

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**UNIVERSITÉ de BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



# **Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité :**

**Génie des Procédés des Matériaux**

Intitulé du Mémoire

**Synthèse et caractérisation d'une électrode  
ITO/polyaniline argile par électrodeposition en  
vue de la électrophotocatalyse des polluants**

Présenté par :

M<sup>elle</sup> Hind KARTOUT

M<sup>elle</sup> Fethia Leila BOUDALI

M<sup>elle</sup> ROUFAIFDA SERHOUDJI

Encadré par :

Pr Benamar CHEKNANE

M<sup>me</sup> Besma BHRIA

2021/2022

## ملخص

يحظى إنتاج الرواسب ذات البنية النانوية باهتمام كبير في مختلف مجالات التطبيق (الإلكترونيات ، والطاقة الشمسية ، وما إلى ذلك). للحصول على مثل هذا الطلاء ، توجد تقنيات تشكيل مختلفة. أكثر التقنيات شيوعاً هي الرش وعملية سول-جل (الطلاء بالغمس أو الطلاء بالدوران) والترسيب الكهربائي. تسمى هذه التقنيات تقنيات التشكيل الرطب، وقد استخدم الطلاء الكهربائي للجسيمات في العديد من مجالات التطبيق. في مجال الطيران والمواد الحيوية وأدوات القطع، فإن تشكيل الرواسب الواقية يجعل من الممكن منع التدهور الكيميائي أو الفيزيائي للمادة. في مجال التحفيز أو البصريات ، يمكن الحصول على ما يسمى بالطلاءات النشطة ، ذات الخصائص المحددة. النتائج التي تم الحصول عليها والمركبات Mt-Na / Pth من قياس الفولتميتر الدوري المقدمة في الفصلين 2 و3 تضمن الترسيب الجيد للمركبات النانوية وكذلك نتائج التوصيف Mt-Na / PANI النانوية.

كلمات المفتاحية : المركبات النووية ، ترسيب كهربائي، البلمرة، قياس الدوران، أكسيد القصدير الانديوم .

## ABSTRACT

Our work consists in studying the realization of the deposits of nano-particles (Mt-Pani, Mt-Pth) having properties controlled by the technique of electrodeposition on glass substrates coated with a semiconducting layer of ITO (indium tin oxide). The essential parameters that we have studied are the reduction potential and current, as well as the pH of the medium.

The results obtained from the cyclic voltammetry presented in chapters 2 and 3 ensure the good deposition of Mt-Na/Pth nanocomposites and Mt-Na/PANI nanocomposites as well as the characterization results.

**Key Words :** nanocomposition, electrodeposition, cyclovoltammetry, indium tin oxide .

## RESUME

Notre travail consiste à étudier la réalisation des dépôts de nanoparticules (Mt-Pani, Mt-Pth) présentant des propriétés contrôlées par la technique de l'électrodéposition sur des substrats en verre revêtu d'une couche semi-conductrice d'ITO « oxyde d'indium et d'étain ». Les paramètres essentiels que nous avons étudiés sont le potentiel et le courant de réduction. Les résultats obtenues de la voltamétrie cyclique présentaient dans les chapitre 2 et 3 assurent le bon dépôt de nanocomposites de Mt-Na/Pth et nanocomposites de Mt-Na /PANI ainsi que les résultats de caractérisation.

**Mots clés :** nanocomposite, électrodéposition, ITO, polymérisation, cyclovoltamétrie

# REMERCIEMENTS

*Avant de commencer la présentation de ce travail, nous remercions ALLAH le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.*

*Ce travail a été effectué au laboratoire de recherche de chimie physique des interfaces des matériaux appliqués à l'environnement à l'université Sàad Dahleb Blida 1.*

*Nous tenons d'abord à remercier notre directrice Madame le professeur << Zermane .F >> pour l'honneur qu'il nous a fait en nous accueillant au sein de son laboratoire.*

*Nous remercierons notre promoteur Monsieur Benamar Cheknane pour avoir dirigé ce travail avec beaucoup de patience, d'efficacité et d'intérêt, pour les conseils qu'il nous a donné sans cesse prodigué et surtout pour m'avoir fait découvrir le domaine des Matériaux. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère gratitude et ma profonde reconnaissance.*

*Nos vifs remerciements vont également aux membres de jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant de l'examiner et de l'enrichir par leur proposition.*

*Nous exprimerons nos vifs remerciements pour notre Co-promotrice Madame Bahria Besma pour nous avoir accompagnés tout au long de la réalisation de ce projet, pour sa disponibilité et pour ses conseils.*

*Enfin, nous ne finissons pas sans l'extrême gratitude et le remerciement les plus sincères à nous ont soutenus durant toute la période de nos études.*

# *Dédicaces*

*On profond de mon coure, je dédie ce travail à tous ceux qui me sont chères.*

*A MES Très Chères mère et père*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être.*

*Je t'aime ma chère maman*

*Je t'aime mon cher papa*

*Je remercie BAHRIA BESMA*

*Mon marie SAIDANI ABDELHAK*

*Mes sœur HOURIA, KHADIDJA*

*Mes frères ABDELHAK, YASSER, HICHEM, CHERIF, ABDELMALEK*

*Mon neveu MOHAMED, NAZIM*

*Mes nièces AYLOL, ASSIL, AMIRA, YESSRA*

*Mes chères amies HIND, FETHIA, IMEN, KHAOULA, DOUNIA, SARA, BOUCHERA, SARA,*

*SABRINA, HAMIDA, HAFIDA*

*Je vous remercie pour votre aide.*

*A tout ma grande famille*

*A mes collègues de la promotion 2021-2022*

# *Dédicaces*

*On profond de mon coure, je dédie ce travail à tous ceux qui me sont chères.*

*A MES Très Chères mère et père*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être.*

*Je t'aime ma chère maman*

*Je t'aime mon cher papa*

*Je remercie BAHRIA BESMA*

*Chère amie de ma mère M<sup>m</sup> .NADIA et son mari Mr .REMDANE et leur fille LIZA*

*Et tante KARIMA et son mari*

*Ma sœur JULIA*

*Mes frères AKRAM, REZKALLAH, ADEM, Massinissa*

*Mes chères amies FETHIA, ROUFAIDA, IMEN, HOUDA, HAFIDA, WALAA, NESRINE, SAFAA,*

*CHAIMA, RANIA*

*Je vous remercie pour votre aide.*

*A tout ma grande famille*

*A mes collègues de la promotion 2021-2022*

# *Dédicaces*

*On profond de mon cuore, je dédie ce travail à tous ceux qui me sont chères.*

*A MES Très Chères mère et père*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour  
les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être.*

*Je t'aime ma chère maman*

*Je t'aime mon cher papa*

*Je remercie BAHRIA BESMA*

*Mes sœur MEREIEM, HIBA, SELSABIL, KHADIDJA*

*Mes frères NOUREDINNE, FARES*

*Meschèrsamis YOUCEF, ADEL, ALLAA, HIND, ROUFAIDA, HAFIDA, ZINA, KENZA, YASMINE,*

*OUMAYMA*

*Je vous remercie pour votre aide.*

*A tout ma grande famille*

*A mes collègues de la promotion 2021-2022*

## TABLE DES MATIERES

<b>RESUME.....</b>	<b>i</b>
<b>REMERCIEMENTS.....</b>	<b>ii</b>
<b>TABLE DES MATIERES.....</b>	<b>iii</b>
<b>LISTE DES FIGURES.....</b>	<b>vi</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	<b>vii</b>
<b>LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS.....</b>	<b>x</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>3</b>
I. Introduction.....	3
1. Aperçu sur les argiles.....	3
1.1. Généralité.....	3
1.1.1. Définition.....	3
1.1.2. Structure des argiles.....	3
1.1.3. Couche tétraédrique .....	4
1.1.4. Couche octaédrique .....	4
1.1.5. Classification des minéraux argileux.....	6
2. Les propriétés de la montmorillonite .....	7
2.1. Capacité d'échange cationique (CEC).....	7
2.2. Capacité de gonflement.....	7
2.3. Surface spécifique.....	7
3. Argiles modifiées.....	8
4. Propriétés physico-chimique des argiles.....	9
II. Les polymères conducteurs.....	9
1.1. Définition.....	9

