieure à $\lambda/2\pi$, on parle alors du champ proche; la théorie de blindage dans cette région est alors basée sur la contribution des champs électriques et magnétiques. L'efficacité du blindage notée SE pour «shielding effectiveness», exprimée en décibel (dB), est l'atténuation de l'intensité du champ électrique ou magnétique que le blindage est capable de réaliser.

a. Théorie du blindage électromagnétique

Un blindage ou un écran électromagnétique est une barrière conductrice qui sépare l'espace en deux régions, l'une contenant des sources de champs électromagnétiques, l'autre non. Le but d'un blindage est double : (1) contenir les émissions rayonnées à l'intérieur de l'enceinte

blindée, et (2) exclure les émissions rayonnées de sources se trouvant à l'extérieur de l'enceinte.



a- Contenir les émissions rayonnées

b- Exclure les émissions rayonnées

Figure III-1 : Intérêt d'un blindage électromagnétique

L'efficacité de blindage (SE), d'une barrière est définie comme le rapport de la puissance transmise P_t sur la puissance incidente P_i reçu par le système.

Quand une onde plane atteint la surface d'un matériau, des phénomènes de réflexion, transmission, et réflexion multiple sont observés (figure III.2). L'efficacité du blindage, est décrite par la formule suivante :

$$SE_{dB} = 10 \text{Log} \left(\frac{P_i}{P_t} \right) = 20 \text{Log} \left(\frac{E_i}{E_t} \right) = 20 \text{Log} \left(\frac{H_i}{H_t} \right) \quad (\text{éq. III-1})$$

On considère une onde plane, d'une fréquence f , se propageant selon l'axe oz et arrivant en incidence normale sur un matériau d'épaisseur t . (Fig. III.2).

Où P_i , E_i et H_i sont respectivement la puissance, l'intensité du champ électrique et l'intensité du champ magnétique incidents sur le matériau. P_t , E_t , H_t et P_r , E_r , H_r sont les équivalents transmis et réfléchis. [3]

E_1 , H_1 et E_2 , H_2 sont respectivement l'intensité du champ électrique et magnétique transmis à travers la surface ($z=0$) et réfléchis sur la surface ($z=t$) du matériau.

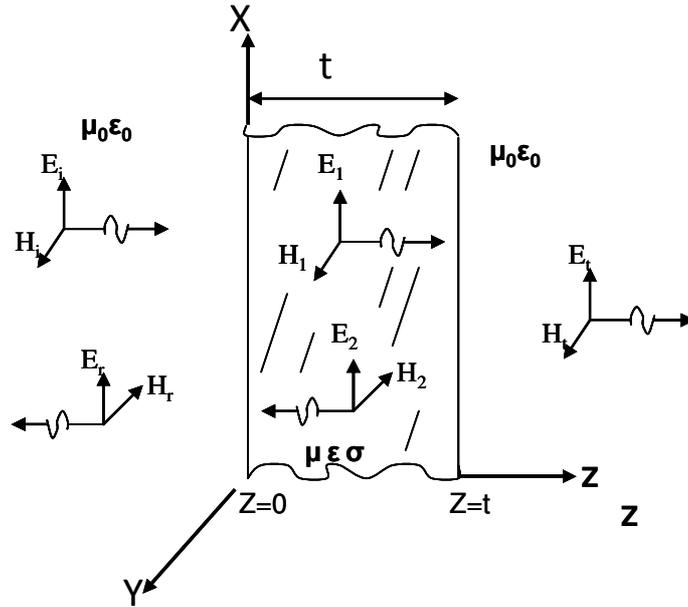


Figure III-2 : Phénomènes de réflexion et transmission d'une onde électromagnétique sur un matériau de blindage

Les différentes composantes du champ sont données par leur forme générale :

$$\vec{E}_i = E_i e^{-j\beta_0 z} \vec{a}_x \quad \vec{H}_i = \frac{E_i}{\eta_0} e^{-j\beta_0 z} \vec{a}_y \quad (\text{éq. III-2})$$

$$\vec{E}_r = E_r e^{j\beta_0 z} \vec{a}_x \quad \vec{H}_r = -\frac{E_r}{\eta_0} e^{j\beta_0 z} \vec{a}_y \quad (\text{éq. III-3})$$

$$\vec{E}_1 = E_1 e^{-\gamma z} \vec{a}_x \quad \vec{H}_1 = \frac{E_1}{\eta} e^{-\gamma z} \vec{a}_y \quad (\text{éq. III-4})$$

$$\vec{E}_2 = E_2 e^{\gamma z} \vec{a}_x \quad \vec{H}_2 = -\frac{E_2}{\eta} e^{\gamma z} \vec{a}_y \quad (\text{éq. III-5})$$

$$\vec{E}_t = E_t e^{-j\beta_0 z} \vec{a}_x \quad \vec{H}_t = \frac{E_t}{\eta_0} e^{-j\beta_0 z} \vec{a}_y \quad (\text{éq. III-6})$$

Avec $\beta_0 = \omega \sqrt{\epsilon_0 \mu_0}$ $\eta_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}}$ $\omega = 2\pi \cdot f$

et $\gamma = \sqrt{j\omega\mu(\sigma + j\omega\epsilon)} = \alpha + j\beta = 1/\delta + j\beta$ (éq. III-7)

$$\eta = \sqrt{\frac{j\omega\mu}{\sigma + j\omega\epsilon}}$$

L'amplitude du champ incident E_i est supposée connue. Afin de déterminer les amplitudes des champs E_r , E_1 , E_2 , et E_t , nous avons besoin de quatre équations :

- Continuité des composantes tangentes du champ électrique aux deux interfaces:

$$\vec{E}_i|_{z=0} + \vec{E}_r|_{z=0} = \vec{E}_1|_{z=0} + \vec{E}_2|_{z=0} \quad (\text{éq. III-8})$$

$$\vec{E}_1|_{z=t} + \vec{E}_2|_{z=t} = \vec{E}_t|_{z=t} \quad (\text{éq. III-9})$$

- Continuité des composantes tangentes du champ magnétique aux deux interfaces:

$$\vec{H}_i|_{z=0} + \vec{H}_r|_{z=0} = \vec{H}_1|_{z=0} + \vec{H}_2|_{z=0} \quad (\text{éq. III-10})$$

$$\vec{H}_1|_{z=t} + \vec{H}_2|_{z=t} = \vec{H}_t|_{z=t} \quad (\text{éq. III-11})$$

En remplaçant les expressions données par (III-2)-(III-11), on obtient les quatre équations suivantes :

$$E_i + E_r = E_1 + E_2 \quad E_1 e^{-\gamma t} + E_2 e^{\gamma t} = E_t e^{-j\beta_0 t} \quad (\text{éq. III-12})$$

$$\frac{E_i}{\eta_0} + \frac{E_r}{\eta_0} = \frac{E_1}{\eta} + \frac{E_2}{\eta} \quad \frac{E_1}{\eta} e^{-\gamma} - \frac{E_2}{\eta} e^{\gamma} = \frac{E_t}{\eta_0} e^{-j\beta_0 t} \quad (\text{éq. III-13})$$

La résolution de ces équations donne le rapport entre les champs incident et réfléchi:

$$\frac{E_i}{E_t} = \frac{(\eta_0 + \eta)^2}{4\eta_0\eta} \left[1 - \left(\frac{\eta_0 - \eta}{\eta_0 + \eta} \right)^2 e^{-2t/\delta} e^{-j2\beta t} \right] e^{t/\delta} e^{j\beta t} e^{-j\beta_0 t} \quad (\text{éq. III-14})$$

Simplification de l'équation (III-14)

On suppose que :

- 1) la barrière est constituée d'un « bon conducteur », par conséquent l'impédance intrinsèque du conducteur est beaucoup plus petite que celle de l'air:

$$\eta \ll \eta_0 : \quad \text{par conséquent,} \quad \frac{\eta_0 - \eta}{\eta_0 + \eta} \cong 1 \quad (\text{éq. III-15})$$

- 2) l'épaisseur de peau δ est beaucoup plus petite que l'épaisseur de la barrière t . $t \gg \delta$;

Donc :

$$e^{-\gamma} = e^{-\alpha t} e^{-j\beta t} = e^{-t/\delta} e^{-j\beta} \ll 1 \quad (\text{éq. III-16})$$

En remplaçant les équations (III-15) et (III-16) dans le résultat exact (III-14) et en prenant le module :

$$\left| \frac{E_i}{E_t} \right| = \left| \frac{(\eta_0 + \eta)^2}{4\eta_0\eta} \right| e^{t/\delta} \cong \left| \frac{\eta_0}{4\eta} \right| e^{t/\delta} \quad (\text{éq. III-17})$$

En prenant le logarithme pour exprimer l'efficacité de blindage en dB, on obtient :

$$SE_{dB} \cong 20 \log \left| \frac{\eta_0}{4\eta} \right| + 20 \log |e^{t/\delta}| \quad (\text{éq. III-18})$$

Dans cette expression, on ne tient pas compte des pertes dues aux réflexions multiples. Pour en tenir compte, on ajoute le terme M_{dB} à l'équation précédente :

$$SE_{dB} \cong 20 \log \left| \frac{\eta_0}{4\eta} \right| + 20 \log |e^{t/\delta}| + M_{dB} \quad (\text{éq. III-19})$$

Les pertes dues aux réflexions multiples sont données par le deuxième terme de l'équation (III-14) :

$$M_{dB} = 20 \log \left| 1 - \left(\frac{\eta_0 - \eta}{\eta_0 + \eta} \right)^2 e^{-2t/\delta} e^{-j2\beta t} \right| \cong 20 \log |1 - e^{-2t/\delta} e^{-j2t/\delta}| \quad (\text{éq. III-20})$$

Pour des blindages « bon conducteur » ($\beta \approx \alpha = 1/\delta$) dont l'épaisseur est beaucoup plus grande que la profondeur de pénétration, les pertes dues aux réflexions multiples peuvent être négligées.

Pour des épaisseurs telles que $t \ll \delta$, le facteur M devient négatif et réduit l'efficacité de blindage de la barrière.

Ex : $t/\delta = 0.1$, $M_{dB} = -11.8\text{dB}$

Pour l'approximation « bons conducteurs » ($\sigma \gg j\omega\epsilon$) nous avons les expressions suivantes :

▪ **Pertes dues à la réflexion :**

$$R_{dB} \cong 20 \log \left| \frac{\eta_0}{4\eta} \right| \quad (\text{éq. III-21})$$

$$\text{Avec } \eta = \sqrt{\frac{j\omega\mu}{\sigma + j\omega\epsilon}} = \sqrt{\frac{j\omega\mu}{\sigma}} \sqrt{\frac{1}{1 + j\omega\epsilon/\sigma}} \cong \sqrt{\frac{j\omega\mu}{\sigma}} \quad (\text{éq. III-22})$$

En introduisant (III-22) dans (III-21), on obtient

$$R_{dB} = 20 \log \left(\frac{1}{4} \sqrt{\frac{\sigma}{\omega \mu_r \epsilon_0}} \right) \quad (\text{éq. III-23})$$

▪ **Pertes dues à l'absorption :**

$$A_{dB} \cong 20 \log e^{t/\delta} = 20 t / \delta \log e = 8.6859 t / \delta \quad \text{avec} \quad \delta = \sqrt{\frac{2}{\omega \mu_r \sigma}}$$

$$\text{Alors} \quad A_{dB} = 6.1419 t \cdot \sqrt{\omega \mu_r \sigma} \quad (\text{éq. III-24})$$

Il est à noter que :

- **R** dépend du rapport σ/μ_r , il présente le mécanisme de blindage prédominant en basses fréquences.
- **A** dépend du produit $\sigma\mu_r$, il présente le mécanisme de blindage prédominant en hautes fréquences.

Le tableau III-1 présente les facteurs σ/μ_r et $\sigma\mu_r$ pour différents matériaux

Matériau	σ_r	μ_r	$\sigma\mu_r$	σ/μ_r
argent	1.05	1	1.05	1.05
Cuivre	1	1	1	1
Or	0.7	1	0.7	0.7
Aluminium	0.61	1	0.61	0.61
Bronze	0.18	1	0.18	0.18
Nickel	0.2	100	20	2.10^{-3}
Acier	0.1	1000	100	1.10^{-4}
Mu métal	0.03	20 000	600	$1,5.10^{-6}$
Super permalloy	0.03	100 000	3000	3.10^{-7}

Tableau III-1 : Facteurs σ/μ_r et $\sigma\mu_r$ pour différents matériaux

σ_r est définie comme $\sigma_r = \sigma / \sigma_{Cu}$

où $\sigma_{Cu} = 5.8.10^7 \text{ S.m}^{-1}$ est la conductivité du cuivre

b. Types de mécanismes d'un blindage

Le premier mécanisme de blindage électromagnétique est la réflexion R_{dB} caractéristique du blindage par les matériaux conducteurs. Pour réfléchir un rayonnement par une barrière, cette

dernière doit avoir suffisamment de porteurs de charge mobiles (électrons ou trous) qui interagissent avec le rayonnement électromagnétique. En conséquence, la barrière doit être conductrice, même si une conductivité élevée n'est pas requise. Par exemple, une conductivité de l'ordre de 10^2 S.m^{-1} est généralement suffisante.

Les métaux sont les matériaux les plus utilisés pour le blindage électromagnétique, ils fonctionnent principalement par la réflexion due aux électrons libres. Ainsi, les feuilles de métal sont souvent utilisées pour le blindage, mais elles présentent l'inconvénient d'être lourdes, encombrantes, sensibles à la corrosion et aux rayures.

Le deuxième mécanisme de blindage électromagnétique est l'absorption (A_{dB}). Pour observer une absorption importante de la radiation par une barrière, cette dernière doit contenir des dipôles électriques et/ou magnétiques qui interagissent avec les champs électromagnétiques. Les dipôles électriques peuvent être fournis par des matériaux ayant une valeur élevée de la constante diélectrique alors que les dipôles magnétiques peuvent être fournis par des matériaux ayant une valeur élevée de la perméabilité magnétique.

L'argent, le cuivre, l'or et l'aluminium sont des excellents matériaux pour la réflexion, en raison de leurs conductivités élevées. Le permalloy et le mu métal sont excellents pour l'absorption, en raison de leurs hautes perméabilités magnétiques. Les pertes par réflexion diminuent avec l'augmentation de la fréquence, tandis que les pertes d'absorption augmentent avec l'augmentation la fréquence (équations 20 et 21).

Le troisième mécanisme du blindage électromagnétique est dû aux réflexions multiples (M_{dB}). Il caractérise les réflexions à l'intérieur du matériau. Les pertes dues aux réflexions multiples peuvent être négligées lorsque l'épaisseur du matériau est importante par rapport à l'épaisseur de peau (éq. III-23).

Les pertes, dues à la réflexion, l'absorption ou aux réflexions multiples, sont exprimées en dB. La somme des trois coefficients de pertes présente l'efficacité de blindage (en dB).

$$SE_{dB} = R_{dB} + A_{dB} + M_{dB} \quad (\text{éq. III-25})$$

Le rayonnement électromagnétique à hautes fréquences ne pénètre que la région proche de la surface d'un conducteur électrique, c'est ce qu'on appelle l'effet de peau. L'intensité du champ électrique d'une onde plane pénétrant un conducteur décroît de manière exponentielle avec la profondeur à l'intérieur du conducteur. La profondeur à laquelle l'intensité du champ électrique tombe à $1/e$ de la valeur incidente est appelée épaisseur de peau (δ), qui est donnée par:

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{\pi \cdot f \cdot \mu \cdot \sigma}} \quad (\text{éq. III-26})$$

Avec : f = fréquence, μ = perméabilité magnétique = $\mu_0\mu_r$, μ_r =perméabilité magnétique relative, $\mu_0= 4\pi 10^{-7} \text{H.m}^{-1}$, σ = conductivité électrique (S.m^{-1}),

Ainsi, l'épaisseur de peau diminue avec l'augmentation de la fréquence, la conductivité ou la perméabilité.

Exemples :

- a. Le cuivre ; $\mu_r = 1$, $\sigma = 5,8 \times 10^7 \text{ S.m}^{-1}$, donc δ est de 2,09 μm à une fréquence de 1 GHz.
- b. Le nickel ; $\mu_r = 100$, $\sigma = 1,15 \times 10^7 \text{ S.m}^{-1}$, donc δ est de 0,47 μm à 1 GHz. La faible valeur de δ pour le nickel par rapport au cuivre est principalement due à sa nature ferromagnétique.

L'effet de peau est la tendance d'un courant électrique alternatif (AC) à se distribuer dans un conducteur de telle sorte que la densité de courant près de la surface du conducteur soit supérieure à celle à l'intérieur. Autrement dit, le courant électrique a tendance à circuler dans la « peau » du matériau conducteur.

c. Matériaux composites de blindage

Les matériaux composites à matrice polymérique contenant des charges conductrices constituent une alternative aux métaux pour le blindage en raison de leurs bonnes propriétés mécaniques, leur faible densité et la conductivité électrique modulable. Le rôle de la matrice polymère est d'améliorer les propriétés mécaniques du composite.

Pour une utilisation efficace d'un matériau composite pour le blindage électromagnétique, l'unité de dimension de l'additif conducteur doit être comparable ou inférieure à l'épaisseur de peau. Par conséquent, une unité de taille de 1 mm ou moins est généralement préférée.