1.2. Les Polymères conducteurs composite ou extrinsèques (PCE).....	10
1.3. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI).....	10
1.3.1. Classification des polymères conducteurs intrinsèques.....	11
1.4. la polyaniline.....	12
1.5. Les dérivés de la polyaniline.....	15
2. Applications des polymères $\pi$ -conjugués.....	16
3. Polythiophène.....	17
3.1. Propriétés chimiques et optiques de polythiophène.....	17
III. Les nanocomposites.....	18
1. Méthodes de préparation.....	18
2. Morphologie des matériaux hybride à matrice polymère.....	19
3. Propriétés des nanocomposites à base d'argile.....	20
3.1. Propriétés thermiques et la résistance au feu.....	20
3.2. Propriétés barrières.....	21
IV. Méthode de dépôt.....	21
1. L'électrodéposition.....	21
1.1.1. Avantage de l'électrodéposition.....	21
1.1.2. Mécanisme d'électrodéposition.....	21
❖ Le transfert de masse.....	22
❖ Le transfert de charge.....	22
1.2. Principe d'électrodéposition et loi de Faraday.....	22
1.2.1. Anodisation.....	23
1.2.2. Dépôt chimique.....	24
2. Généralité sur l'oxyde d'indium dopé à l'étain.....	24
2.1. Présentation de l'ITO.....	24
2.2. Propriétés physiques de l'ITO.....	24
2.2.1. Propriétés structurales.....	24

a. Structure cubique.....	25
b. Structure hexagonale.....	26
2.2.2. Propriétés électriques.....	26
2.2.3. Propriétés optiques.....	26
3. Conclusion.....	27
<b>CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODE.....</b>	<b>28</b>
I. Introduction.....	28
4.1. Les réactifs utilisés.....	28
A. Purification de la bentonite : .....	29
B. Intercalation de Mt-Na au Mt-Fe et Mt-Al.....	33
a. Préparation des solutions pontante.....	33
b. Complexes inorgano-montmorillonites (CIMP) :.....	34
C. Modification de la montmorillonite au CTAB :.....	35
5. Description des expériences des synthèses .....	38
5.1. Synthèse électrochimique des polymères semi-conducteurs.....	38
5.1.1. La polyaniline .....	38
5.2. Synthèse chimique.....	39
5.3. Caractérisations physico-chimiques.....	42
6. Conclusion .....	45
<b>CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS.....</b>	<b>46</b>
I. Introduction.....	46
7. Résultats de la caractérisation physico-chimiques de l'argile .....	46
7.1. Analyse par spectroscopie infrarouge en mode ATR (FTIR-ATR) .....	46
7.2 Microanalyse au microscope électronique à balayage (MEB).....	47
7.3 Analyse par diffraction des rayons x (DRX) .....	48
8. Analyse voltamètre cyclique (CV).....	50
8.1. La chronoampérométrie C.A.....	51
8.2. La chronopotentiométrie C.P.....	52
9. Conclusion.....	52
Conclusion générale.....	53
Référence bibliographique.....	54

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1 :</b> a) Unité tétraédrique à cœur de silicium ; b) Schéma d'une couche de Tétraèdres $[\text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2]^{6-}$ avec arrangement hexagonal.	4
<b>Figure I.2 :</b> a) Unité octaédrique b) Structure en couche à base d'octaèdres de brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ou de gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ .	4
<b>Figure I.3:</b> Présentation de Structure de la montmorillonite TOT.	5
<b>Figure I.4 :</b> Cette figure représentée de la Méthodes de préparation des argiles pontées.	9
<b>Figure I.5:</b> Représenté l'exemple des polymères conducteurs $\pi$ -conjugués à l'état neutre	12
<b>Figure I.6:</b> Des Polymères conducteurs possédant des hétéroatomes dans leurs chaînes principales.	12
<b>Figure I.7:</b> Les principaux états d'oxydation de la polyaniline.	13
<b>Figure I.8:</b> Exemple de PANI auto-dopée contenant des dopants sulfoniques.	15
<b>Figure I.9:</b> Élaboration de nanocomposites par polymérisation in-situ.	19
<b>Figure I.10 :</b> Différentes configurations possibles des matériaux hybrides (Argile /Polymère).	19
<b>Figure I.11:</b> Maille élémentaire de Bixbyite d' $\text{In}_2\text{O}_3$ .	25
<b>Figure I.12:</b> Représentation schématique des sites $\text{In}_1$ et $\text{In}_2$ dans la structure bixbyite de l'oxyde	25
<b>Figure II.13 :</b> image représenté l'agitation mécanique.	30
<b>Figure II.14 :</b> image représenté le prélèvement d'eau surnage.	31
<b>Figure II.15 :</b> la séparation solide-liquide dans la centrifugeuse.	32
<b>Figure II.16 :</b> les sacs perméables	32
<b>Figure II.17 :</b> photo représenté montrant le Mt-Na après le séchage	33
<b>Figure II.18 :</b> l'image présenté CIMP-Fe et CIMP-Al final.	35
<b>Figure II.19 :</b> image présenté la structure et photo de CTAB.	36
<b>Figure II.20 :</b> structures et procédure de traitement sodique de la Mt-brt pour avoir une $\text{Mt-Na}^+$ , photos et images optique [3].	37
<b>Figure II.21 :</b> Procédé de modification chimique de la $\text{Mt-Na}^+$ par des cations	

CTA <sup>+</sup> pour avoir une Mt-CTA <sup>+</sup> . Structure, photo et image optique [3]	38
<b>Figure II.22</b> photo représentant la couleur brun dePTh.	40
<b>Figure II.23</b> : photo représentant le Protocol de synthèse.	41
<b>Figure II.24</b> : photo présente le montage du système électrochimique.	44
<b>Figure II.25</b> : représente un voltamogramme cyclique produit par une réaction d'oxydation et de réduction d'un seul électron. Considérez la réaction réversible [3].	44
<b>Figure III. 1</b> : Spectre d'absorption infrarouge-mode ATR de Mt-CTAB dans l'intervalle 3731-558 cm <sup>-1</sup>	46
<b>Figure III. 2</b> : Images MEB illustrant la morphologie de trois complexes. A (Mt-CTAB), B (NC-Pth/Mt-Na 30%), C (NC-Pth/Mt-Na50%).	48
<b>Figure III. 3</b> : Spectre de diffraction de rayon x de NC-Mt/Pth 30%	49
<b>Figure III. 4</b> : Diffractogramme de la Mt-CTA <sup>+</sup>	49
<b>Figure III.5</b> : Voltamogramme de ITO/ NC (Pth/Mt-Na) 60% un seul cycle Le voltamogramme du potentiel ITO/Mt/Al Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,2M combine les deux potentiels E <sub>ox</sub> /E <sub>red</sub> =-1.2V/-0.35V.	50
<b>Figure III. 6</b> : Courbe de la voltamétrie cyclique d'ITO/Mt/Al Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,2 M	51
<b>Figure III. 7</b> : Courbe de la chronoampérométrie d'ITO/Mt-Al Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M	51
<b>Figure III. 8</b> : courbe de chronopotentiométrie d'ITO/NC-Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	52

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I.01:</b> Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces (Jasmund et Lagaly, 1992).	6
<b>Tableau I.02 :</b> familles de polymères conjugués.	11
<b>Tableau I.03:</b> Domaines d'application des polymères $\pi$ -conjugués.	16
<b>Tableau I.04 :</b> Comparaison des valeurs de conductivité de quelques polybithiophène obtenus par électropolymérisation.	30
<b>Tableau II.05 :</b> Analyse chimique de la bentonite naturelle utilisée (% en poids) [1].	39
<b>Tableau II.06 :</b> tableau représente les paramètres des nanocomposite.	41

## LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

$Al_x(OH)_y$  : polycations d'aluminium (III).