Différents matériaux composites ont été utilisés pour réaliser des structures de blindage hautes performances: Saini et al. [4] ont obtenu une efficacité du blindage supérieure à 45 dB en utilisant un composite à base de Polyaniline dispersée dans une matrice de polystyrène et des nanotubes de carbone dans la bande de fréquence 12.4-18GHz.

d. Blindage électromagnétique avec la polyaniline dopée

La première étude de la PANi pour le blindage électromagnétique a été rapportée par Shacklette et ses collaborateurs en 1992 [5]. Dans cette étude, la PANi a été mélangée avec du chlorure de polyvinyle (PVC) afin de former un composite ayant une conductivité de 0.2 S.m^{-1} . L'efficacité de blindage pour les composites à base de PANi, ainsi que d'autres composites chargés de métal, a été mesurée et calculée théoriquement sur une plage de fréquences de 1 MHz à 3 GHz. L'efficacité du blindage mesurée concordait bien avec les calculs théoriques. Il a été constaté que l'efficacité du blindage des composites augmente avec la conductivité. Des atténuations de l'ordre de 70 dB ont été obtenues en champ lointain avec les composites de PANi.

Trivedi et Dhawan [6] ont réalisé des structures de PANi greffées sur des surfaces de tissus et ont mesuré leur efficacité de blindage en utilisant la méthode de transmission dans une ligne coaxiale dans la gamme de fréquences de 0.1MHz à 1GHz.

Les résultats ont montré que dans la gamme de fréquences de 1 MHz à 1 GHz, l'efficacité de blindage est de l'ordre de 16 à 18 dB alors qu'en basses fréquences ($f < 1\text{MHz}$) l'efficacité de blindage est supérieure à 40 dB. Il a été remarqué, pour ces structures, que le niveau de dopage, le type de dopant, ainsi que l'épaisseur de la couche de PANi, ont une forte influence sur l'efficacité de blindage.

Dans le cas des PCI (polymères conducteurs intrinsèques), la permittivité et le facteur de pertes ($\tan \delta$) sont tous deux importants pour le calcul de l'efficacité de blindage en raison du fort facteur de pertes des PCI ($\tan \delta$ varie de 0,5 à 7,0). La conductivité statique et la conductivité micro-ondes de la PANi dopée varient de 1 S.m^{-1} à 60000 S.m^{-1} à la température ambiante [7,8,9].

Les performances de blindage d'un matériau sont différentes dans le champ proche et le champ lointain. L'efficacité de blindage d'un film de PANi dopé par l'acide camphre sulfonique (CSA), mono ou double couche, a été étudié par Mäkelä et al. [10] en champ proche et en champ lointain dans une gamme de fréquences de 100KHz à 1GHz.

Selon l'étude, l'efficacité de blindage, en champ proche, diminue avec l'augmentation en fréquence. En plus, les structures en double-couche présentent des efficacités de blindage plus élevées que celles en mono couche. En champ lointain, l'efficacité de blindage pour les structures à une seule couche ou celles à double couche est indépendante de la fréquence.

Des mesures en bande X (8,2 - 12 GHz) sur des films de PANi/ N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP)/HCL, ont montré que l'efficacité de blindage augmente avec l'augmentation de la conductivité ainsi qu'avec l'épaisseur de l'échantillon. Par exemple, pour des composites à faible conductivité, augmenter la concentration de PANi de 14,4% à 16% entraîne une augmentation de l'efficacité de blindage de 2 à 3 dB (pour des échantillons de même épaisseur). Tandis qu'une augmentation de 9-10 dB de l'efficacité de blindage a été réalisée en augmentant l'épaisseur de 2 à 3,5 mm.

Pour des composites à haute conductivité, une forte augmentation de l'efficacité de blindage, d'environ 10 dB, est observée avec une augmentation de la concentration en PANi de 14,4% à 19,35%. Par contre, l'efficacité de blindage est peu affectée dans ce cas par l'augmentation de l'épaisseur de l'échantillon [11,12].

Selon Wessling [13], des mélanges à haute conductivité ($\sigma > 2000 \text{ S.m}^{-1}$) à base de PANi avec le chlorure de polyvinyle (PVC), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ou avec le polyester, ont montré des efficacités de blindage de 40 à 75 dB en champs proche et lointain. Cependant les propriétés mécaniques de ces mélanges n'étaient pas assez bonnes. En plus, les films réalisés avaient des épaisseurs de l'ordre de 2 à 3 mm qui sont supérieures aux besoins techniques (0.2-0.8 mm) pour des utilisations pratiques en blindage électromagnétique ou pour absorber les ondes.

Les valeurs d'atténuation sont directement liées aux paramètres intrinsèques du matériau (permittivité diélectrique ϵ , perméabilité magnétique μ et conductivité σ). Ces paramètres peuvent être réglés en faisant varier la composition du matériau. L'optimisation de la composition du matériau pour obtenir les valeurs des atténuations désirées, peut se faire en utilisant un algorithme d'optimisation de type algorithme génétique.

Cette nouvelle classe de matériaux, présente des valeurs de perméabilité magnétique élevée, dues à la nature magnétique des inclusions. Cette propriété va permettre de réaliser des structures de blindage électromagnétique classique en plus d'un blindage magnétique en basses fréquences. Celui-ci, difficile à réaliser, nécessite l'usage de matériaux ferromagnétiques.

L'objectif de ce travail, concernant l'application au domaine du blindage électromagnétique, est de réaliser une nouvelle structure de blindage électromagnétique à base de matériau composite hybride composé de PANi/ Poly Uréthane (PU)/ acide Camphre Sulfonique (CSA) avec des nano particules de Cobalt, qui répondent aux normes internationales et qui présentent

les plus forts coefficients d'absorption possibles. Afin d'élaborer des matériaux utilisables dans les transports aériens et terrestres, les matériaux réalisés doivent respecter la contrainte de légèreté, avec une masse par unité de surface inférieure à 200 g.m^{-2} .

En réponse à ces contraintes, nous proposons de réaliser un matériau de blindage multicouche, dont on optimise les paramètres physiques de chaque couche (conductivité, permittivité et perméabilité). Cette méthode va permettre d'améliorer l'efficacité de blindage tout en respectant la contrainte de légèreté.

2. Etude de la propagation d'une onde dans une structure multicouche

Considérons une structure de N couches, présentée dans la figure III-3, avec N+1 interfaces parallèles. Les deux interfaces 1 et N+1 sont en contact avec un espace semi-infini vide (ou rempli d'air).

La figure III-3 présente la réflexion (champ électrique E_{N+1-}) et la transmission (E_{0+}) d'une onde en incidence normale (E_{N+1+}). L'onde incidente est une onde plane correspondant aux conditions de champ lointain. Les signes + et - renvoient au sens de propagation, la source du rayonnement se trouvant sur la gauche de la figure selon la convention classique.

On suppose que chaque couche est homogène, isotrope et non magnétique. Les paramètres définissant la couche i sont notés: ϵ_i pour la permittivité, σ_i pour la conductivité et d_i pour l'épaisseur.

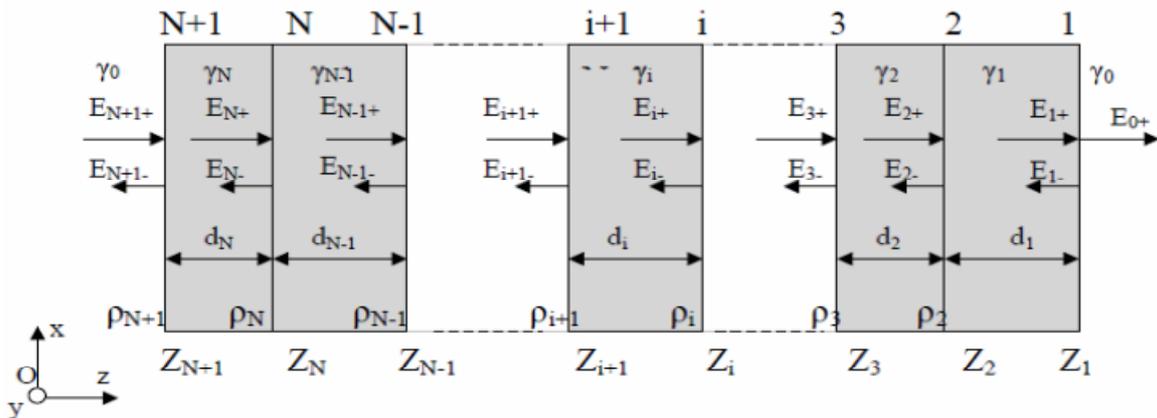


Figure III-3 : Schéma de la structure à N couches

Le coefficient de réflexion de l'ensemble de la structure est :

$$\rho_{N+1} = \frac{E_{N+1-}}{E_{N+1+}} \quad (\text{éq. III-27})$$

Le coefficient de réflexion sur l'interface i supposée isolé est $r_{i,i+1}$ ($i = 1 \dots N$) :

$$r_{i,i+1} = \frac{\gamma_i - \gamma_{i+1}}{\gamma_i + \gamma_{i+1}} \quad (\text{éq. III-28})$$

Où γ_i est la constante de propagation d'onde dans la couche i :

$$\gamma_i = j \frac{2\pi}{\lambda_0} \sqrt{\epsilon_i - j \frac{\sigma_i}{\omega \epsilon_0}} \quad (\text{éq. III-29})$$

λ_0 est la longueur d'onde dans le vide.

Pour la première couche

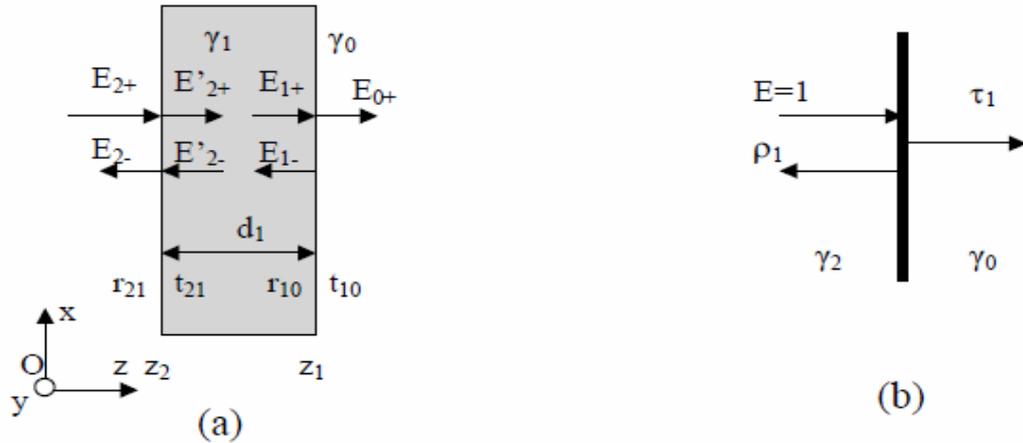


Figure III-4 : La structure monocouche détaillée (a), et les coefficients de transmission τ_1 et de réflexion ρ_1 de l'interface équivalente (b)

Avec : E_{i+} : intensité du champ électrique incident sur la surface z_i

E_{i-} : intensité du champ électrique réfléchi sur la surface z_i

Sur l'interface en z_2 , les conditions aux limites conduisent aux équations suivantes:

$$E_{2+} + E_{2-} = E'_{2+} + E'_{2-} \quad (\text{éq. III-30})$$

$$\frac{1}{Z_2} (E_{2+} + E_{2-}) = \frac{1}{Z_2} (E'_{2+} + E'_{2-}) \quad (\text{éq. III-31})$$

Par élimination, nous avons :

$$r_{21} = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1} = t_{21} - 1 \quad \text{et} \quad r_{10} = \frac{Z_1 - Z_0}{Z_1 + Z_0} = t_{10} - 1 \quad (\text{éq. III-32})$$

Sous forme matricielle:

$$\begin{bmatrix} E_{2+} \\ E_{2-} \end{bmatrix} = \frac{1}{t_{21}} \begin{bmatrix} 1 & r_{21} \\ r_{21} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E'_{2+} \\ E'_{2-} \end{bmatrix} \quad (\text{éq. III-33})$$

Il en est de même pour l'interface z_1 :

$$\begin{bmatrix} E_{1+} \\ E_{1-} \end{bmatrix} = \frac{1}{t_{10}} \begin{bmatrix} 1 & r_{10} \\ r_{10} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E'_{0+} \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{éq. III-34})$$

D'autre part, l'onde incidente se propage dans le matériau entre les interfaces en z_2 et en z_1 en fonction de $e^{-j\gamma_1 d_1}$. On peut écrire sous forme :

$$E'_{2+} = E_{1+} e^{j\gamma_1 d_1} \quad E'_{2-} = E_{1-} e^{-j\gamma_1 d_1} \quad (\text{éq. III-35})$$

$$\text{Ou :} \quad \begin{bmatrix} E'_{2+} \\ E'_{2-} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{j\gamma_1 d_1} & 0 \\ 0 & e^{-j\gamma_1 d_1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{1+} \\ E_{1-} \end{bmatrix} \quad (\text{éq. III-36})$$

A partir de III-31, III-32 et III-34 on trouve :

$$\begin{bmatrix} E_{2+} \\ E_{2-} \end{bmatrix} = \frac{1}{t_{21}} \begin{bmatrix} 1 & r_{21} \\ r_{21} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{j\gamma_1 d_1} & 0 \\ 0 & e^{-j\gamma_1 d_1} \end{bmatrix} \frac{1}{t_{10}} \begin{bmatrix} 1 & r_{10} \\ r_{10} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{0+} \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{éq. III-37})$$

A partir de III-32 :

$$\rho = \frac{E_{2-}}{E_{2+}} = \frac{e_{21} + r_{10} e^{-2j\gamma_1 d_1}}{1 + r_{21} r_{10} e^{-2j\gamma_1 d_1}} \quad (\text{éq. III-38})$$

$$\tau_1 = \frac{E_{0+}}{E_{2+}} = \frac{t_{21} t_{10} e^{-2j\gamma_1 d_1}}{1 + r_{21} r_{10} e^{-2j\gamma_1 d_1}} \quad (\text{éq. III-39})$$

A partir de ces relations, la couche peut être remplacée par une interface.

Dans le cas d'un multicouche

Le calcul commence de la même façon, puis on fait de même pour la couche 2 avec l'interface équivalente 1 (figure III-5), on obtient les coefficients de réflexion ρ_2 et de transmission τ_2 pour une structure bicouche :

$$\rho_2 = \frac{r_{32} + \rho_1 e^{-j2\gamma_2 d_2}}{1 + r_{32} \rho_1 e^{-j2\gamma_2 d_2}} \quad (\text{éq. III-40})$$

$$\tau_2 = \frac{t_{32} \tau_1 e^{-j2\gamma_2 d_2}}{1 + r_{32} \rho_1 e^{-j2\gamma_2 d_2}} \quad (\text{éq. III-41})$$

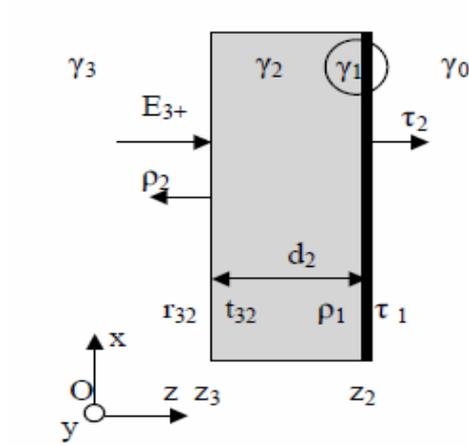


Figure III-5 : Coefficients de réflexion et de transmission d'une structure bicouche

En généralisant ce calcul pour la couche i dans la structure multicouche, nous obtenons :

$$\rho_i = \frac{r_{i+1,i} + \rho_{i-1} e^{-j2\gamma_i d_i}}{1 + r_{i+1,i} \rho_{i-1} e^{-j2\gamma_i d_i}} \quad (\text{éq. III-42-a})$$

$$\tau_i = \frac{t_{i+1,i} \tau_{i-1} e^{-j2\gamma_i d_i}}{1 + r_{i+1,i} \rho_{i-1} e^{-j2\gamma_i d_i}} \quad (\text{éq. III-42-b})$$

Finalement, nous trouvons les coefficients de réflexion ρ_N (paramètre S_{11}) et de transmission τ_N (paramètre S_{21}) de la structure à N couches :

$$S_{11} = \rho_N = \frac{r_{N+1,N} + \rho_{N-1} e^{-j2\gamma_N d_N}}{1 + r_{N+1,N} \rho_{N-1} e^{-j2\gamma_N d_N}} \quad (\text{éq. III-43})$$

$$S_{21} = \tau_N = \frac{t_{N+1,N} \tau_{N-1} e^{-j2\gamma_N d_N}}{1 + r_{N+1,N} \rho_{N-1} e^{-j2\gamma_N d_N}} \quad (\text{éq. III-44})$$

Représentation matricielle des coefficients de réflexion (S_{11}) et de transmission (S_{21})

L'objectif est de représenter la réflexion et la transmission d'une onde électromagnétique sur une structure multicouche dans un formalisme matriciel. A chaque couche i (figure III-6) est associée une matrice qui exprime le champ électromagnétique (E_{i+1}, H_{i+1}) à l'abscisse z_{i+1} en fonction de (E_i, H_i) à l'abscisse z_i .