AP : argiles pontées.

CEC : capacité d'échange de cations.

CIMP : complexes inorgano-montmorillonites en poudre.

CIAP : complexes inorgano-argileux en poudre.

COA : complexes organo- argileux.

COIA : complexe organo-inorgano-argileux.

COAP : complexes organo-argileux en poudre.

COIAP : complexes organo-inorgano-argileux en poudre.

CTA<sup>+</sup> : cations de cetrinmonium.

CTAB :Cetyltrimethylammonium bromide/ Cetrinmonium bromide.

CV : la voltamétrie cyclique.

DRx : Diffraction des rayons x.

DMF : N, N-Diméthylformamide.

EPa : Energie de potentiel anodique.

Epc : Energie de potentiel cathodique.

HNO<sub>3</sub> : l'acide nitrique.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> :l'acide sulfurique.

ipa : intensité de potentiel anodique.

ipc : intensité de potentiel cathodique.

ITO: L'oxyde d'indium dopé a l'étain.

IRTF : Spectrométrie à transformée de fourrier.

Mt : montmorillonite.

NaCl : Chlorure de sodium

NS : non soluble.

NC : nanocomposites.

NMP : N-Méthyl-2-pyrrolidone.

O : octaédrique.

OLED : diodes électroluminescentes organiques.

OMt : montmorillonite organomodifiée.

PA : Poly (acétylène).

PANI: Poly (aniline).

PC : polymères conducteurs.

PCI : Polymères conducteurs intrinsèques.

PCE : Polymères conducteurs composite ou extrinsèques.

PPP : Poly (para-phénylène).

P3AT:Poly (3-alkylthiophène).

PPy: Poly (pyrrole).

PPS : Poly (para-sulfure de phénylène).

PPV: Poly (para-phénylènevinylène).

PTV: Poly (para-thiénylènevinylène).

PT: Poly (thiophène).

PS : Partiellement soluble.

S : Soluble.

T : tétraédrique.

TCO : oxydes conducteurs transparents.

T-O-T : Tétraédrique - octaédrique – tétraédrique

## INTRODUCTION GENERALE

L'intérêt actuel pour l'étude des argiles pontées organophyles et leurs applications dans la pollution des eaux se justifie avant tout par leurs importantes propriétés hydrophobes et organophyles. De nombreux travaux scientifiques études récentes sur l'adsorption sur ces nouvelles plateformes solides (préparées depuis L'intercalation d'argiles à l'aide de piliers majoritairement hydroxymétalliques et/ou Tensioactifs) fournissent des informations sur plusieurs méthodes de synthèse, telles que Caractérisation et application En conséquence, il existe une large gamme de types de matrices. Des adsorbants ont été développés et sont principalement utilisés dans une variété de tests. Adsorption dans un réacteur continu, ainsi que des composés organiques hydrosolubles par opposition aux métaux lourds qui peuvent contaminer l'eau [1].

L'Organisation mondiale de la santé (OMS) et l'Union européenne (UE) ne promulguent pas de lois, mais fournissent plutôt des lignes directrices pour déterminer les montants maximaux autorisés. Ils fournissent non seulement des recommandations prenant en compte les risques, mais aussi un seuil de tolérance et une complexe montants maximaux autorisés [2].

De plus, les eaux usées de l'industrie textile sont souvent riches en colorants, toxiques et difficiles à biodégrader [2].

Parmi les procédés physico-chimiques aujourd'hui utilisés dans le domaine de traitement de l'eau, l'adsorption sur matériaux poreux, est encore le plus souvent utilisé.

Dans ce contexte, plusieurs études scientifiques sur l'utilisation des argiles à piliers d'aluminium, de fer ou de titane dans l'adsorption de diverses solutions hydrosolubles organiques ont mis en évidence, en général, de fortes affinités adsorbant-adsorbat. Du point de vue de la stabilité thermique, il est aujourd'hui démontré, via différentes méthodes d'analyse, que la calcination de ces complexes inorgano-argileux conduit inexorablement à la création de grappes résistantes solides d'oxydes qui séparent ces minéraux.

Les recherches portent sur le développement de nouvelles familles de polymères électroniquement actifs. Ces matériaux sont le résultat d'une intense activité scientifique, à la fois fondamentale et appliquée, centrée sur l'ingénierie et la synthèse de ces polymères

afin de contrôler leurs propriétés électriques, optiques et opérationnelles, et la compréhension des mécanismes de transport de charges dans les polymères conjugués.

De nombreux polymères conjugués, conducteurs et matériaux électroniques semi-conducteurs ont été découverts et étudiés au fur et à mesure qu'ils émergent de l'électrochimie plastique. Parmi eux, la polyaniline (PANI) et le polythiophène sont de plus en plus populaire en raison de ses faibles coûts de fabrication, de sa facilité de dopage, de sa facilité d'utilisation, de sa bonne stabilité environnementale [3].

En premier lieu (Chapitre I), nous avons présenté une bibliographie des recherches extérieures sur les argiles, argiles pontées, ainsi que les synthèses de polymères semi-conducteurs, avec un focus particulier sur la polyaniline et les polythiophènes, ainsi que sur les nanocomposites qui correspondent à ces derniers, et leurs applications en photodégradation.

La deuxième partie (Chapitre II). L'équipement et les méthodes de caractérisation de la matrice solide, la quantification de la solution et les protocoles expérimentaux utilisés dans cette étude sont tous décrits en détail. De plus, les nombreuses synthèses réalisées par les dépôts électrochimiques.

Le troisième chapitre (Chapitre III) est consacré à la description et à l'interprétation des résultats électrochimiques obtenus en utilisant la voltamétrie cyclique, la microscopie à balance électronique (MEB), la DRX (Diffraction des Rayons X) et la spectroscopie en mode ATR (FTIR-ATR).

## CHAPITRE I

### SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

#### 1. APERÇU SUR LES ARGILES

##### 1.1. Introduction

##### 1.1.1. Définition

Il existe plusieurs définitions des argiles. Le terme « argile » n'a pas le même sens en mécanique des roches, en physique des sols ou en poterie ; il désigne un ensemble d'espèces minérales, une famille de roches, un type de sol ou une classe granulométrique selon le contexte. Ainsi, sous ce nom générique, il existe une large gamme de matériaux, le dénominateur commun étant la présence de minéraux argileux, qui sont d'un certain type (à base de silicates) et dont la structure confère des propriétés très particulières quant à leur interaction avec les molécules d'eau [2].