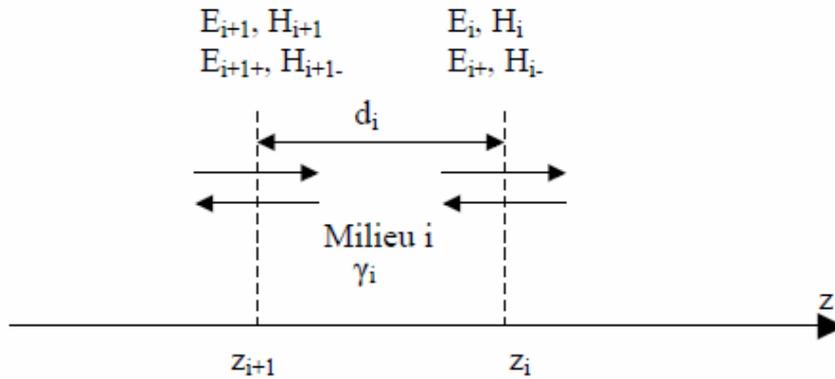


Figure III-6 : Expression des champs électromagnétiques aux deux positions z_i et z_{i+1}

Ce formalisme est proposé par Kong [14] et il est utilisé par différents auteurs [15,16,17]. La matrice caractéristique de la couche i est donnée par la relation suivante:

$$\begin{bmatrix} E_{i+1} \\ H_{i+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos(\gamma_i d_i) & -jZ_i \sin(\gamma_i d_i) \\ \frac{-j}{Z_i} \sin(\gamma_i d_i) & \cos(\gamma_i d_i) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_i \\ H_i \end{bmatrix} = [M_i] \begin{bmatrix} E_i \\ H_i \end{bmatrix} \quad (\text{éq. III-45})$$

où Z_i est l'impédance d'onde de la couche i :

$$Z_i = \left[\frac{\mu_i}{\epsilon_i + \sigma_i / j\omega} \right]^{1/2} \quad (\text{éq. III-46})$$

La structure multicouche est en contact avec deux espaces vides semi infinis donc :

$$Z_0 = Z_{N+1} = 377 \Omega$$

Pour la structure à N couches (figure III-3), le calcul du champ électromagnétique (E_{N+1}, H_{N+1}) s'effectue alors par récurrence sur N couches de la structure.

$$\begin{bmatrix} E_{N+1} \\ H_{N+1} \end{bmatrix} = \prod_{i=1}^N [M_i] \begin{bmatrix} E_0 \\ H_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_0 \\ H_0 \end{bmatrix} = [M] \begin{bmatrix} E_0 \\ H_0 \end{bmatrix} \quad (\text{éq. III-47})$$

Les coefficients de réflexion S_{11} et de transmission S_{21} sont données par:

$$S_{11} = \rho = \frac{(M_{11}Z_0 - M_{12}) - Z_{N+1}(M_{22} - M_{21}Z_0)}{(M_{11}Z_0 - M_{12}) + Z_{N+1}(M_{22} - M_{21}Z_0)} \quad (\text{éq. III-48})$$

$$S_{21} = \tau = \frac{2[M_{22}(M_{11}Z_0 - M_{12}) - M_{12}(M_{22} - M_{21}Z_0)]}{(M_{11}Z_0 - M_{12}) + Z_{N+1}(M_{22} - M_{21}Z_0)} \quad (\text{éq. III-49})$$

L'efficacité de blindage de la structure est calculée par :

$$SE = -20 \log |S_{21}| \quad (\text{éq. III-50})$$

Ce formalisme permet de simplifier les calculs, et de présenter l'efficacité de blindage d'une structure multicouche en fonction des propriétés physiques de chaque couche et de la fréquence.

III. *Caractérisation: mesure des paramètres physiques en basses et hautes fréquences*

Nous avons vu que l'efficacité de blindage d'un matériau dépend de ses paramètres électromagnétiques (conductivité électrique, permittivité et perméabilité) et de son épaisseur. Il est donc nécessaire de mesurer ses paramètres pour voir l'impact sur le niveau d'atténuation et pour déterminer les paramètres électromagnétiques optimaux pour une efficacité de blindage qui réponde aux différentes normes.

1. Mesure de la conductivité

Les méthodes les plus couramment rencontrées dans la littérature pour mesurer la conductivité en continu sont celles des quarts pointes [18] et de Van Der Pauw [19]. Nous optons pour la méthode de Van der Pauw car elle permet un contrôle efficace de l'homogénéité de l'échantillon. De plus elle est particulièrement adaptée à des échantillons de forme quelconque. Un banc de mesure automatisé par LABview a été mis en place par le département [20] (Figure III-7).

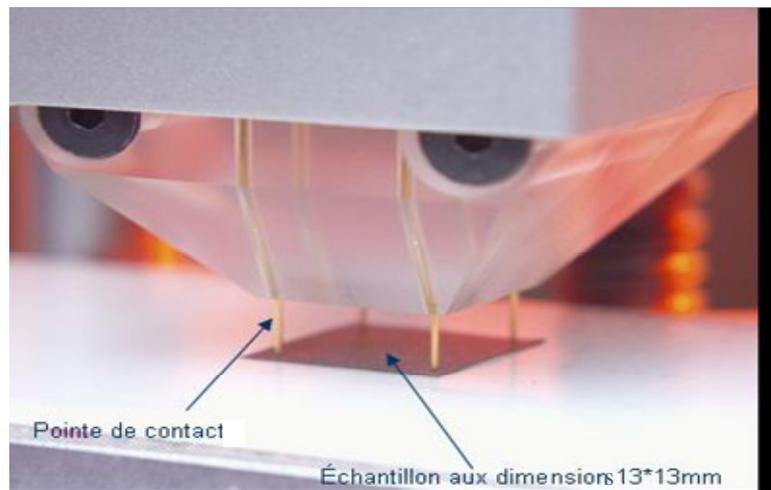


Figure III-7: Tête de mesure du banc de Van Der Pauw

La procédure de mesure consiste à établir quatre contacts sur les extrémités de l'échantillon (Figure III-7). Deux contacts vont servir à l'injection d'un courant continu, alors que les deux autres vont servir à la mesure de la tension créée par le courant injecté. La tension mesurée est caractéristique de la résistivité du matériau.

Pour augmenter la précision de mesure, il est nécessaire d'effectuer 8 mesures décrites sur la figure III-8 [21].

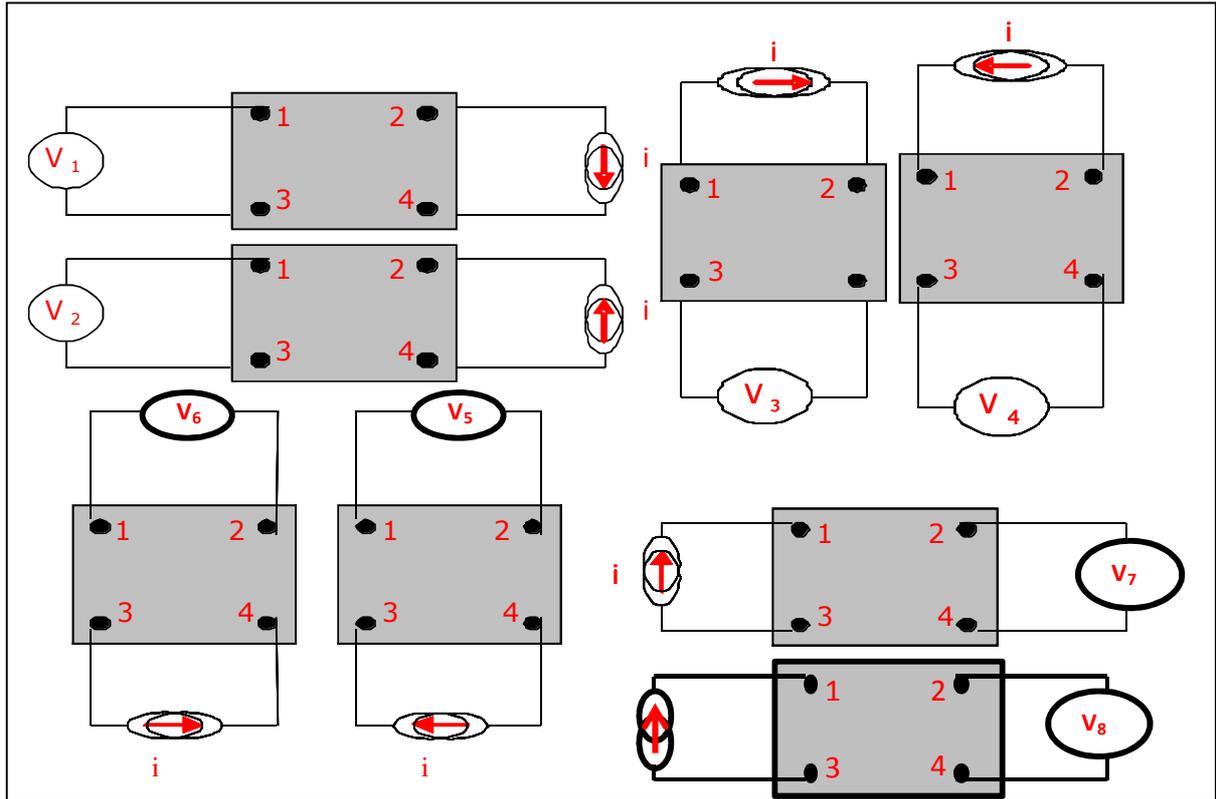


Figure III-8: Différentes configurations pour la mesure de la conductivité par la méthode Van Der Pauw

On peut déterminer par cette méthode deux valeurs de la résistivité ρ_a et ρ_b :

$$\rho_a = \left(\frac{\pi \cdot f_a \cdot e}{4 \cdot \ln(2I)} \right) \cdot (V_2 + V_4 - V_1 - V_3) \quad (\text{éq. II-51})$$

$$\rho_b = \left(\frac{\pi \cdot f_b \cdot e}{4 \cdot \ln(2I)} \right) \cdot (V_6 + V_8 - V_5 - V_7) \quad (\text{éq. II-52})$$

V_x : tension en Volt mesurée selon la figure III-8

I : Courant mesuré en Ampère

e : épaisseur du matériau

f_a, f_b : facteurs géométriques basés sur la symétrie de l'échantillon ($f_a=f_b=1$ pour une symétrie parfaite)

f_a et f_b sont déterminés en résolvant l'équation suivante :

$$\frac{q_x - 1}{q_x + 1} = \frac{f_x}{\ln 2} \cdot \text{Ar} \cos \left(\frac{1}{2} \exp \left(\frac{\ln 2}{f_x} \right) \right) \quad (\text{éq. II-53})$$

Où $q_a = \frac{V_2 - V_1}{V_4 - V_3}$ et $q_b = \frac{V_6 - V_5}{V_8 - V_7}$ (éq. III-54)

La moyenne de ces deux résistivités va nous permettre de déterminer la résistivité globale de notre matériau et d'en déduire sa conductivité, σ :

$$\rho = \frac{\rho_a + \rho_b}{2} \qquad \sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{éq. II-55})$$

Les conditions de validité de cette méthode sont les suivantes :

- les pointes de contacts sont petites devant la surface de l'échantillon
- l'épaisseur de l'échantillon doit être inférieure à 1/20 de l'espacement entre les contacts (12mm) de la tête de mesure du système (l'épaisseur maximale est de 600 μ m) [22].
- les contacts sont situés dans les coins de l'échantillon carré.
- ρ_a et ρ_b ne doivent pas différer de plus de 10% pour que le matériau soit considéré homogène.

Dispositif expérimental

Ce dispositif est automatisé via une interface GPIB à l'aide du logiciel de programmation graphique Labview. La plage de mesure s'étend de 10^{-2} à 10^6 S/m.

La source de courant injecte le courant continu désiré sur deux contacts de l'échantillon. L'ampèremètre permet de vérifier la compatibilité entre le courant injecté et l'échantillon sous test. Chaque échantillon peut supporter un courant maximal injecté. Si l'ampèremètre indique un courant injecté inférieur à cette valeur maximale, on autorise le voltmètre à mesurer la tension créée par la présence du courant dans l'échantillon. Le commutateur matriciel sélectionne automatiquement la combinaison appropriée pour envoyer le courant dans l'échantillon et mesurer les tensions de V_1 à V_8 .

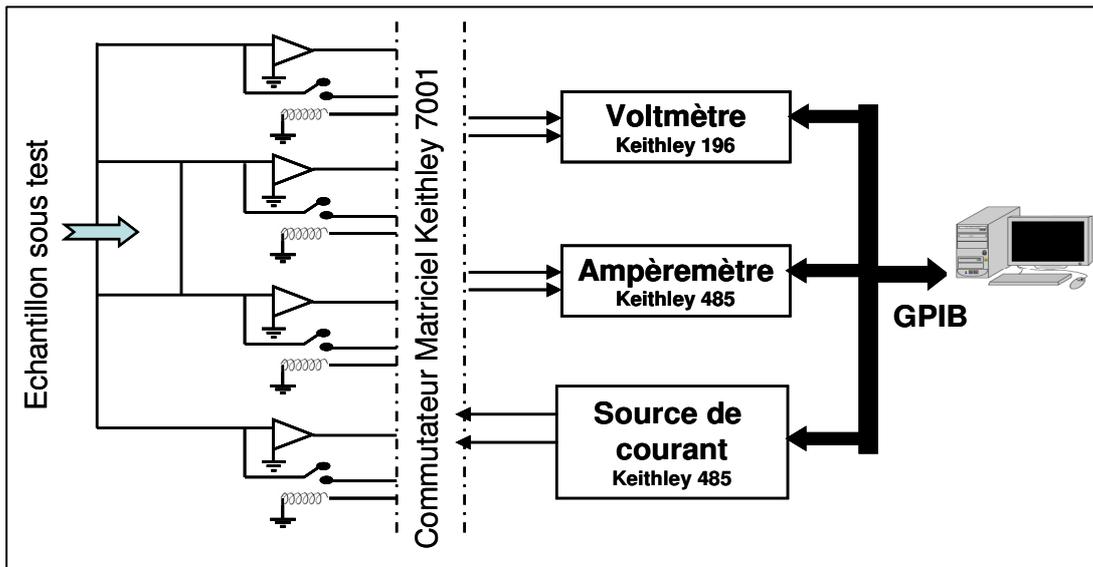


Figure III-9 : Dispositif expérimental de mesure de la conductivité par la technique VDP

Le banc de mesure est constitué d'une tête (Figure III-7) dans laquelle sont enchâssées quatre pointes, en or, montées sur ressort dont le bout est légèrement arrondi pour éviter les perforations de l'échantillon. Le système est monté sur des guides verticaux avec une molette de réglage de pression permettant d'ajuster la pression des quatre pointes de contact sur l'échantillon sous test.

2. Caractérisation en basses fréquences (20Hz - 1MHz)

Banc de mesure

Le laboratoire dispose d'un banc de mesure de la permittivité en basses fréquences (20Hz-1MHz). Il est constitué d'un LCR mètre « agilent4284 A » et d'une tête de mesure diélectrique « agilent16451 B ».



a- LCR mètre « Agilent 4284A »



b- Tête de mesure diélectrique « agilent16451 B »

Figure III-10 : Banc de mesure de la permittivité basses fréquences

La tête de mesure est composée de deux électrodes. L'échantillon à caractériser est placé entre les deux électrodes, on a ainsi l'équivalence de deux armatures métalliques avec un diélectrique pris en sandwich ce qui correspond à une capacité :

$$C = \frac{A \cdot \epsilon}{e} \quad (\text{éq. III-56})$$

Les pertes sont modélisées par une conductance, le schéma équivalent est donc une capacité en parallèle avec une conductance :

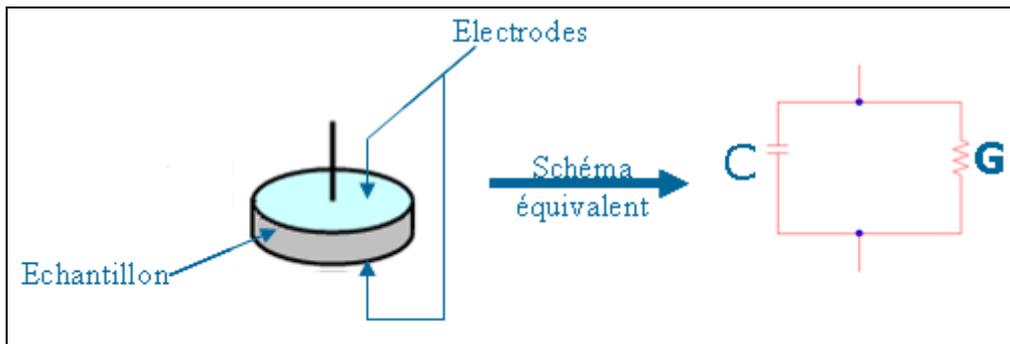


Figure III-11 : schéma électrique équivalent de la cellule de mesure

La permittivité est calculée à partir des équations suivantes:

$$\epsilon'_r = \frac{e \cdot C_p}{A \cdot \epsilon_0} \quad \epsilon''_r = \frac{e}{\omega R_p \cdot A \cdot \epsilon_0} \quad (\text{éq. III-57})$$

Avec $\epsilon_r = \epsilon'_r - j \cdot \epsilon''_r$ $\tan \delta = \frac{\epsilon''_r}{\epsilon'_r}$ (éq. III-58)

A : surface des électrodes ω : pulsation = $2 \cdot \pi \cdot f$

R_p : résistance mesurée C_p : capacité mesurée

e : distance entre les deux électrodes (épaisseur de l'échantillon).

Ce banc est piloté par un ordinateur à l'aide du logiciel LabVIEW.

Avant d'effectuer les mesures, un étalonnage des appareils est nécessaire pour corriger les erreurs systématiques. Cet étalonnage est effectué à l'aide de deux étalons commercialisés avec la tête de mesure : un court-circuit et un circuit ouvert. L'échantillon à caractériser est usiné en rondelle de 3cm de diamètre.

3. Caractérisation en hyperfréquences

Ces dernières années, la caractérisation de divers matériaux a nécessité le développement de nouvelles méthodes de mesure. Dans la gamme des micro ondes, les méthodes envisagées

utilisent généralement les cavités résonantes, la propagation libre, les sondes coaxiales et les lignes de transmission.

Cette partie du chapitre présente différentes méthodes de mesure des paramètres ϵ_r et μ_r dans le domaine des hyper fréquences, ensuite une méthode de mesure est sélectionnée à partir d'une étude bibliographique et en fonction d'un cahier des charges imposé par :

- La bande de fréquence de l'analyseur de réseau du laboratoire, comprise entre 50MHz et 20GHz.
- La forme des échantillons. Ceux-ci sont de petites dimensions; sous forme de poudre compactée ou de film déposé sur substrat.
- Le banc de mesure qui doit être facilement réalisable, facile à utiliser et peu coûteux.

a. Cellule pastille

Cette méthode a été mise au point pour la caractérisation diélectrique de matériaux solides ou de poudres compactées sous forme de pastille. Un plan détaillé de la cellule est donné sur la figure III-12-a et son schéma équivalent sur la figure III-12-b.

L'échantillon est pris en « sandwich » entre le conducteur central et un court circuit qui vient appuyer sur l'échantillon à l'aide d'un ressort.

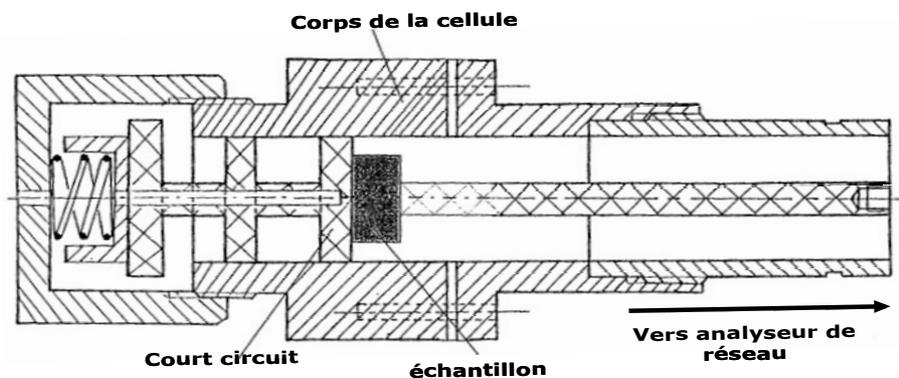


Figure III-12-a : Plan détaillé de la cellule pastille

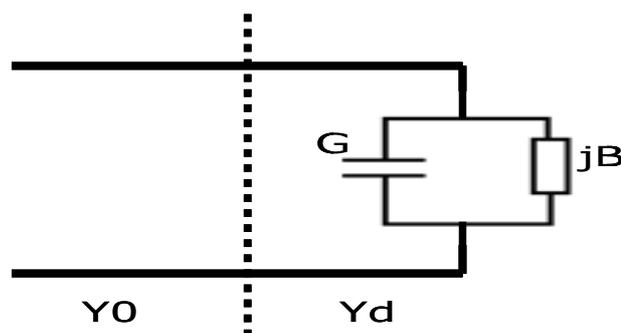


Figure III-12-b : Schéma équivalent de la cellule pastille

Y_d : admittance de la cellule avec le matériau

Y_0 : admittance caractéristique de la ligne coaxiale

La cellule a été conçue pour permettre la connexion d'éléments étalons en bout de cellule pour effectuer le calibrage de l'analyseur de réseau directement dans le plan d'entrée de l'échantillon. Les échantillons de diamètre 7mm doivent être métallisés pour éviter les problèmes liés au centrage de l'échantillon et pour minimiser l'effet de la capacité parasite.

Théorie de la méthode

A partir de la mesure du coefficient de réflexion S_{11} dans le plan de calibration, nous en déduisons l'admittance d'entrée Y_d qui s'écrit :

$$\frac{Y_d}{Y_0} = \frac{1-S_{11}}{1+S_{11}} = G + jC\omega = j\omega C_a (\epsilon' - j\epsilon'') \quad (\text{éq. III-59})$$

Où G représente la conductance du matériau :

$$G = C_a \omega \epsilon'' \quad (\text{éq. III-60})$$

C_a représente la capacité active :

$$C_a = \epsilon_0 \frac{S}{d} \quad (\text{éq. III-61})$$

Avec S est la surface entre les deux armatures.

d est l'épaisseur de l'échantillon.

$$C = C_a \epsilon' = \epsilon_0 \epsilon' \frac{S}{d} \quad (\text{éq. III-62})$$

C représente la capacité mesurée entre les deux armatures.

ϵ_0 est la permittivité du vide.

Y_0 représente l'admittance caractéristique du dispositif de mesure :

$$Y_0 = \frac{1}{Z_0} \quad (\text{éq. III-63})$$

Avec $Z_0 = 50$ Ohms

A partir des équations (III-52) à (III-55), nous en déduisons les constantes diélectriques du matériau :

$$\epsilon' = \frac{d}{\epsilon_0 \cdot S} C \quad (\text{éq. III-64})$$

Et
$$\varepsilon'' = \frac{d}{\varepsilon_0 S \omega} G \quad (\text{éq. III-65})$$

Contrairement aux autres techniques de mesure où seul le mode fondamental se propage, des modes supérieurs peuvent exister avec la cellule pastille, ce qui réduit la bande de fréquence de mesure pour les échantillons présentant une valeur de permittivité élevée à $f < 1\text{GHz}$.

b. Cellule à effet de bout

Cette méthode permet des mesures de la permittivité dans la bande de fréquence allant de 100MHz jusqu'à 10GHz. Le principe de la méthode est basé sur la mesure du coefficient de réflexion à l'interface coaxial/échantillon, puis une méthode de calcul numérique est mise au point pour extraire la permittivité à partir du coefficient de réflexion mesuré.



Figure III-13-a : Cellule à effet de bout

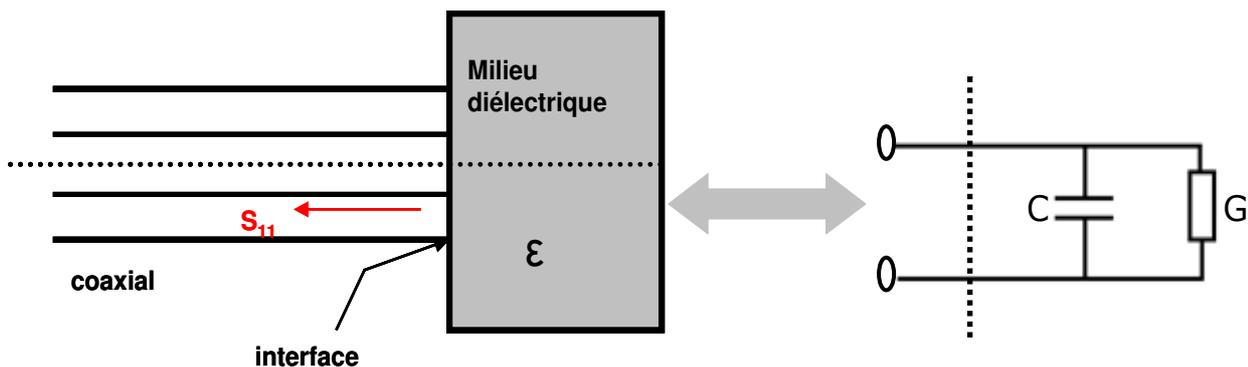


Figure III-13-b : Schéma de principe et schéma équivalent de la cellule à effet de bout

Le schéma équivalent de la cellule à effet de bout est composé d'une capacité C en parallèle avec une conductance G (Figure III-13-b). Les études ont montré que lorsque $d/\lambda < 0.04$, la conductance G est négligeable par rapport à la capacité C . On utilise alors un modèle capacitif pour déterminer la permittivité de nos matériaux [23].

La cellule à effet de bout est connectée à l'analyseur de réseau via un câble coaxial avec des connexions de type APC 7mm et SMA 3.5mm.

La limite en fréquence de cette méthode dépend du diamètre de la cellule; dans notre cas; la sonde est de 3.5mm de diamètre et peut monter en fréquence jusqu'à 5 GHz. Cette limite est imposée par la conductance G qui représente les pertes par rayonnement qui sont liées directement aux dimensions de la cellule [2].

Théorie de la méthode

A l'aide de l'analyseur de réseau, on mesure le coefficient de réflexion (paramètre S_{11}) qui est lié directement à l'admittance équivalente de l'échantillon en contact avec la cellule notée Y :

$$Y = G + jB \quad (\text{éq. III-66})$$

$$S_{11} = \frac{Y_0 - Y}{Y_0 + Y} \quad (\text{éq. III-67})$$

Où: Y_0 est l'admittance caractéristique du coaxial:

$$Y_0 = 1/Z_0 = 1/50 \Omega \quad (\text{éq. III-68})$$

Dans la bande de fréquence concernée ($f < 5\text{GHz}$), la capacité C est présentée sous la forme:

$$C = C_0 \cdot \varepsilon^b \quad (\text{éq. III-69})$$

Où C_0 et b sont des constantes qui dépendent de la sonde,
 ε est la permittivité du milieu en contact avec la sonde.

Les paramètres C_0 et b sont indépendants de la fréquence

Donc l'admittance d'entrée de la sonde est donnée par :

$$Y = j\omega C_0 \varepsilon^b \quad (\text{éq. III-70})$$

Si C_0 et b sont connus, alors la permittivité est déterminée par la mesure du paramètre S_{11} .

Différentes méthodes pour déterminer les constantes C_0 et b sont données dans la partie expérimentale.

c. Guide d'onde rectangulaire

C'est une technique en configuration quadripôle qui permet de mesurer les paramètres de réflexion S_{11} et de transmission S_{21} sur un échantillon de forme parallélépipède, et qui permet par la suite d'extraire la permittivité et la perméabilité de l'échantillon à caractériser. La

bande de fréquence sur laquelle est réalisée la caractérisation électromagnétique est celle où se propage le mode fondamental seul: elle dépend de la taille de la section de la ligne (a et b). Deux standards ont été utilisés pour couvrir la bande de fréquence 8-18GHz. Ces standards ainsi que les longueurs des portes échantillons (d) réalisés sont donnés dans le tableau III-2:

Bande de fréquence (GHz)	a (mm) x b (mm)	d (mm)
X : 8.2 – 12.4	22.86 x 10.16	20 ; 10 ; 5
Ku : 12.4 - 18	15.81 x 7.9	20 ; 10 ; 5

Tableau III-2 : Dimensions des standards et portes échantillons

Une vue schématique de la cellule est donnée sur la figure III-14-b. Elle est constituée des éléments suivants :

- Deux transitions « coaxial-guide » permettant de connecter la cellule à l'analyseur de réseau via des câbles coaxiaux et des connections de type APC 7mm.
- Deux tronçons de guide placés à la suite des transitions assurant la liaison jusqu'au porte-échantillon. Leurs longueurs sont choisies supérieures à trois fois la longueur d'onde guidée pour assurer l'établissement du mode TE_{01} .
- Un porte échantillon rempli du matériau à caractériser est inséré entre les deux tronçons de guide.

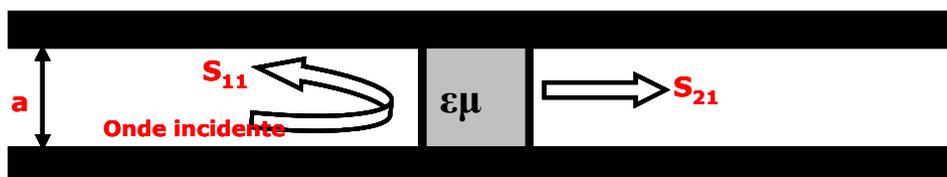


Figure III-14-a : Schéma de principe de la mesure en guide rectangulaire

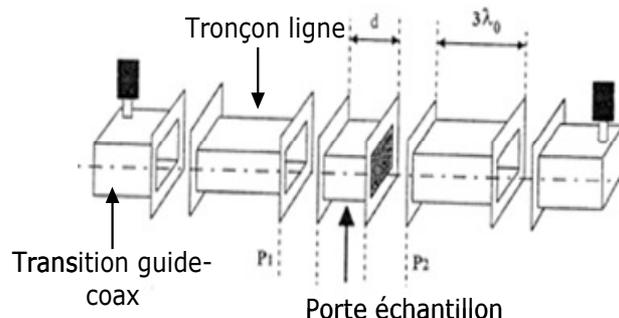


Figure III-14-b : Cellule et banc de mesure en guide rectangulaire

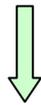
Le banc de mesure en guide d'onde rectangulaire est facilement réalisable. Le principal inconvénient est d'utiliser des échantillons avec des dimensions de plus en plus importantes au fur et à mesure que nous descendons en fréquence.

Théorie de la méthode : Méthode de Nicholson Ross Weir (NRW)

Nicholson, Ross et Weir [24] sont les premiers à avoir proposé une procédure de calcul des paramètres électromagnétiques d'un matériau basée sur des mesures de paramètres de réflexion/transmission.

La procédure de NRW est compatible avec le guide d'onde rectangulaire où seul le mode TE₀₁ se propage, elle est présentée par les équations suivantes :

S₁₁, S₂₁



$$K = \frac{S_{11}^2 - S_{21}^2 + 1}{2S_{11}} \quad (\text{éq. III-71})$$

$$\Gamma = K \pm \sqrt{K^2 - 1} \quad (\text{éq. III-72})$$

Avec $|\Gamma| \leq 1$

$$T = \frac{S_{11} + S_{21} - \Gamma}{1 - (S_{11} + S_{21})\Gamma} \quad (\text{éq. III-73})$$

$$\frac{1}{\Lambda^2} = \left[\frac{j}{2\Pi d} \text{Ln}(T) \right]^2 \quad (\text{éq. III-74})$$

$$\epsilon^* = \frac{\lambda_0^2 \left(\frac{1}{\Lambda^2} + \frac{1}{\lambda_c^2} \right)}{\mu^*} \quad (\text{éq. III-75-a}) \quad \mu^* = \frac{\lambda_{0g}}{\Lambda} \left(\frac{1+\Gamma}{1-\Gamma} \right) \quad (\text{éq. III-75-b})$$

Avec :

$$\lambda_0: \text{longueur d'onde dans le vide} \quad \lambda_0 = \frac{C}{F} \quad (\text{éq. III-76})$$

$$\lambda: \text{longueur d'onde de coupure} \quad \lambda_c = 2a \quad (\text{éq. III-77})$$

$$\lambda_{0g}: \text{Longueur d'onde guidée} \quad \lambda_{0g} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{1}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda_c^2}\right)}} \quad (\text{éq. III-78})$$

Dans un premier temps, on calcule les termes Γ (coefficient de la première réflexion) et T (coefficient de transmission) et le terme $1/\Lambda^2$ à partir des paramètres S mesurés en utilisant les équations (III-70)- (III-73). Ensuite, la permittivité et perméabilité sont calculées à l'aide des équations (III-75-a) et (III-75-b).

Les courbes de permittivité et perméabilité sont tracées à l'aide d'un code de calcul programmé dans l'environnement Scilab.

IV. Résultats expérimentaux

Dans cette partie du chapitre, nous allons présenter les résultats des mesures des paramètres physiques (conductivité, permittivité et perméabilité) des échantillons PANi-PU chargés de particules magnétiques CCo (carbone enrobé de cobalt) en fonction de la fréquence et de la composition.

La connaissance de ces paramètres physiques permet d'alimenter le modèle du matériau de blindage multicouche présenté dans le paragraphe III-2. Ce modèle peut prévoir le comportement électromagnétique d'un matériau multicouche en fonction des paramètres physiques de chaque couche. Par conséquent, il est donc possible, à l'aide de ce modèle, de déterminer les caractéristiques optimales d'un matériau multicouche pour obtenir les propriétés de blindage électromagnétique désirées dans les bandes de fréquences X (8.2-12.4GHz) et Ku (12.4-18GHz).

Nous présentons dans un premier temps l'ensemble des échantillons élaborés au laboratoire, puis nous donnons les résultats des mesures des paramètres physiques qui sont intégrés dans un modèle de simulation pour obtenir finalement la composition optimale des matériaux dont l'efficacité de blindage (SE) répond aux normes (SE > 40dB pour les applications civiles et SE >80dB pour les applications militaires).

1. Matériaux élaborés

Les matériaux synthétisés peuvent être classés en trois groupes en fonction de leur composition :

- Groupe 1 : les échantillons de ce groupe sont composés de 3% de la PANiEB (Polyaniline émeraude base) et du PU (polyuréthane) en plus du CCo sous forme de nanoparticules d'une taille < 25nm, avec différentes proportions (5%, 10%, 20%, 30%, 40%, et 50%). Cette série permet de déterminer l'effet de la concentration des charges CCo sur la conductivité électrique, la permittivité et la perméabilité du matériau sous forme isolante (PANi non dopée).
- Groupe 2 : les échantillons de ce groupe sont composés de la PANiEB dopée avec le CSA (acide camphre sulfonique) à un taux de 0.5, du PU et de 20% des particules du CCo. La fraction massique de la PANi dans les mélanges est de 1.5%, 3%, 10% et 20%. Cette série permet de déterminer l'effet de la

concentration en PAniES (sel d'émeraldine) sur la conductivité et l'efficacité de blindage du matériau.