Les minéraux argileux qui appartiennent à la famille des phyllosilicates sont des silicates hydratés (souvent des silicates d'aluminium, mais aussi des silicates de magnésium) à structure feuilletée. Selon la famille de minéraux argileux considérée, les particules les plus fines peuvent être composées d'un seul feuillet ou d'un assemblage de plusieurs feuillets de très petites tailles allant de 2 à 5  $\mu\text{m}$  ; ces dimensions, propres aux minéraux argileux, ne se retrouvent pas dans les autres minéraux [2].

##### 1.1.2. Structure des argiles

La cellule minérale argileuse est connue sous le nom de cristallite. Elle est composée d'un feuillet et d'un interfeuillet dit interfoliaire. Chaque feuillet est formé par la superposition de deux ou trois couches cristallisées (c'est-à-dire des couches dans lesquelles les atomes, solides à température ambiante, sont régulièrement répartis) [2].

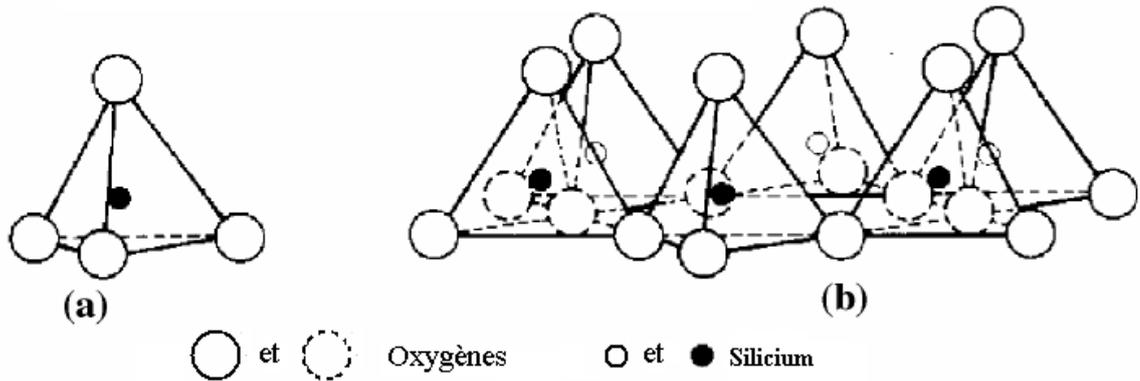
L'interfeuillet est constitué de fluide (essentiellement des molécules d'eau) qui assure une liaison électrochimique entre deux feuillets. Il existe plusieurs formes d'interfeuillets selon la nature des remplacements isomorphes à la surface des cristallites [2].

Les cristallites se forment par la juxtaposition de plusieurs couches dans les feuillets, les remplacements isomorphes, les liaisons interfaciales et enfin l'agencement spatial. Il est

également possible que la cristallite soit utilisée pour désigner un empilement de plusieurs feuillets. De façon générale, pour les minéraux argileux, il existe deux types de couches [2] :

### 1.1.3. Couche tétraédrique

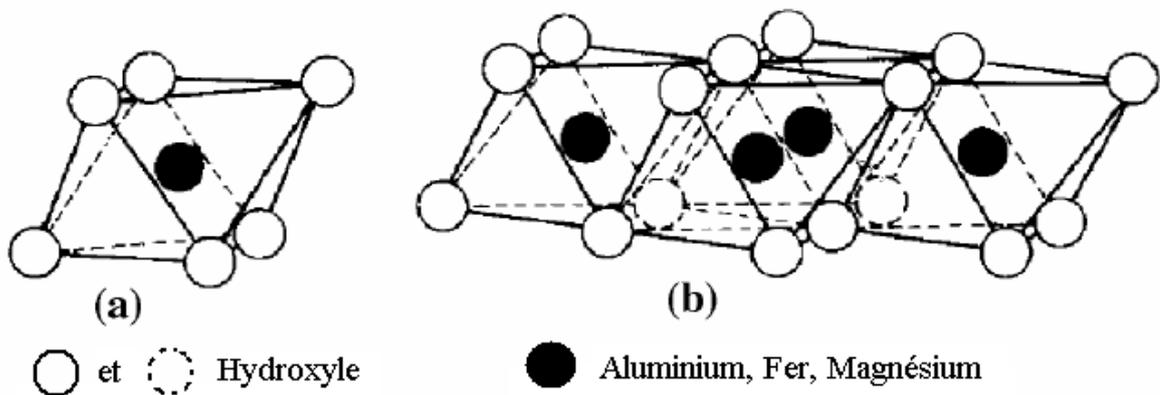
Elle est constituée d'un tétraèdre  $\text{Si}^{4+}$  entouré de quatre anions  $\text{O}^{2-}$  aux sommets, comme le montre la figure I.1 :



**Figure I.1 :** a) Unité tétraédrique à coeur de silicium; b) Schéma d'une couche de tétraèdres  $[\text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2]^{6-}$  avec arrangement hexagonal [4].

### 1.1.4. Couche octaédrique

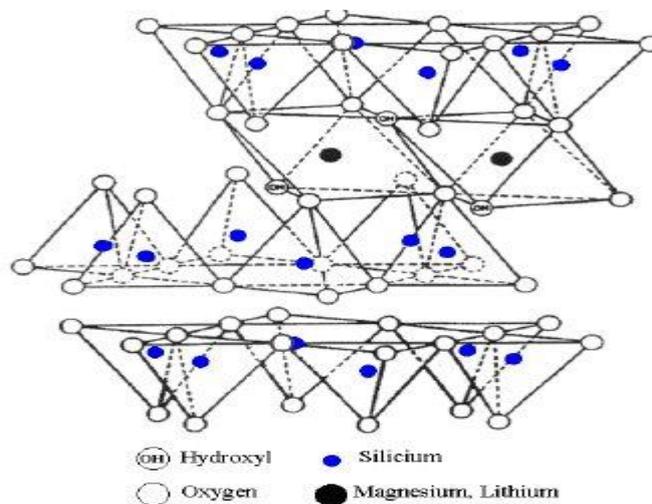
Elle est constituée d'octaèdres centrés sur les ions  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  et entourés de six groupements hydroxyles  $\text{OH}^-$  (figure I.2).



**Figure I.2 :** a) Unité octaédrique b) Structure en couche à base d'octaèdres de brucite  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ou de gibbsite  $\text{Al}(\text{OH})_3$ [4].

Les minéraux argileux sont classés en deux catégories selon l'ordre d'empilement des couches octaédrique (O) et tétraédrique (T) [2] :

- Le type de feuillets TO ou 1:1 est composé d'un T tétraédrique et d'un O octaédrique. Ces argiles, dont l'unité structurale est dissymétrique, sont représentées par le groupe des kaolinites et des serpentites. Ces derniers sont beaucoup plus rares [2] ;
- Le type de feuillets TOT ou 2:1 est composé d'une couche O octogonale entourée de deux couches T tétraédriques (Figure I.3). Ces argiles, qui ont une unité structurale symétrique, sont constituées de plusieurs groupes (illites, smectites, interstratifiés, chlorites, vermiculites) de structure et de propriétés très diverses [2].



**Figure I.3** : Présentation de Structure de la montmorillonite TOT [5].

A chacun des deux feuillets précédents, le cation peut être remplacé par un cation de taille similaire (dans le site octaédrique ou tétraédrique), bien que pas nécessairement de même valence. Comme les proportions du feuillet restent quasiment inchangées, on parle d'isomorphe de remplacement. Ces altérations se traduisent par un excès de charges négatives à la surface des foils. Une des propriétés fondamentales des argiles est leur électronégativité des feuillets.