- Groupe 3 : les échantillons de ce groupe sont composés de 20% de la PAniEB dopée avec le CSA à un taux de 0.5, du PU et des particules de CCo avec différentes proportions (5%, 10% et 20%). Cette série permet de déterminer l'effet de la concentration des charges CCo sur la permittivité, la perméabilité et l'efficacité de blindage du matériau à l'état conducteur.

2. Conductivité statique

Les mesures de la conductivité statique des films PAni-(CSA)_{0.5}-PU-CCo ont été effectuées avec la technique de Van der Pauw. Les résultats sont présentés dans le tableau III-3 :

	x	Epaisseur μm	Conductivité S/m
Groupe 1 PAni EB (3%) PU CCo (x%)	5%	350	5.4 e-7
	10%	270	6.8 e-7
	20%	230	7.5 e-7
	30%	310	5.3 e-6
	40%	400	0.103
	50%	310	0.64
Groupe 2 PAniES (x%) PU CCo (20%)	1.5%	250	12
	3%	320	560
	10%	460	1750
	20%	540	2800
Groupe 3 PAniES (20%) PU/CCo (x%)	5%	350	870
	10%	520	1400
	20%	540	2800

Tableau III-3 : Conductivité statique des films de PAni-(CSA)_{0.5}-PU-CCo

Les résultats de mesure présentés dans le tableau III-3 montrent que la conductivité des films dépend fortement du taux de PAni et du dopage ainsi que de la concentration des inclusions.

Les composites présentent une large variation de la conductivité de l'état isolant ($<10^{-5} \text{ S.m}^{-1}$) à l'état conducteur (2800 S.m^{-1}).

Dans la littérature, l'association de la Polyaniline avec le dopant CSA en dispersion dans les solvants donne de très bons résultats. Y. Cao [25] a montré l'effet des solvants et des co-solvants sur la solubilité et la conductivité de la Polyaniline dopée par CSA avec un rapport moléculaire de 0.5. Par exemple PANi-(CSA)_{0.5} dans m-crésol a une conductivité de 30000 S.m^{-1} mais PANi-(CSA)_{0.5} dans l'acide dichloroacétique (DCAA) à une conductivité de 8000 S.m^{-1} . J. Joo [22] a mesuré une conductivité de PANi-(CSA)_{0.5} dans m-crésol de l'ordre de 20000 S.m^{-1} .

Dans notre cas, l'association de la PANi au dopant CSA en dispersion dans le DCAA comme solvant donne une conductivité maximale de 760 S.m^{-1} . Cette valeur moyenne est due à l'utilisation d'une PANiEB avec une masse moléculaire de 65000 et à la procédure utilisée pour la fabrication des matériaux. L'ajout des nanoparticules de CCo augmente davantage la conductivité, qui atteint une valeur maximale de 2800 S.m^{-1} pour 20% de charges magnétiques (figure III.15).

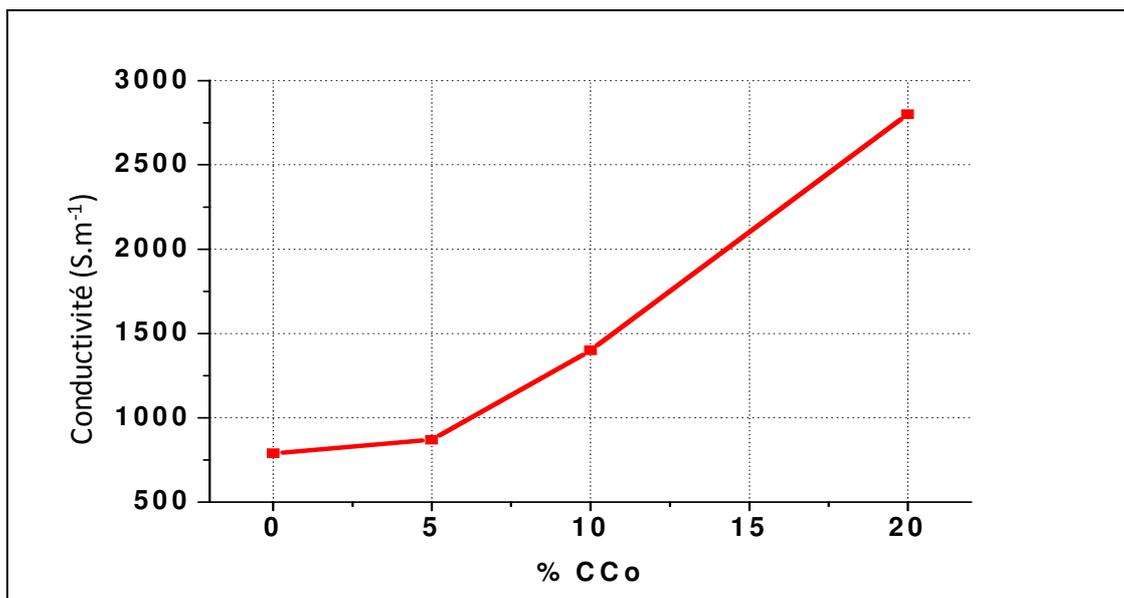


Figure III-15 : Effet des charges CCo sur la conductivité statique des composites PANi-(CSA)_{0.5}-PU-CCo

3. Permittivité diélectrique

a. Basses fréquences

Les mesures de la permittivité en basses fréquences ont été effectuées sur des composites PAniEB-PU et PAniES-PU, contenant différents taux des particules CCo, en utilisant le banc de mesure de permittivité basses fréquences (LCR 1KHz-1MHz).

La connaissance de ce paramètre est indispensable pour vérifier l'impact du dopage et des charges magnétiques sur le comportement électrique du composite et pour calculer sa conductivité dynamique en fonction de la fréquence.

Les premiers résultats concernent les composites PAniEB-PU-CCo à base de PAni non dopée:

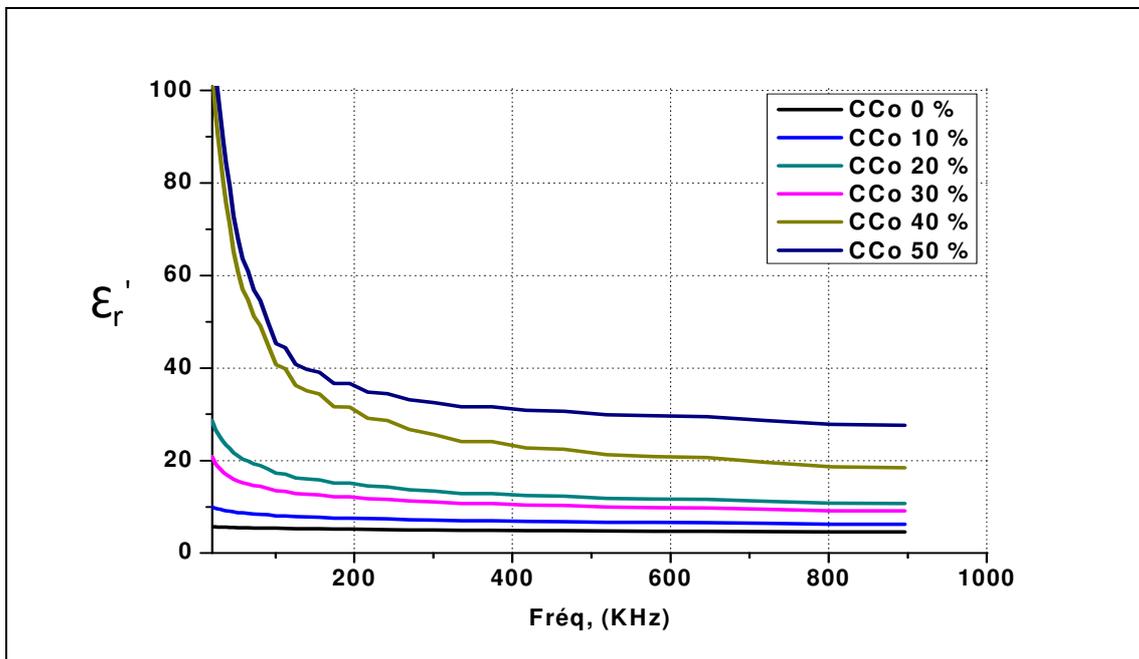


Figure III-16 : Permittivité réelle des composites PAniEB-PU-CCo en fonction de la fréquence

La figure III-16 montre une forte valeur de la permittivité réelle aux basses fréquences qui est dû au phénomène de relaxation, puis une légère décroissance en fonction de la fréquence pour tous les composites contenant des charges magnétiques. En absence totale de charges (courbe noire), le phénomène de relaxation a complètement disparu montrant que le phénomène est dû à l'ajout des particules CCo. On remarque également que plus on monte en fréquence, moins l'effet des charges se fait ressentir et les valeurs tendent à rejoindre celles du composite PAniEB-PU.

Cette évolution de la permittivité est modélisée par l'équation suivante:

$$\varepsilon(f) = A.\omega^{-n} \quad (\text{éq. III-79})$$

Avec ω : la pulsation

A et n dépendent de la concentration massique de la PANi et des charges dans le composite. Ce phénomène a aussi été observé par plusieurs auteurs [26].

Nous pouvons également constater que la valeur de permittivité réelle d'un composite est directement liée au taux des charges magnétiques. Cette valeur passe de 5 dans le cas d'un composite sans charge à 30 pour un composite chargé à 50% de particules CCo à 500 KHz (figure III-16).

Il est important de rappeler qu'au delà de 20% des charges, les propriétés mécaniques du composite se dégradent considérablement, le matériau perd alors sa souplesse et devient plus lourd.

D'autres mesures de la permittivité ont été effectuées sur les composites à base de PANi dopée chargés de particules CCo, elles ont permis d'évaluer la contribution du dopage dans l'évolution de la permittivité (figure III-17).

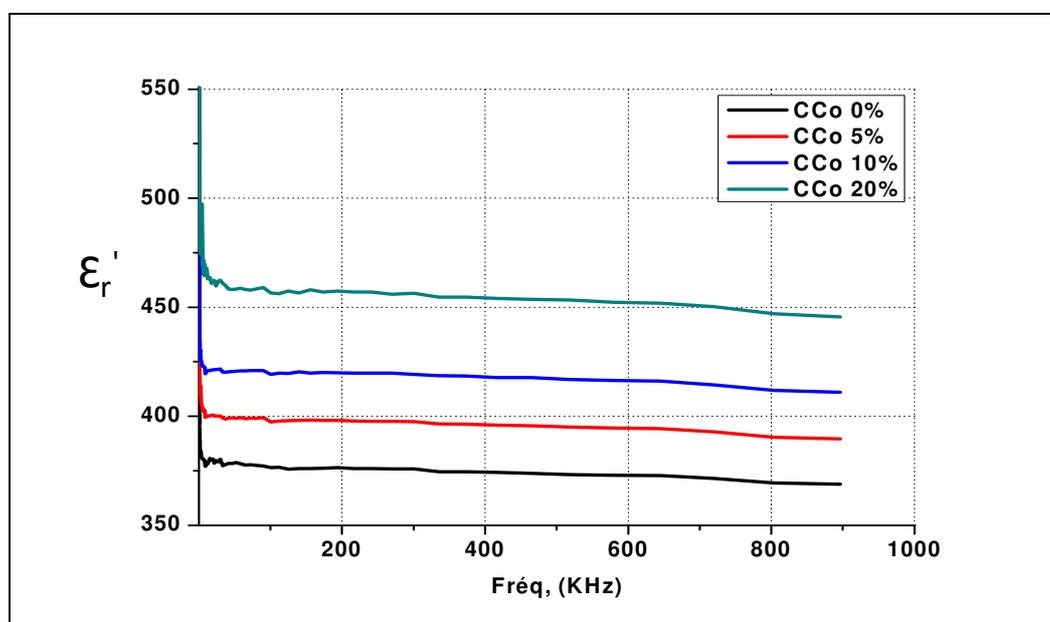


Figure III-17: Permittivité réelle des composites PANiES-PU-CCo en fonction de la fréquence

Les mêmes constatations peuvent être faites dans le cas des composites dopés. Ces matériaux présentent une légère décroissance de la permittivité réelle en fonction de la fréquence, ainsi

qu'une croissance en fonction du taux des charges. La valeur de la permittivité réelle dans ce cas varie de 370 pour un composite non chargé à 460 pour un composite chargé à 20% de particules CCo à 500 KHz (figure III-17).

b. Hautes fréquences

Les mesures de la permittivité (ϵ) dans le domaine des hyperfréquences ont été effectuées en utilisant le banc de mesure 'réflexions/transmissions' en guide d'onde rectangulaire, présenté dans le paragraphe III-3-c. Cette méthode peut couvrir une large bande de fréquence en utilisant des guides d'ondes dont les dimensions sont calculées en fonction des bandes de fréquences d'intérêt. Dans notre cas, l'étendue de mesure en fréquence est de [8.2-12GHz], ce qui correspond à la bande X.

Cette technique de mesure est largement utilisée pour caractériser des quadripôles à hautes fréquences. Elle permet la mesure des propriétés de réflexion et de transmission, traduites en termes de paramètres S en fonction de la fréquence, du dispositif sous test (DST). Ce sont en fait ces paramètres qui décrivent le comportement d'une onde électromagnétique aux ports du DST (entrées/sorties), qui sont ensuite injectés dans le modèle de NRW (paragraphe III-3-c) programmé sous Scilab, pour calculer la permittivité et la perméabilité.

Les mesures de la permittivité en hyperfréquences ont été effectuées sur les composites PANiEB-PU-CCo et PANiEB(CSA)_{0,5}-PU-CCo, contenant différents taux des particules CCo.

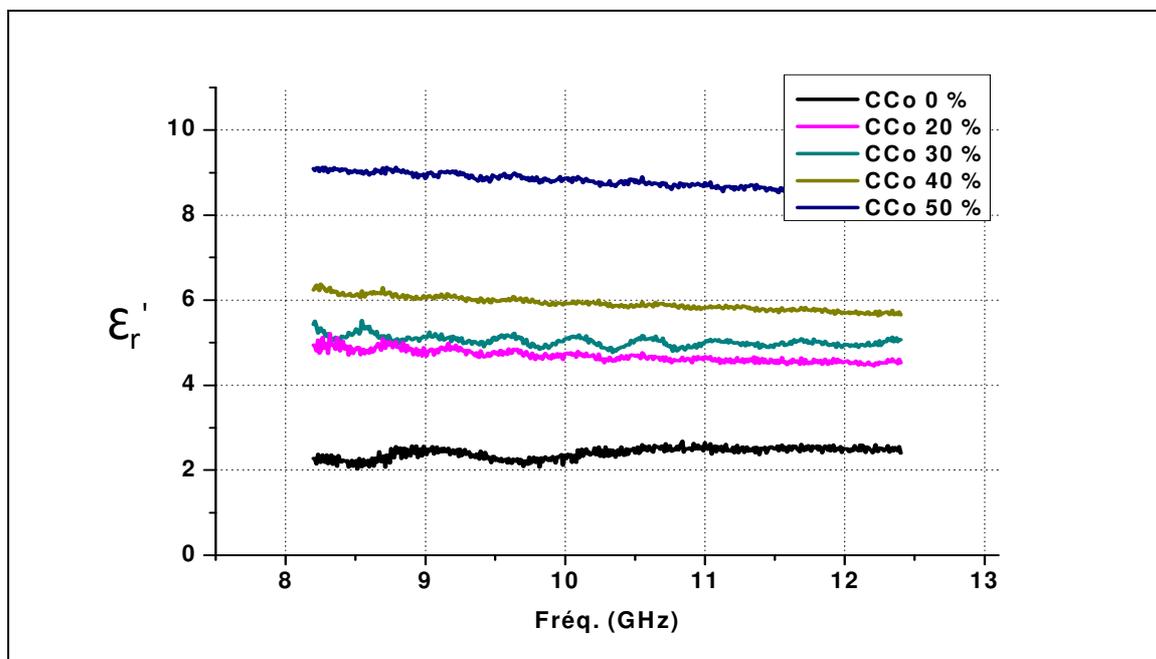


Figure III-18 : Permittivité réelle des composites PANiEB-PU-CCo en fonction de la fréquence en Bande X

On peut remarquer encore une fois que plus le taux des charges est important, plus la valeur de la permittivité réelle est élevée. Elle varie de 2.3 pour un composite non chargé à 8.9 pour un composite chargé à 50% de particules CCo à 10 GHz.

On constate également que la valeur de la permittivité en hautes fréquences a légèrement diminué par rapport à sa valeur en basses fréquences.

Des mesures de permittivité ont ensuite été réalisées sur des composites PAniES-PU-CCo à fortes pertes (figure III-19).