L'électroneutralité est obtenue par l'adsorption de cations compensateurs à la surface des foils : cations ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ...) issus du fluide. De plus, les bords des cristallites ont des charges localisées car ils correspondent à des ruptures de liaisons. La charge des lamelles est donc dépendante du pH [6] : elle est négative en milieu basique et positive en milieu acide.

### 1.1.5. Classification des minéraux argileux

A catégorisation des argiles est basée sur des principes structuraux tels que le nombre d'octaédriques avec la notation aluminium "O" et de tétraédriques avec la notation silicium "T" constituant le feuillet. Ceux-ci sont généralement séparés par un "espace interfoliaire", qui peut être vide ou occupé par des cations anhydres ou hydratés.

Les feuillets sont maintenus ensemble par des interactions de cohésion (force de Van der Waals) et peut-être des liaisons hydrogène formées entre les groupements hydroxyles de la couche "O" et les atomes d'oxygène de la couche "T" du feuillet voisin. L'ensemble de « l'espace filet/interfoliaire » est appelé « unité structurale », et l'épaisseur de cette unité, appelée « distance basale », est une caractéristique clé de diverses argiles minérales [3].

**Tableau I. 01 :** Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces (Jasmund et Lagaly, 1992).

Groupe de Minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure
		T = couche de tétraèdres O = couche d'octaèdres
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches  T-O T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches  T-O-T T-O-T
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	 H <sub>2</sub> O, cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches  T-O-T-O T-O-T-O
Sepiolites	Sepiolite	Minéraux en lattes

Palygorskites	(écume de mer) Attapulgitite	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin: 5px;">T-O-T</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin: 5px;">T-O-T</div> </div> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">T-O-T</div> </div>
---------------	---------------------------------	---

## **2. Les propriétés de la montmorillonite**

### **2.1. Capacité d'échange cationique (CEC)**

La capacité d'échange cationique d'une argile est le résultat du remplacement isomorphe partiel d'ions dans les couches d'atomes octaédrique et tétraédrique [7]. Les interactions faibles (interactions de Van der Waals) entre les feuillets deviennent encore plus faibles en présence de molécules d'eau, permettant le mouvement réversible des compensateurs de cations ayant échangé avec des cations issus de solutions mises en contact avec l'argile via l'opération d'échange cationique.

### **2.2. Capacité de gonflement**

L'une des propriétés les plus remarquables de la montmorillonite est sa capacité à se dilater en milieu aqueux. La structure cristallographique et le très faible contact créé entre les feuillets par les ions compensateurs se traduiront par une forte réactivité avec l'eau ; l'argile aura un caractère hydrophile. Il en résulte une capacité d'expansion importante, qui est un paramètre critique pour la dispersion de l'argile dans les matrices organiques [8]. Il faut distinguer l'inflation interfoliaire et inter-particulaire ; le premier est indépendant du type d'argile, car l'eau ne s'accumule pas à l'intérieur des feuilles d'argile, mais plutôt entre elle [9]. Le gonflement interfoliaire, en revanche, dépend fortement du type d'argile.

### **2.3. Surface spécifique**

La surface spécifique de l'argile minérale est augmentée grâce à la pénétration des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire. Contrairement aux argiles T-O, la montmorillonite a une grande capacité d'expansion et une surface interne importante qui est fournie par chaque feuillet de réseau.

La montmorillonite a une surface spécifique d'environ 800 m<sup>2</sup>/g, avec 750 m<sup>2</sup>/g pour les feuillets internes et 50 m<sup>2</sup>/g pour les feuillets externes. Les smectites ont une spécificité de

surface nettement supérieure à celle des autres groupes d'argiles, ce qui en fait des candidats idéaux pour la fabrication de nanocomposites [10].

### **3. Argiles modifiées**

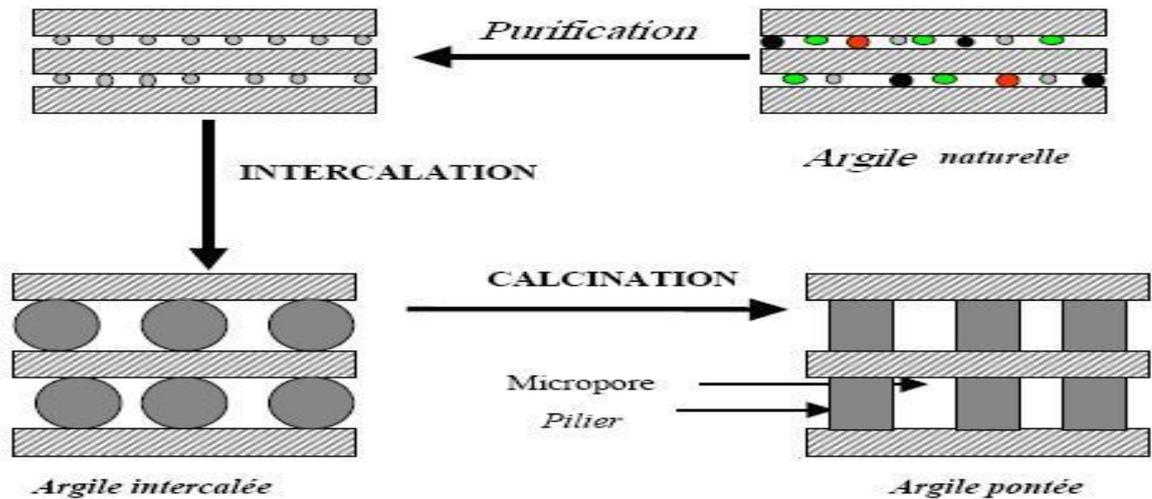
Plusieurs laboratoires pionniers ont mené les premières études sur la synthèse et les propriétés texturales des smectites inorganiques intercalées similaires aux zéolithes [11 ; 12]. Le pontage des argiles est en réalité l'intercalation de polycations hydroxymétalliques entre leurs feuillets afin d'obtenir des matériaux microporeux et rigides avec de grands espaces interfoliaires. Ces argiles intercalées sont formées par l'échange ionique de cations interlamellaires  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  avec des polymères hydroxymétalliques cationiques.

L'intercalation de ces argiles a permis la fabrication d'argiles intercalées de natures très différentes selon la nature des intercalants. Ils sont divisés en trois grandes catégories. On distingue la famille des complexes inorgano-argileux en poudre CIAP, la famille des complexes organo-argileux en poudre COAP, et la famille des complexes organo-inorgano-argileux. COIAP en poudre [2].

Comme l'objectif est de répartir la montmorillonite hydrophile (Mt) dans une matrice polymère hydrophobe, une modification chimique est nécessaire.

Pour cela, des agents comptables tensioactifs seront appelés à remplacer les cations compensateurs [13]. Leur structure distincte, constituée d'une tête hydrophile et d'une queue lipophile, C'est le résultat de la combinaison de deux parties incompatibles (argile/polymère), où le composant hydrophile se lie facilement à l'argile et la partie hydrophobe a une certaine affinité avec la matrice polymère.

Les agents tensioactifs les plus utilisés pour l'altération hydrophobe des argiles sont les sels à base d'ammonium, dérivés des ions ( $\text{NH}_4^+$ ) [14].