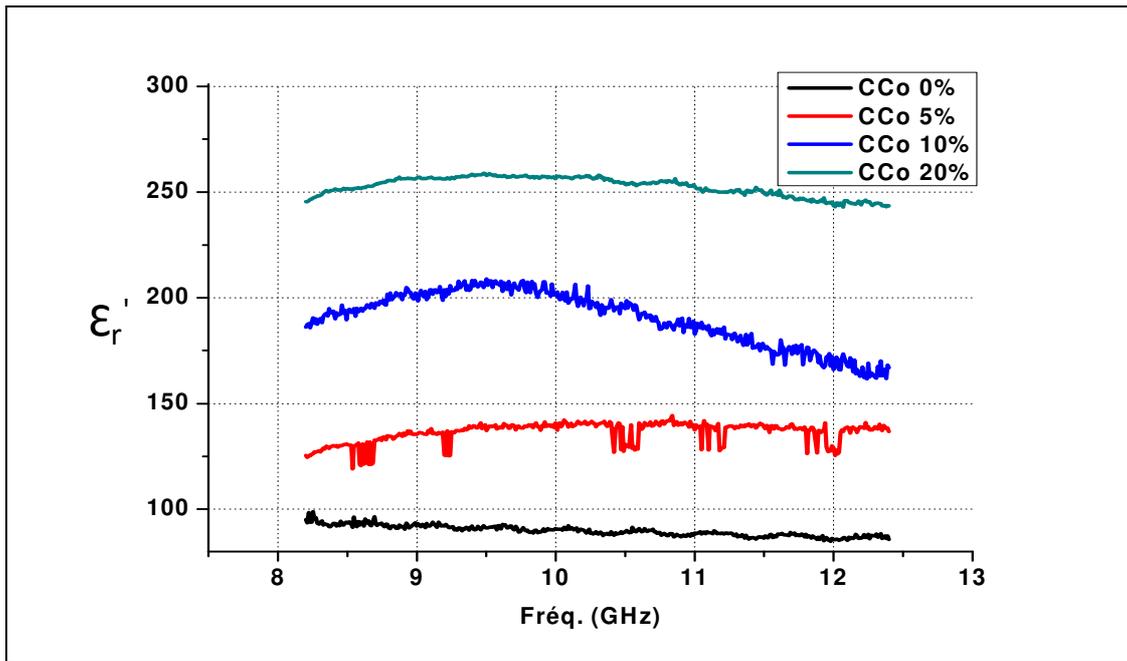


Figure III-19 : Permittivité réelle des composites PAniES-PU-CCo en fonction de la fréquence en Bande X

La figure III-19 montre que le comportement des composites dopés est similaire à ceux non dopés: une permittivité réelle croissante avec le taux de charge, et une faible variation en fonction de la fréquence. Par contre, dans le cas des composites dopés, la permittivité est beaucoup moins élevée en hautes fréquences qu'en basses fréquences. Par exemple, pour le composite chargé à 20%, la valeur de la permittivité passe de 450 pour une fréquence de 500KHz (figure III-17) à 260 pour 10GHz (figure III-19).

L'étude de l'évolution de la permittivité des composites PAni-PU-CCo sur la bande de fréquences [8.2-12 GHz] nous a permis de déterminer l'effet du dopage et de la concentration en charges CCo sur le comportement diélectrique des composites. Elle nous a permis également de déterminer les limites de variation possibles de la permittivité pour ce type de matériau.

Le phénomène de relaxation observée sur les mesure de la permittivité en basses fréquences, est dû essentiellement à la nature diélectrique des composites. En effet, Dans un diélectrique, l'effet d'un champ électrique externe peut faire déplacer les charges liées sur des courtes distances. Ce déplacement contribue à la conduction du courant électrique et dépend de la fréquence du champ électrique appliqué. Cela est dû au fait que les charges liées ont d'autant plus de mal à suivre les variations du champ électrique que ces variations sont rapides. Ainsi les charges de petite masse peuvent être complètement polarisée jusqu'à des fréquences élevées, tandis que les charges de masse importante ne restent polarisées qu'aux basses fréquences. Ainsi selon les différents types de charges mis en jeu dans le matériau étudié, on peut voir apparaître des variations de la polarisation totale en fonction de la fréquence du champ électrique appliqué.

Il existe plusieurs modèles qui décrivent le comportement diélectrique d'un matériau. Parmi ces modèles on peut citer les modèles de Debye [27] et de Cole-Cole [28,29].

Dans le cas des composites PANi-Pu-CCo, le phénomène de relaxation est observé aux basses (figures III-16 et III-17), avec une amplitude qui augmente avec le taux des charges et diminue avec la fréquence. En effet, aux très basses fréquences, la polarisation suit le champ alternatif, ce qui fait que sa contribution à la constante diélectrique est maximale et les pertes n'apparaissent pas. Aux fréquences très élevées, le champ alterne trop vite pour que la polarisation puisse augmenter et il n'y a aucune contribution à la constante diélectrique aucune énergie n'est perdue dans le milieu (figures III-18 et III-19). En absence totale de charges magnétiques, le phénomène de relaxation disparaît complètement, montrant que le phénomène est dû à l'ajout des particules CCo

4. Perméabilité magnétique

Les mesures de la perméabilité (μ_r) des composites sont effectuées sur des composites PANi(CSA)_{0,5}(20%)-PU-CCo, en utilisant la technique « réflexion/transmission » en guide d'onde rectangulaire. Les valeurs de μ_r sont obtenues par la méthode de NRW à partir des paramètres S (paragraphe III-3-c).

Les résultats des mesures sont présentés sur la figure III-20. Ils montrent une évolution croissante de la perméabilité réelle en fonction des charges CCo, avec un maximum d'environ 6 pour un taux de charge de 20%.

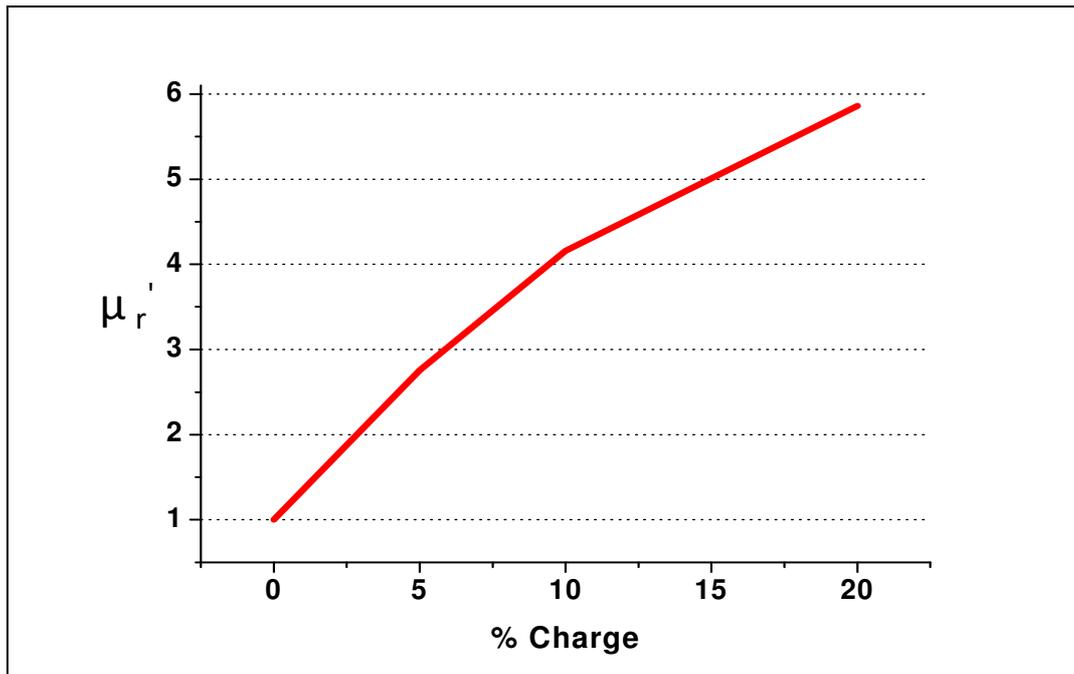


Figure III-20 : Perméabilité relative des composites PANiES-PU-CCo en fonction de la fraction massique des charges CCo à 10 GHz

La perméabilité d'un matériau est un paramètre qui influence directement le coefficient d'absorption des ondes électromagnétiques, plus μ_r est grand plus le taux d'ondes absorbées est grand. Il est donc possible de réaliser un bon absorbeur d'ondes à partir du composite PANi(CSA)_{0,5}-PU-CCo en augmentant le taux du CCo. Dans notre cas nous allons limiter le taux des charges à 20% pour respecter la contrainte de légèreté et pour ne pas dégrader les propriétés mécaniques du composite.

5. Efficacité de blindage

Les composites de PANi-PU présentent des conductivités modulables qui peuvent atteindre des valeurs élevées ainsi qu'un faible seuil de percolation. L'utilisation de ces composites dans le domaine du blindage électromagnétique a prouvé son efficacité, en permettant d'avoir une protection suffisante contre les perturbations électromagnétiques.

Dans le cadre de cette étude, un modèle multicouche de PANi-PU-CCo est utilisé pour améliorer non seulement les efficacités de blindage électromagnétique mais aussi les propriétés mécaniques du matériau. L'objectif est de proposer une structure de matériau multicouche qui permette d'optimiser l'efficacité de blindage tout en préservant un poids raisonnable. Ainsi, les solutions proposées doivent présenter un maximum du coefficient d'absorption, et satisfaire aux normes de blindage électromagnétiques affichées par la

Commission des Communications Fédérales (Federal Communications Commission FCC) dans la classe B, partie 15, soit $SE > 40$ dB pour les applications industrielles et $SE > 80$ dB pour les applications militaires dans les bandes X et Ku.

a. Efficacité de blindage des films monocouches

L'efficacité de blindage d'un matériau décrit sa capacité à atténuer des radiations électromagnétiques à des fréquences précises. Elle dépend des propriétés physiques du matériau, de l'épaisseur et de la fréquence du travail. Optimiser l'efficacité de blindage d'un matériau revient donc à contrôler précisément ces paramètres.

Dans ce paragraphe, nous montrons l'effet de ces paramètres sur l'évolution de l'efficacité de blindage. Ces résultats sont par la suite utilisés pour modéliser l'efficacité de blindage d'un matériau multicouche à partir des propriétés physiques de chaque couche et du nombre de couches.

i. Effet de la conductivité

La figure III-21 présente l'évolution de SE en fonction de la conductivité à 10GHz pour des composites PANi(CSA)_{0.5}-PU.

La figure montre que l'efficacité de blindage augmente en fonction de la conductivité qui est directement liée à la concentration de la polyaniline dans le mélange PANi(CSA)_{0.5}-PU. Pour comprendre ce comportement, nous avons tracé une courbe modélisée de SE en fonction de la conductivité à 10 GHz pour une épaisseur $d = 350 \mu\text{m}$.

Nous pouvons remarquer qu'on peut augmenter l'efficacité de blindage en augmentant la conductivité des échantillons. Aussi, pour atteindre des efficacités de blindages qui correspondent aux normes il faut que :

- $\sigma > 6000$ S/m pour la norme civile ($SE > 40$ dB)
- $\sigma > 35\ 000$ S/m pour la norme militaire ($SE > 80$ dB) (figure III-21)

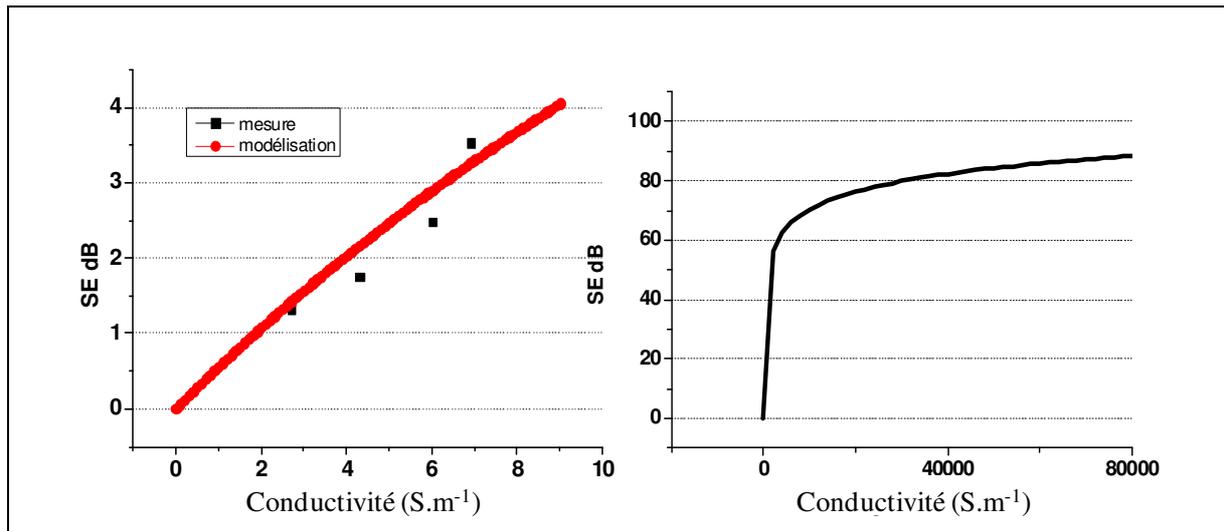


Figure III-21: Evaluation de SE en fonction de la conductivité à 10 GHz pour $d \approx 350 \mu\text{m}$

ii. Effet de l'épaisseur

L'efficacité de blindage du composite PANiES-PU est maintenant modélisée en fonction de l'épaisseur à 10 GHz et à $\sigma=20 \text{ S.m}^{-1}$.

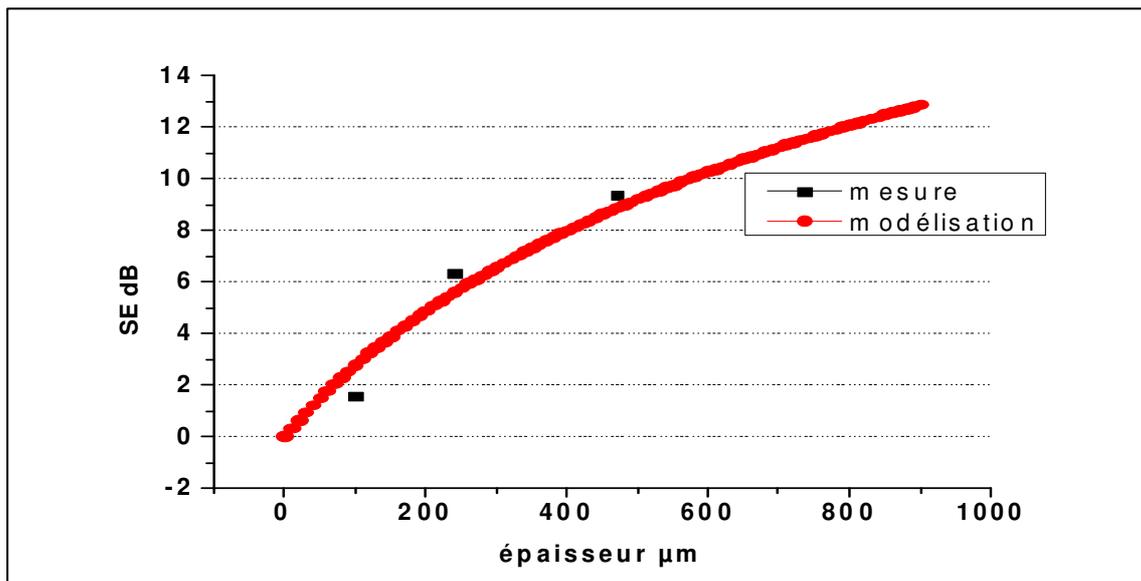


Figure III-22: Evaluation de SE en fonction de l'épaisseur à 10 GHz pour $\sigma \approx 20 \text{ S/m}$

L'évolution de l'efficacité de blindage des composites est sensiblement liée à l'épaisseur, on peut donc avoir de grandes valeurs de SE en augmentant l'épaisseur, mais dans ce cas, le composite devient lourd. Dans notre cas on cherche à avoir un composite avec des performances qui répondent aux normes citées précédemment avec une épaisseur minimum pour respecter la contrainte de légèreté.

iii. Effet des charges magnétiques

L'introduction des charges aux composites permet de leur donner des propriétés magnétiques, ces propriétés contribuent à l'augmentation de la conductivité et de la perméabilité magnétique du matériau. Il en résulte l'augmentation des pertes par réflexion et par absorption.[30,31,32,33]

La figure III-23 montre l'effet des nanoparticules CCo sur l'efficacité de blindage des composites PANi(CSA)_{0.5}-PU à 10 GHz et à 15 GHz.