**Figure I.4 :** Cette figure représentée de la Méthodes de préparation des argiles pontées [1].

#### **4. Propriétés physico-chimique des argiles**

- Les propriétés suivantes peuvent être utilisées pour catégoriser les
- La surface spécifique
  - La capacité d'adsorption d'eau
  - La charge de leurs surfaces
  - La structure microscopique
  - La capacité d'échanges ioniques
  - Le pouvoir de gonflement dans des milieux aqueux et organiques
  - La possibilité de greffage des molécules organique [3]

## **II. LES POLYMERES CONDUCTEURS**

### **1.1.Définition**

Les polymères conducteurs (PC) sont des macromolécules qui ont la capacité de transmettre des charges (électrons ou trous). Leur particularité est d'avoir une structure  $\pi$ -conjuguée qui permet la délocalisation des électrons le long du squelette macromoléculaire [15 ; 16].

Un système  $\pi$ -conjugué est représenté par une alternance de liaisons simples et doubles, entraînant une rigidité de chaîne importante et rendant les matériaux  $\pi$ -conjugué insolubles et infusibles. Cette propriété a entravé l'incorporation de ces polymères dans les avancées technologiques [17].

## **1.2. Les polymères conducteurs composites ou extrinsèques (PCE)**

Ils sont constitués d'une matrice polymère isolante dans laquelle est dispersée une poudre conductrice composée de particules métalliques finement divisées, de polymères à conductivité intrinsèque ou de noir de carbone pour augmenter la conductivité électrique. La percolation des particules introduites assure la formation d'un polymère dit « chargé ». Les valeurs de conductivité limitées par la préservation des propriétés mécaniques du polymère sont de l'ordre de 10 S/m [18]. Ce type de composite a des utilisations dans les encres conductrices pour les cartes de circuits imprimés et la prévention de la corrosion.

## **1.3. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)**

Ce sont des polymères constitués de molécules à liaisons conjuguées. On sait depuis longtemps qu'en traitant thermiquement des polymères particuliers, une large gamme de produits à haute conductivité peut être obtenue.

Le traitement thermique au polyacrylonitrile, par exemple, permet, dans certaines circonstances [19 ; 20], que la conductivité de ces produits puisse atteindre  $10^2$  S/m, avec  $10^{10}$  électrons inutilisés par gramme de polymère.

Shirakawa [21 ; 22] (Prix Nobel 2000) a synthétisé le premier polymère stéréo régulier correspondant véritablement au modèle de la chaîne carbonée linéaire à doubles liaisons conjuguées ; c'est le poly (acétylène) cis ou trans. Ces polymères peuvent être dopés avec des dopants donneurs ou accepteurs d'électrons tels que des métaux alcalins (sodium) ou des acides de Lewis.

D'autres polymères transmetteurs d'électricité tels que le polyphénylène, le polypyrrole et le poly (sulfure de phénylène) sont connus [23 ; 24]. La conductivité de ces polymères diminue avec la température.

Les conductivités extrêmement élevées des composés d'intercalation du graphite suggèrent que la conductivité potentielle des systèmes organiques hautement structurés peut se rapprocher de celle du cuivre. Ces polymères conducteurs ne doivent pas être vus comme des concurrents métalliques ou semi-conducteurs, mais comme des matériaux présentant des avantages dans de nouvelles applications [25 ; 26], par exemple :

- Faible densité.
- Surfaces de film massif.
- Élasticité ou plasticité.
- Résistance aux agents chimiques (pour certains polymères).
- Un coefficient d'absorption lumineuse élevé.
- Conductivité thermique importante.

### **1.3.1. Classification des polymères conducteurs intrinsèques**

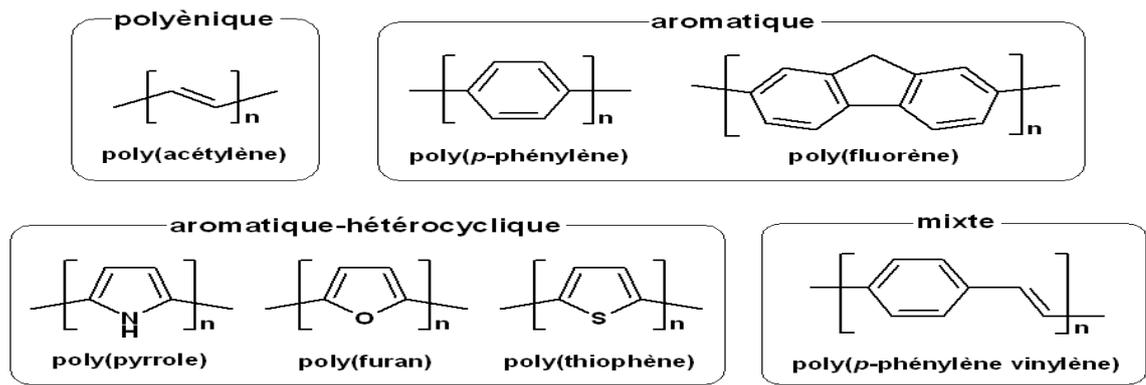
Les polymères conducteurs conjugués peuvent être classés en plusieurs familles (Figure I.05), (Tableau I.02) : systèmes polyéniques, systèmes aromatiques, systèmes hétérocycliques aromatiques, systèmes mixtes (ex. aromatiques-vinyléniques), etc.

Les systèmes  $\pi$ -conjugués ne se limitent pas aux formes linéaires, mais peuvent également être des molécules étoiles ou des réseaux tridimensionnels [27 ; 28].

Certains polymères conducteurs dont la chaîne principale contient des hétéroatomes ne peuvent être considérés comme  $\pi$ -conjugués au sens technique. Les exemples les plus notables sont le poly (p-phénylène soufré) et le poly (aniline) avec leurs dérivés respectifs (Figure I.6).

**Tableau I.02** : Familles de polymères conjugués.

Famille de polymère	Exemple
• Polyénique	Poly (acétylène) (PA)
• Aromatique	Poly (para-phénylène) (PPP)
• Aromatique hétérocyclique	Poly(thiophène) (PT) Poly(3-alkylthiophène) (P3AT) Poly (pyrrole) (PPy)
• Aromatique hétéroatome	Poly (para-sulfure de phénylène) (PPS) Poly (aniline) (PANI)
• Mixte	Poly (para-phénylènevinylène) (PPV) Poly (para-thiénylènevinylène) (PTV)



**Figure I.5** : Représenté l'exemple des polymères conducteurs π-conjugués à l'état neutre [3].



**Figure I.6** : Des Polymères conducteurs possédant des hétéroatomes dans leurs chaînes principales [3].

La méthode la plus courante pour moduler les propriétés des polymères conducteurs est la fonctionnalisation. En conséquence, plusieurs dérivés de polymères (montrés sur les figures I.5 et I.6) sont en cours d'étude. Cette approche, bien que très simple pour certaines familles (par exemple, poly (thiophène), poly (p-phénylènevinylène), poly (pyrrole), n'est pas applicable à d'autres (poly (aniline), poly (acétylène) sans diminuer significativement les propriétés électriques du polymère par rapport aux formes non substituées [29].

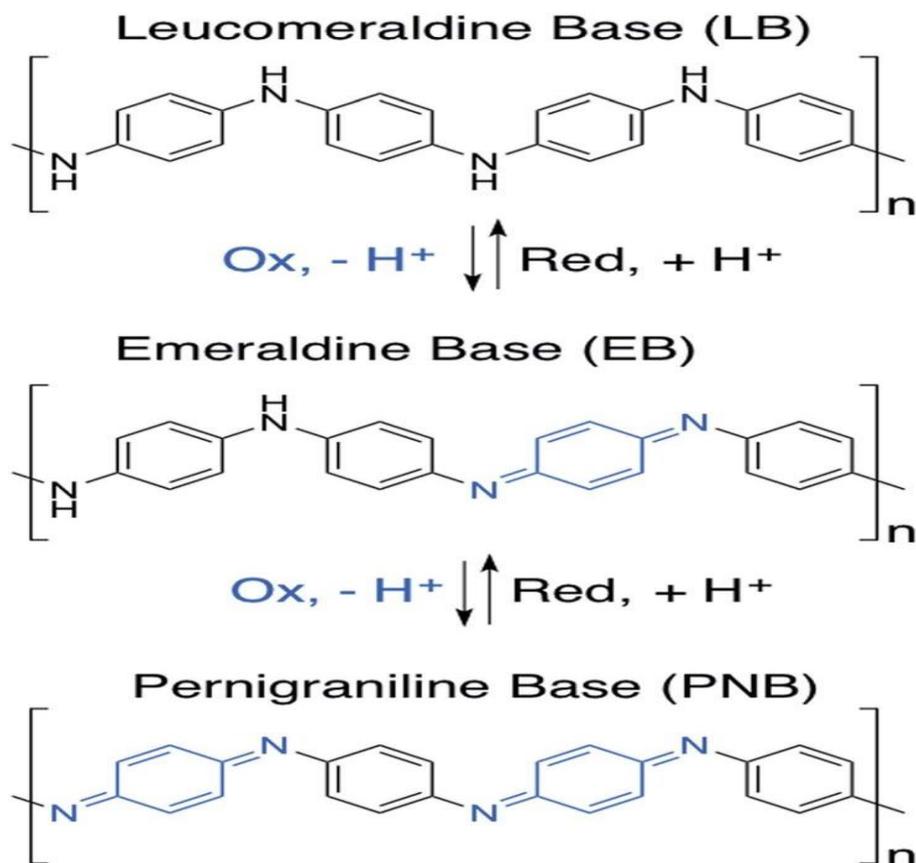
#### **1.4.1a polyaniline**

La polyaniline (PANI) est principalement synthétisée par polymérisation oxydative, chimiquement ou électrochimiquement [30 ; 31], à partir d'aniline purifiée. Bien que plusieurs agents oxydants aient été testés, le persulfate d'ammonium ((NH<sup>4</sup>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) reste le plus couramment utilisé. Le PANI existe dans de nombreux états d'oxydation selon le degré d'oxydation des atomes d'azote (Figure I.7), les trois formes principales étant :

- L'état leucoéméraldine est le plus réduit des PANI (100% des motifs à l'état benzène diamine réduit), et il prend la forme d'un solide blanc qui s'oxyde en présence d'air.
- La forme stable du PANI est l'éméraldine, un solide bleu composé de 50% de motifs benzène diamines réduits et de 50% de motifs oxydes de type quinone diimine.
- La pernigraniline est un solide rouge composé à 100% de motifs oxydes de type quinone diminué. Ce solide est facilement hydrolysé en milieu acide.

Vignolo et al. [32] estiment l'écart théorique de la polyaniline à 1,4 eV, ce qui est légèrement inférieur aux valeurs mesurées, expérimentalement, dans la gamme de 2,0 eV [33 ; 34].

Le PANI, également appelé sel d'éméraldine, est un conducteur pouvant être obtenu par dopage redox à partir de la forme leucoéméraldine lors de réactions d'oxydation chimique ou électrochimique.



**Figure I.7 :** Les principaux états d'oxydation de la polyaniline.

Contrairement aux autres polymères aromatiques, le PANI se distingue par la présence d'atomes d'azote, qui permettent la formation de sel d'émeraude. Soit par oxydation de la base leucoéméraude (dopage type p) par un acide de Lewis [35 ; 36] soit par simple protonation de la base émeraude par un acide de Brønsted [37]. Dans ce cas, les porteurs de charge pourraient être des polarons ou des bipolarons. Diverses études expérimentales [38] et théoriques [39] pointent toutes vers le fait qu'à faible taux de dopage, Les polarons prédominent et la concurrence entre les deux types de porteurs de charge augmente avec le taux de dopage [40]. Néanmoins, même à des taux de dopage élevés, le transport électronique dans le PANI dopé reste principalement attribué aux polarons. Dont la distribution est décrite comme un réseau de polarons avec une délocalisation plus ou moins étendue des porteurs de charge [41 ; 42].

Le dopage protonique conduit à un niveau élevé d'absence de soude PANI car un grand nombre de réactions peuvent être anticipées une fois que les chaînes polymères ont de nombreuses extrémités, lorsque PANI est dopé avec des acides inorganiques tels que  $H_2SO_4$  ou  $HCl$ , la structure résultante est infusible et insoluble dans les solvants courants.

Pour améliorer la solubilité du PANI dopé, il doit être enrichi par des groupements alkyles et alcoxy ou des réactions de copolymérisation [43], ce qui est également réalisable avec l'ajout d'un dérivé d'aniline [44]. La solubilité a été améliorée, mais les propriétés de transport électronique sont restées médiocres [45].

En gardant le squelette, le processus de dopage provoque de nombreux changements dans la structure de PANI, y compris le système-conjugué. Dans cet état instable, les chaînes recherchent l'équilibre structurel, se réarrangeant suite à l'insertion de contre-ions. Et l'ordre des connexions particulières diminue, influençant les propriétés vibrationnelles du système, qui peuvent être identifiées à l'aide de la spectroscopie Raman ou infrarouge. Les états énergétiques créés peuvent être étudiés par spectroscopie UV-visible sous l'effet du dopage.

Dans le cas des PANI auto-dopées (Figure I.4), des dopants tels que les acides sulfoniques [46], les acides phosphoniques [47], ou les acides boroniques [48] peuvent être greffés sur des chaînes polyanilines. Le PANI autodopé a une solubilité plus élevée et l'avantage d'être soluble dans l'eau [49], ainsi que de rester conducteur sur une large gamme de pH. La différence entre le PANI autodopé et le PANI dopé extérieurement

est que la première série reste dopée jusqu'à ce que le pH soit très bas, alors que la deuxième série se dédope au pH de 4~5.



**Figure I.8 :** Exemple de PANI auto-dopée contenant des dopants sulfoniques[3].

Enfin, les propriétés du PANI dopé dépendent non seulement de la qualité du PANI (telle que déterminée par la méthode de synthèse et de purification) et des propriétés du dopant associé, mais aussi sur le solvant utilisé, le mode opératoire, et les interactions spécifiques entre les différents composants [3].

### **1.5. Les dérivés de la polyaniline**

Cette polymérisation de dérivés d'aniline ou la localisation du groupement latéral (comme l'ortho-toluidine et les métatoluidines) sont presque identiques, soit chimique ou électrochimique [50 ; 51]. Les anilines o-substituées en para ne polymérisent pas [52], mais le pourcentage de couplage "ortho" indésirable est réduit, d'où une structure plus ordonnée. Les petites différences sont principalement dues au fait que lorsqu'une des positions "orthos" est obstruée dans le cas des anilines, il s'agit d'une défaillance de l'aniline. Parce que l'étape de propagation est stoppée par la substitution "para", la production d'oligomères est observée.

La polymérisation des monomères avec groupement volumique latéral améliore la solubilité tout en abaissant significativement le poids moléculaire. Les propriétés des polymères résultants sont principalement déterminées par le type et la taille du substituant. C'est pourquoi des groupements méthoxy plus souples ont été choisis.