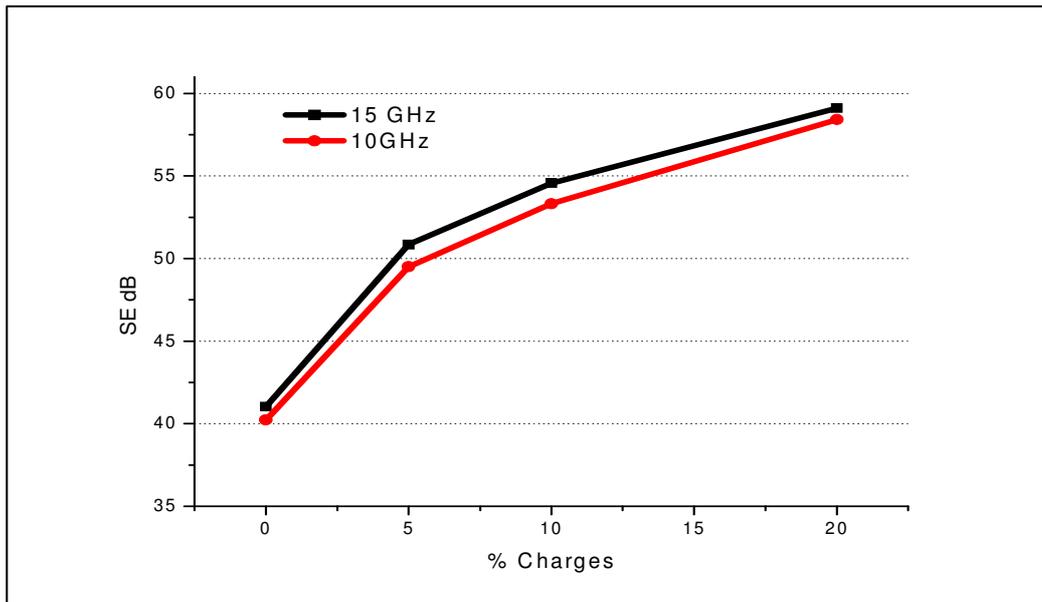


Figure III-23: Evaluation de SE en fonction de la concentration des charges à 10 GHz et à 15 GHz

A partir des courbes on peut constater que l'ajout de particules magnétiques permet d'augmenter considérablement l'efficacité de blindage. En effet, l'ajout de 20% de charges permet de gagner jusqu'à 18 dB d'efficacité de blindage.

b. Efficacité de blindage des films multicouches

Dans cette partie, nous mettons en œuvre une méthode de calcul de la propagation d'une onde électromagnétique dans une structure multicouche. Cela nous permet de modéliser l'efficacité de blindage d'un matériau multicouche à partir des propriétés physiques de chaque couche et du nombre de couches. A l'aide de cette méthode, nous allons concevoir un blindage électromagnétique multicouche léger qui répond aux normes internationales et capable d'absorber un maximum d'onde incidente.

Dans les structures multicouches, les SE sont calculées à partir des paramètres physiques de chaque couche et du nombre de couches. Les paramètres physiques concernés sont la

permittivité, la conductivité, la perméabilité et l'épaisseur. Dans notre cas, nous avons choisi de concevoir une structure à deux couches, pour avoir un minimum d'épaisseur, dont les couches sont des composites conducteurs de PANi-PU-CCo. Le domaine de variation des paramètres physiques des couches conductrices est présenté dans le tableau III-4. L'objectif est de concevoir et de réaliser des blindages bicouches dont les SE répondent aux différentes normes: SE > 40 dB pour les applications industrielles et SE > 80 dB pour les applications militaires [16] présentant un fort coefficient d'absorption.

- **Modèle bicouche**

Dans ce modèle, les deux couches sont composées de films PANiES-PU-CCo avec des proportions calculées selon l'efficacité de blindage désirée (figure III.24).

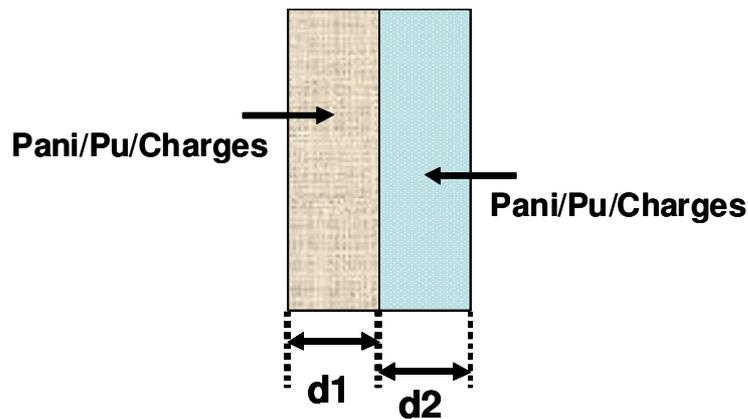


Figure III-24: Modèle du matériau bicouche

Le calcul théorique de l'efficacité de blindage d'une structure multicouche à partir des propriétés physiques est présenté dans le paragraphe III-2.

Dans notre cas, les domaines de variation des paramètres physiques sont définis à partir des matériaux élaborés précédemment, comme présenté sur le tableau III-4 :

N° de couche	μ_r	ϵ_r	σ (S.m ⁻¹)	d (μm)
1	0-6	1-260	1-2800	0-500
2	0-6	1-260	1-2800	0-500

Tableau III-4 : Domaines de variation des paramètres physiques du matériau bicouche

L'objectif est d'optimiser les paramètres physiques de chaque couche pour obtenir finalement une structure bicouche dont l'efficacité de blindage $SE > 40$ dB, ou $SE > 80$ dB en fonction de l'application, qui présente un fort coefficient d'absorption (R_L). L'optimisation consiste à trouver un maximum de la fonction objectif $f(x)$ définie par l'équation III-80:

$$f(x) = -20 \log(10^{-\frac{SE}{20}} - |\tau|) \quad (\text{éq. III-80})$$

Où τ est le coefficient de transmission présentée dans l'équation III-49.

$SE = 40$ dB ou 80 dB en fonction de l'application.

Les composites utilisés pour la réalisation du matériau bicouche présentent de fortes conductivités, ils peuvent être assimilés à des matériaux bon conducteurs. J. Joo et A.J. Epstein et al. [34] ont mesuré les permittivités et les conductivités de trois composites à base de PANi avec différents dopants et différentes méthodes de préparations (échantillons A, B et C) à 6,5 GHz en cavité. Ces résultats sont présentés dans le tableau III-5:

Matériau	σ (S/cm)	ϵ_r	$\sigma / (\omega \epsilon_0)$
A	560	-70000	1551109
B	140	+33000	387777
C	10	+400	2796

Tableau III-5 : Les permittivités et les conductivités des échantillons bons conducteurs [34]

Du fait de ces fortes valeurs de permittivité, si on calcule $\sigma / (\omega \epsilon_0)$ pour ces échantillons, on trouve que $\sigma / (\omega \epsilon_0) \gg \epsilon_r$ (tableau III-5) ce qui caractérise les matériaux bon conducteurs. De ce fait, les approximations assimilant les composites à base de PANi aux bons conducteurs sont tout à fait correctes: ϵ_r peut donc être donc négligeable dans le calcul du coefficient τ .

C'est une approximation qui paraît bonne dans toute la gamme de fréquence de 8.2 à 18 GHz.

Par exemple, pour le composite PANiES (20%)-PU-CCo (5%) :

$$\sigma = 870 \text{ S/m}, \quad \epsilon_r = 140 \text{ à } 10 \text{ GHz},$$

$$\text{Nous avons : } \sigma / \omega \epsilon_0 = 1565 \gg \epsilon_r$$

Le modèle d'optimisation est réalisé sous Scilab, et permet d'obtenir les paramètres physiques optimaux du modèle bicouche qui correspondent au maximum de la fonction objective:

Atténuations	N° de couche	μ_r	ϵ_r	σ (S.m ⁻¹)	d (μm)
> 40dB	1	1.5	--	913	405
	2	2.2	--	3.7	189
> 80dB	1	2.6	--	1083	422
	2	5.7	--	1983	496

Tableau III-6: Les paramètres physiques optimaux du modèle bicouche

A partir des échantillons réalisés précédemment, nous avons défini les fractions massiques de PANi, PU et des charges pour chaque couche, qui permettent d'obtenir les paramètres physiques optimaux (tableau III-7) :

Atténuation	N° de couche	% PANi	% PU	% CCo	d (μm)	σ (s/m)	μ_r 10 GHz
>40 dB	1	18	82	0	320	834	1
	2	4	93	3	210	11	1.5
>80dB	1	19	76	5	380	931	1.9
	2	21	61	18	490	2153	4.6

Tableau III-7: Films bicouches élaborés

Les SE de ces films sont mesurées dans les bandes X et Ku. La figure III-25 présente les mesures de SE des films de 8,2 à 18 GHz. Elle montre bien que ces films ont des efficacités de blindage supérieures à 40 dB et à 80 dB, selon le bicouche considéré, sur toute la bande de fréquence allant de 8.2 GHz à 18GHz.

Ces films peuvent donc répondre correctement aux besoins militaires et industriels pour le blindage électromagnétique, au travers de l'utilisation de matériaux bicouches, d'épaisseur totale de 530 μm et 870 μm respectivement.

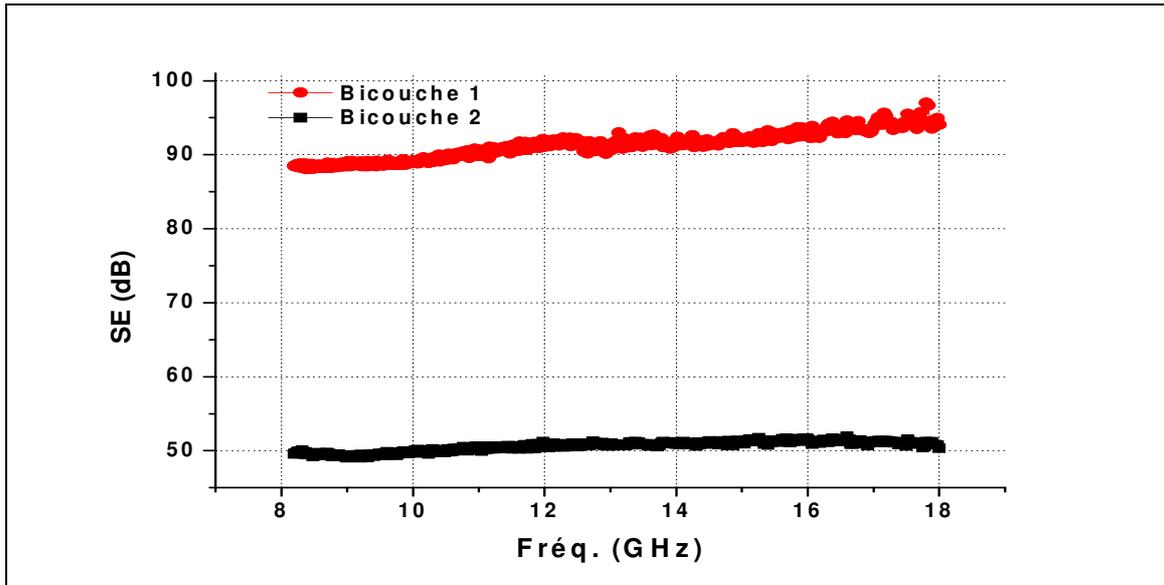


Figure III-25: Evaluation de SE en fonction de la fréquence des films bicouches

Des mesures du coefficient d'absorption R_L des films bicouches ont ensuite été effectuées à l'aide de la méthode «réflexion/transmission» en guide d'onde rectangulaire. Les résultats sont présentés sur la figure III-26:

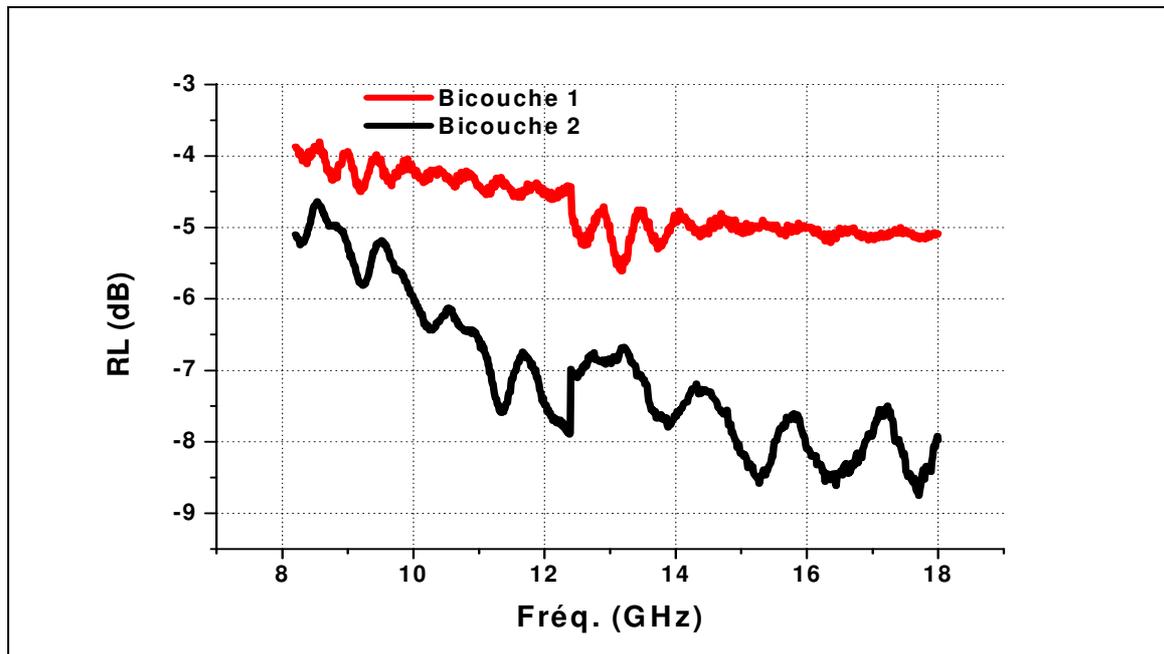


Figure III-26: Evaluation du coefficient d'absorption en fonction de la fréquence des films bicouches

La figure montre que le coefficient d'absorption des deux structures dépend de la fréquence, et qu'il présente des petits pics de résonance dus à la structure semi-cristalline des composites et à la dispersion non homogène des particules CCo dans la matrice.

Le coefficient d'absorption du matériau bicouche 1 varie de -4dB à -5dB sur la bande de fréquence [8-18 GHz], alors que celui du bicouche 2 varie de -5 à -9dB. Cette différence peut être expliquée par le fait que le matériau bicouche 2 présente une grande conductivité par rapport au matériau bicouche1. Dans ce cas, le mécanisme de blindage dominant est la réflexion ce qui augmente le coefficient de réflexion au détriment du coefficient d'absorption. Dans les deux cas, on peut garantir au moins un coefficient d'absorption de -4 dB sur toute la bande de fréquence, ce qui veut dire que plus de 60% de l'onde incidente est absorbée dans la structure bicouche.[35]

V. Conclusion

Dans ce travail, nous avons élaboré un matériau hybride de blindage électromagnétique bicouche présentant un bon coefficient d'absorption, à partir d'un composite à base de la PANi dopée par l'Acide Camphre Sulfonique, dispersée dans une matrice de Polyuréthane et mélangée avec des nanoparticules du CCo. Les résultats obtenus montrent qu'il est possible de maîtriser toutes les étapes dans la réalisation de structures multicouches, du processus de dopage de la Polyaniline et jusqu'à la dispersion des charges magnétiques et la formation des films. Nous avons ainsi élaboré des composites avec des conductivités contrôlables, allant jusqu'à 2800 S/m, ayant de bonnes caractéristiques mécaniques, un faible poids et présentant des propriétés magnétiques.

Nous avons ensuite élaboré une structure de blindage à deux couches à partir de l'émeraldine base. La procédure de dopage a été effectuée avec succès en utilisant l'acide camphre sulfonique comme dopant et le DCAA comme solvant. Pour obtenir un niveau de dopage maximal, le taux de dopage a été fixé à 0,5 dans le but d'augmenter les réflexions sur la surface du matériau réalisé. La PANi a été ensuite mélangée avec le polyuréthane en co-dissolution dans le DCAA pour améliorer les propriétés mécaniques du composite. La maîtrise des éléments dans la solution de mélange nous a permis de calculer précisément la concentration de PANi dans le mélange et de prévoir la conductivité du composite.

L'addition des nanoparticules magnétiques a permis d'obtenir des matériaux avec une perméabilité supérieure à 1, ce qui augmente les absorptions.

Finalement, nous avons optimisé une structure bicouche pour répondre aux besoins industriels ($SE > 40$ dB) et militaires ($SE > 80$ dB) de blindage électromagnétique. Une épaisseur totale de $530\mu\text{m}$ a été trouvée pour $SE > 40$ dB, et $870\mu\text{m}$ pour $SE > 80$ dB. Les structures réalisées, sont également capables d'absorber une grande partie des ondes incidentes, leurs coefficients d'absorption sont supérieurs à 4dB sur toute la bande de fréquence [8-18GHz].

Bibliographie chapitre 3

- [1] T.H. Ting, R.P. Yu, Y.N. Jau, *Synthesis and microwave absorption characteristics of polyaniline/NiZn ferrite composites in 2–40 GHz*. Materials Chemistry and Physics 126, 2011, pp 364-368
- [2] N. N. Nhan ; *réalisation et caractérisation de structure composite PANi-PU dans le domaine microondes, modélisation et optimisation de blindage électromagnétique multicouche en utilisant un algorithme génétique*, thèse université de bordeaux 1; 2005
- [3] F. Rachidi, *Blindage, CEM; notes de cours; école polytechnique de Lausanne 2004*
- [4] P. Saini, V. Choudhary, B.P. Singh R.B. Mathur, S.K. Dhawan ; *Enhanced microwave absorption behavior of polyaniline-CNT/polystyrene blend in 12.4–18.0 GHz range*. Syn. Met. 161, 15-16, 2011, pp 1522-1526
- [5] N.F. Colaneri, L.W. Shacklette, *EMI shielding measurements of conductive polymer blends*. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 41: 291,1992.
- [6] D.C. Trivedi, S.K. Dhawan, *Shielding of electromagnetic interference using polyaniline*. Synthetic Metals; 59: 267, 1993
- [7] N. Gandhi, K. Singh, A. Ohlan, D.P. Singh, S.K. Dhawan, *Thermal, dielectric and microwave absorption properties of polyaniline-CoFe₂O₄ nanocomposites*, Comp. Sc. And Tech, 71, 2011, pp 1754-1760.
- [8] S. H. Hosseini, S. H. Mohseni, A. Asadnia, H. Kerdari, *Synthesis and microwave absorbing properties of polyaniline/MnFe₂O₄*, J. All. Comp., 509, 2011, pp 4682-4687
- [9] T. H. Ting, R. P. Yu, Y. N. Jau, *Synthesis and microwave absorption characterisation of polyaniline/NiZn ferrite composites in 2-40 GHz*, Mat. Chem. Phy., 126, 2011, pp 364-368
- [10] T. Mäkelä, S. Pienimaa, T. Taka, S. Jussila, H. Isotalo, *Thin polyaniline films in EMI shielding*. Synthetic Metals 85, 1335 - 1336, 1997
- [11] J. Joo, C.Y. Lee, H.G. Song, J.W. Kim, K.S. Jang, E.J. Oh, A.J. Epstein, *Enhancement of electromagnetic interference shielding efficiency of polyaniline through mixture and chemical doping*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, Section, 316: 367, 1998
- [12] C.Y. Lee, H.G. Song, K.S. Jang, E.J. Oh, A.J. Epstein, J. Joo, *Electromagnetic interference shielding efficiency of polyaniline mixtures and multilayer films*, Synthetic Metals, 102: 1346, 1999
- [13] B. Wessling, *Dispersion as the link between basic research and commercial applications of conductive polymers (polyaniline)*, Synthetic Metals 93, 143 - 154.1998
- [14] J.A. Kong, *Electromagnetic Wave Theory*, John Wiley & Sons Inc, New York-2000

- [15] Y. Miyazaki, K. Tanoue, *Electromagnetic absorption and shield properties of lossy composite multilayers*, Proc. IEEE Int. EMC symp. Washington, Aug. 1990, pp 370-374
- [16] K. Naishadham, P. K. Kadaba, *Measurements of the microwave conductivity of a polymeric material with potential application in absorbers and shielding*, IEEE Trans. Micro. Theor. Tech., Vol. 39, Num.7, 1991, pp 1158
- [17] K. Naishadhma, *Shielding effectiveness of conducting polymers*, IEEE Trans. Electro. Comp., Vol 34, N°1, Feb.1992, pp. 47-50
- [18] M.G.Buehler, *Measurement of the resistivity of a thin square sample with a square four-probe array*, solid state electronics 20(1977) 403-406
- [19] L.J Van Der Pauw, *a methode of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape*, Philips technical review 20(1958) 220-224
- [20] Sylvain Fauveaux, *Elaboration de composites conducteurs à base de polyaniline : réalisation et caractérisation de blindage électromagnétique large bande*, thèse université de Bordeaux I, 2003
- [21] M. Bouhadid, *Conception, caractérisation et mise en œuvre de matériaux organiques conducteurs pour des applications dans le domaine des capteurs chimiques*, Thèse, Chimie-Physique, Université de Pau et des pays de l'Adour (2008)
- [22] Y.Z. Wang, J.Joo, D.H.Hsu, A.J. Epstein, *Conductivity and microwave dielectric response of polyaniline and poly(o-toluidine) fibers*, Synth. Met., 69, 1995, pp 267-268
- [23] A. Pron, Y. Nicolau, F. Genoud, M. Nechtschein, *Flexible, highly transparent and conductive polyaniline-cellulose acetate composite films*, J. App. Polym. Sci.63, 1997, pp 971-977
- [24] Rhode & Schwarz, *Measurement of dielectric material properties*, Application notes, 2006.
- [25] Y. Cao, J. Qiu, Smith, *Effect on solvents and co solvents on the processibility of polyaniline: I. solubility and conductivity studies*, Synth. Met., 69, 1995, pp 187-190
- [26] L. Martin, *caractérisation électromagnétique d'alliages de polymères à base de polyaniline dans les bandes 50 MHz-18 GHz et 30 GHz-110 GHz, application à la conception de matériaux blindants pour les microondes*, Thèse Université de Bordeaux I, 1999
- [27] Ronald Coelho, *Physics of dielectrics for the engineer*, (1979) Elsevier
- [28] Kenneth S. Cole, Robert H. Cole, *Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics* J. Chem. Phys. **9**, 341 (1941)

- [29] Kenneth S. Cole, Robert H. Cole, *Dispersion and Absorption in Dielectrics II. Direct Current Characteristics* Chem. Phys. **10**, 98 (1942)
- [30] J.-L. Wojkiewicz, N. El kamchi, C. Saravanan, N. Redon, S. Carquigny, T. Lasri, *Propriétés électriques de nanocomposites à base de polyaniline*, acte de congrès: Matériaux pour genie électrique; Montpellier 30 aout-01septembre 2010
- [31] J.L. Wojkiewicz, N. El kamchi, C. Saravanan, N. Redon, T. Lasri, *Dielectric properties of polyaniline hybrid nanocomposites*, acte de congrès: Broad band dielectric spectroscopy, Madrid, septembre 2010
- [32] J.L. Wojkiewicz, N. El kamchi, C. Saravanan, N. Redon, S. Carquigny, T. Lasri, *Electrical properties of polyaniline – cobalt nanocomposites*, European Journal of electrical engineering (article sous presse)
- [33] N. El kamchi, B. Belaabed, J.L. Wojkiewicz, S. Lamouri, T. Lasri,, *Hybrid polyaniline/nanomagnetic particles composites: high performance materials for EMI shielding*, Journal of Applied Polymer Science, (article sous presse)
- [34] J. Joo, A.J. Epstein, *Plastics for Portable Electronics*, Conference, Las Vegas, USA, 1995
- [35] N. El kamchi, J.L. Wojkiewicz, N. Redon, T. Lasri, *Dielectric and magnetic properties of polyaniline-cobalt-FeNi hybrid nanocomposites*; acte de congrès: Hybrid material 2011, Strasbourg, 06-10 mars 2011

Conclusion générale et perspectives

Dans ce travail de recherche, des composites à base de Polyaniline ont été élaborés et caractérisés dans le but de réaliser deux types d'applications: la première consistait à concevoir un capteur électronique organique d'ammoniac, et la deuxième avait pour objectif d'élaborer un matériau de blindage électromagnétique léger avec une atténuation qui respecte les normes en vigueur.

Pour la première application, des composites à partir de la polyaniline dopée avec de l'acide camphre sulfonique ont été élaborés. Les résultats expérimentaux ont montré que les performances des capteurs sont liées à la formulation de la couche sensible, en termes du taux de polyaniline compris dans le composite, de la nature de la matrice et du taux de dopage de la PANi. Les performances des capteurs ont été évaluées dans une chambre d'exposition disposée dans une enceinte climatique où la température, l'humidité relative et la concentration en ammoniac sont contrôlées. L'effet de la matrice, du taux de PANi et du dopage sur les performances du capteur ont été étudiés, ce qui a permis de déterminer la composition optimale de la couche active du capteur.

Une valeur de la PFCD minimale de 10 ppb en NH_3 a été observée dans le cas d'un capteur à base de 20 % de PANi dopée CSA à 25% dans du Polyuréthane, avec un temps de réponse inférieur à 1 minute. L'effet de la variation de la température et de l'humidité relative sur la réponse du capteur a été ensuite étudié sur un intervalle de 10°C à 50°C et de 25%RH à 75%RH. Il a été constaté que ces variations ne dégradent pas les performances du capteur dans le cas de fortes concentrations ($[\text{NH}_3] > 500 \text{ppb}$), mais dans le cas des plus faibles concentrations, il est important de prendre en compte cette variation pour corriger la réponse du capteur.

Ces résultats sont les meilleurs obtenus pour un capteur tout polymère fonctionnant à température ambiante. Il est à remarquer que la surface sensible du capteur ne fait que quelques millimètres carrés et que son coût est de quelques centimes d'euros.

Pour la deuxième application, des composites hybrides ont été synthétisés à partir de composites polyaniline/polyuréthane. Des nanoparticules de carbone enduites de cobalt ont été dispersées en quantité contrôlées afin d'apporter des propriétés magnétiques. L'effet de ces charges magnétiques a été évalué sur la conductivité, la permittivité diélectrique et la perméabilité magnétique. Ces grandeurs ont donc été déterminées du continu jusqu'aux fréquences microondes. Dans le cadre du développement du matériau de blindage, nous avons développé un programme de modélisation de l'efficacité de blindage d'une structure

composite à l'aide d'un formalisme matriciel. Ce programme permet le calcul de l'efficacité de blindage en fonction de la fréquence, l'épaisseur, la conductivité et la perméabilité. Une structure bicouche a été optimisée, pour répondre aux normes civiles ($SE > 40$ dB) ou militaires ($SE > 80$ dB) de blindage électromagnétique. Une épaisseur totale de $530\mu\text{m}$ a été trouvée pour $SE > 40\text{dB}$, et $870\mu\text{m}$ pour $SE > 80\text{dB}$. Les structures réalisées, sont également capables d'absorber des ondes incidentes, leurs coefficients d'absorption sont supérieurs à 4dB sur toute la bande de fréquence [8-18GHz].

Ces résultats montrent qu'il est possible de concevoir des composants performants à partir de matériaux tout polymère ou hybrides en offrant l'avantage d'un processus de synthèse simple et d'un prix de revient réduit.

En perspective de ce travail, concernant la synthèse, il y a lieu d'améliorer la stabilité en température et humidité des matériaux, dans le but diminuer leur effet sur la réponse du capteur. L'utilisation d'autres couples dopants/solvants pourraient être très bénéfiques tout en gardant la possibilité d'obtenir de très fortes conductivités. L'utilisation de plastidopants ou de thermodopants est à explorer. Ceux-ci ont été étudiés et ont montré que l'on pouvait obtenir des films de polyaniline très conducteurs, flexibles (sans ajout de matrice) ou pouvant être transformés à chaud.

Comme on l'a vu, les propriétés métrologiques des capteurs dépendent fortement de la nature de la matrice hôte, du dopant et du taux de dopage. Ce point est à approfondir, et en particulier l'influence de la morphologie et de l'organisation des chaînes de polymères en fonction du dopant et du solvant utilisé doit être maîtrisée.

Les travaux du département ont porté sur la détection d'ammoniac, mais il est souhaitable d'améliorer les performances des surfaces sensibles afin de détecter des composés organiques volatils (COV). En effet, ces composés sont présents dans l'air intérieur des habitations, des automobiles, des trains ou des avions. Ils sont responsables de pathologies diverses qui vont de l'allergie, à des problèmes respiratoires jusqu'à des effets cancérigènes. La détection par des capteurs électroniques et leur intégration dans une boucle d'asservissement mettant en marche une ventilation quand un seuil de dépassement est détecté permettraient de limiter leurs effets nocifs.

Pour les propriétés de blindage électromagnétique, l'apport de propriétés magnétiques est à approfondir. Celles-ci ont été apportées par l'ajout de nanoparticules magnétiques, des synthèses en utilisant des acides de Lewis pourraient donner des polymères magnétiques intrinsèques et une meilleure homogénéité de la répartition des charges magnétiques dans le polymère. Ce type de synthèse donnerait un contrôle très fin des propriétés

électromagnétiques pour la réalisation d'absorbants utilisables pour le blindage de câbles à basses fréquences.

L'étude des propriétés magnétiques peut donner lieu à de nouvelles applications, l'étude de la magnéto-résistance est prometteuse pour la réalisation de nouveaux types de capteurs.

Glossaire

A

AC : courant électrique alternatif
AEE : agence européenne de l'environnement

B

BC : bande de valence
BV : bande conduction

C

CCO : carbone enrobé de cobalt (carbon coated cobalt)
CELT : charging energy limited tunneling
CH₂O : formaldéhyde
CO : monoxyde de carbone
COV : composés organiques volatils
CSA : acide camphre sulfonique

D

DBSA : acide dodécyl benzène sulfonique
DCAA : acide dichloroacétique
DiOHP : acide dihydroxy phenyl propionique
DST : dispositif sous test

F

FCC : commission des communications fédérales

H

HCl : acide chlorhydrique
HClO₄ : acide perchlorique
H₂S : sulfure d'hydrogène

N

NH₃ : ammoniac
NMP : N-Méthyl-2-pyrrolidone
NO₂ : dioxyde d'azote
NRW : Nicholson Ross Weir

O

O₂ : oxygène

P

PA : polyacétylène
PAni : polyaniline
PAni-EB : polyaniline émeraldine base
PAni-ES : sel d'émeraldine
PAni-LEB : polyaniline leuco émeraldine base
PAni-PGNB : polyaniline pernigraniline base
PBT : poly-p-phénylène-benzobisthiazole
PBuA : polyacrylate de butyle
PC : polycarbonate
PCI : polymères conducteurs intrinsèques
PET : polyéthylène téréphtalate
PFCD : plus faible concentration détectable
PMMA : polyméthacrylate de méthyle
PPV : poly p-phénylène-vinylène
PPy : polypyrrole
PT : Polythiophène
PTh : poly thiophène
PU : polyuréthane
PVC : polychlorure de vinyle

R

RDM : régulateurs de débit massique
RPE : résonance paramagnétique électronique

S

SAN : styrène acrylonitrile
SE : efficacité de blindage (shielding effectiveness)
SnO₂ : oxyde d'étain

T

T : température
TiO₂ : dioxyde de titane

V

VLCT : valeur limite d'exposition à court terme
VLEP : valeur limite d'exposition en milieu professionnel
VME : valeur moyenne d'exposition

RESUME

Dans ce travail, les structures et les propriétés de plusieurs nanocomposites à base de Polyaniline sont étudiées avec le double objectif de réaliser un capteur d'ammoniac à très faible seuil de détection et une structure de blindage électromagnétique légère.

Les aspects relatifs à la structure de bande, le dopage, le transport électronique et les phénomènes de percolation sont abordés. Ensuite, l'élaboration des composites se fait par le dopage de la PANi par l'acide camphre-sulfonique (CSA), qui permet la protonation de la PANi sous sa forme isolante (éméraldine base), avec un rapport molaire variant de 5% à 50%. Cependant, sous sa forme dopée (sel d'éméraldine), la PANi possède des propriétés mécaniques incompatibles avec les applications envisagées il est donc indispensable de réaliser des mélanges avec des thermoplastiques pour associer les propriétés électriques du polymère intrinsèquement conducteur aux propriétés mécaniques du thermoplastique.

La conception du capteur d'ammoniac a été faite en plusieurs étapes: nous avons particulièrement étudié l'influence de la nature de la matrice hôte et l'effet du taux de dopage sur les caractéristiques métrologiques des capteurs. Le choix de la matrice ainsi que la stœchiométrie entre PANi et acide impactent directement le seuil de détection et l'amplitude de la réponse du capteur. Les résultats obtenus dans cette première partie du travail montrent qu'il est possible de détecter des teneurs d'ammoniac de l'ordre de 10 ppb en utilisant des composites à base de PANi dopée CSA avec un rapport molaire de 25%, et dispersée dans une matrice Polyuréthane (Pu).

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons développé des matériaux hybrides multicouches, en incluant des nanoparticules magnétiques dans les composites conducteurs à base de PANi. L'optimisation des propriétés électroniques du matériau a permis de concevoir une structure bicouche qui répond aux besoins industriels (efficacité de blindage (SE) > 40 dB) et militaires (SE > 80 dB) de blindage électromagnétique. Les épaisseurs totales qui ont été déterminées sont de 530µm pour SE>40dB et 870µm pour SE>80dB. Les structures réalisées, sont également capables d'absorber une grande partie des ondes incidentes, leurs coefficients d'absorption sont supérieurs à 4dB sur la bande de fréquence [8-18GHz].

Mots clés: polymère conducteur, Polyaniline, composite, capteur de gaz, ammoniac, blindage électromagnétique, conductivité électrique

ABSTRACT

In this work, the structure and the properties of Polyaniline (PANi) based nanocomposites are investigated with the dual objective of conceiving an ammonia sensor with very low detection limit and a light electromagnetic shielding structure.

Aspects relating to the band structure, the doping, the electron transport and percolation phenomena are discussed. Then, the preparation of composites was made by the doping of PANi by Camphor Sulfonic Acid (CSA), which allows the protonation of PANi in its insulating form (Emeraldine base). The molar ratio of the protonation is ranging from 5% to 50%. However, when the PANi is doped, the mechanical properties are not compatible with the targeted applications. Therefore, it is essential to make blends with thermoplastics to combine the electrical properties of PANi with the mechanical properties of thermoplastic.

In case of ammonia sensor, we particularly studied the influence of the nature of the host matrix and the effect of the doping level on the sensor metrological characteristics. The choice of the matrix and the stoichiometry between PANi and acid directly impact the detection threshold and the amplitude of the sensor response. The results obtained show that it is possible to detect concentrations of ammonia of about 10 ppb using composite based on PANi doped CSA, with a molar ratio of 25%, dispersed in Polyurethane (Pu) matrix.

In the second part of this work, we have developed a hybrid multilayer material, based on PANi doped CSA and magnetic nanoparticles. The influence of electrical properties of each layer on the material performance was studied. A bilayer structure has been optimized for industrial standards (shielding effectiveness SE>40 dB) and military standards (SE>80 dB) of electromagnetic shielding. The total thicknesses that were retrieved are 530µm for SE>40 dB and 870µm for SE>80 dB. The realized structures are also able to absorb much of the incident waves, their absorption coefficients are greater than 4 dB over the frequency band [8-18GHz]

Keywords: conductive polymer, polyaniline, composite, gas sensor, ammonia, electromagnetic shielding, electrical conductivity