De plus, il a été démontré que le mécanisme de polymérisation de l'aniline et de ses dérivés cycliques est analogue [53 ; 54].

## 2. Applications des polymères $\pi$ -conjugués

Les polymères  $\pi$ -conjugués sont définis comme l'ensemble des polymères qui, dans leur état neutre ou dopé, seuls ou en combinaison avec d'autres polymères conventionnels, permettent d'accéder à toutes les propriétés électroniques. Ils présentent l'avantage d'une installation facile et d'un faible coût, ainsi que d'une grande flexibilité.

Les applications des polymères  $\pi$ -conjugués, notamment en électronique plastique, sont de plus en plus nombreuses ces dernières années [52 ; 55], que ce soit comme semi-conducteurs non dopés, Lorsqu'ils sont dopés, les conducteurs sont connus pour leur capacité à changer de propriétés en fonction de leur état d'oxydation (Tableau I.03).

**Tableau I.03** : Domaines d'application des polymères  $\pi$ -conjugués.

Applications utilisant les polymères à l'état dopé (conducteur)	Applications utilisant le dopage et dédopage des polymères	Applications utilisant les polymères à l'état non-dopé (semi-conducteur)
<ul style="list-style-type: none"> <li>-Matériaux électrostatiques</li> <li>-Adhésifs conducteurs</li> <li>-Blindage électromagnétique</li> <li>-Revêtements antistatiques</li> <li>-Peintures conductrices</li> <li>-Matrices polymères pour catalyse hétérogène</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Électrochromisme</li> <li>-Nerfs, muscles artificiels</li> <li>- Capteurs chimiques,</li> <li>-Biochimiques, thermiques</li> <li>-Batteries rechargeables</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Électronique moléculaire et organique (ex. FET, PV)</li> <li>-Displays électriques (ex. LED)</li> <li>-Membranes d'échange d'ions</li> <li>-Câble haute tension à isolation Synthétique</li> </ul>

Ce sont des équivalents organiques de semi-conducteurs inorganiques dans leur état non dopé. À ce stade, ils peuvent être en mesure de les remplacer dans les dispositifs électroniques et optoélectroniques courants, tels que les cellules photovoltaïques [56], des transistors à effet de champ [57 ; 58] et des diodes électroluminescentes organiques (OLED) [59], notamment pour la fabrication d'écrans flexibles [60].

Les polymères qui ont été conjugués peuvent être utilisés en électronique plastique comme composants de circuits [61] et diverses électrodes (anode transparente dans les OLED et cathode dans les condensateurs électrolytiques) [62 ; 63]. En conséquence, ils sont utilisés

dans la formulation de peintures, d'encre et d'adhésifs conducteurs pour une variété d'applications telles que le revêtement des conducteurs, le traitement anticorrosion [64] et l'aveuglement électromagnétique ou antistatique [65].

### **3. POLYTHIOPHENE**

Le polythiophène et ses dérivés ont progressivement pris pied dans les polymères conjugués grâce à une combinaison unique de propriétés, dont une bonne conductivité à l'état dopé, une bonne stabilité et plusieurs options de fonctionnalisation [66]. Les polythiophènes, comme les autres polymères, ont des propriétés physiques et structurales qui sont fortement influencées par la méthode de synthèse. Le polythiophène soluble est le premier polymère conjugué hétérocyclique qui est soluble et donc susceptible d'être formé ; Cette étape est essentielle pour les applications technologiques.

Du fait de leur versatilité structurale, les dérivés du thiophène font l'objet d'une attention particulière depuis plus de trente ans, et plusieurs revues leur sont consacrées [67 ; 68]. Les travaux sur les polymères ou oligomères à base de thiophène ont suivi l'évolution des recherches sur les systèmes conjugués, que ce soit pour le développement de polymères conducteurs [69] ou, plus récemment, pour l'électrochimie moléculaire et organique avec la notion de semi-conducteurs organiques [70].

#### **3.1. Propriétés chimiques et optiques de polythiophène**

Le polymère obtenu par électropolymérisation avait un potentiel d'oxydation plus faible que les polybithiophènes non substitués, et les polybithiophènes avec les degrés de conjugaison les plus élevés et les meilleures conductivités ont été obtenus par polymérisation électrochimique. Le principal inconvénient de cette méthode est la possibilité de développement de liaisons  $\alpha$ - $\beta'$ , ce qui réduit la longueur effective de conjugaison et perturbe la planéité de la structure. Le polybithiophène non substitué est insoluble et infusible, ce qui rend difficile son analyse par les méthodes analytiques traditionnelles.

Pour améliorer les propriétés du polybithiophène et ainsi augmenter la régularité de la structure, de nombreuses équipes ont préféré polymériser des oligomères de thiophène plutôt que le thiophène lui-même. Cependant, en raison de leur potentiel d'oxydation plus élevé, l'électropolymérisation ne conduit pas toujours à des matériaux plus conjugués et conducteurs.

Le polythiophène est un semi-conducteur organique de type p pouvant présenter une conductivité métallique [71]. Récemment, Bongini et al. [72] ont synthétisé un conducteur de type n en introduisant des motifs S, S dioxydethiophène dans le polythiophène ; la matière résultante est plus facilement réduite que l'oxyde.

L'utilisation de polythiophènes comme matériaux d'électrode dans des applications électrochimiques et électroniques a tiré parti de toutes ces propriétés électrochimiques et électroniques dans des environnements aqueux et organiques. La polymérisation des monomères a été réalisée sur des électrodes métalliques : platine, ITO, aciers inoxydables et oxyde de manganèse ou d'autres poudres pour tester les performances de ces matériaux d'électrode dans diverses applications [73].

### **III. LES NANOCOMPOSITES**

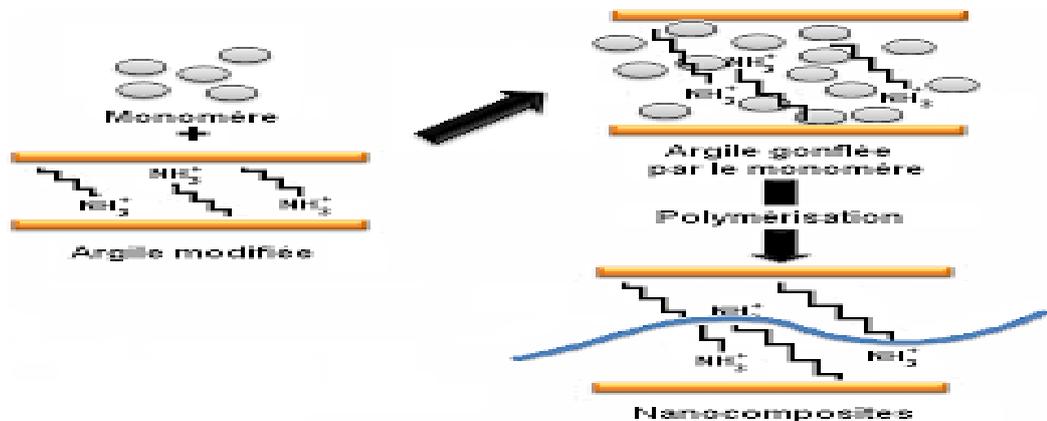
Les nanocomposites polymères/argile (matériaux hybrides) sont des systèmes biphasiques constitués d'une matrice polymère et de nanocharges dispersées à l'intérieur de la matrice. Les charges inorganiques les plus utilisées dans les nanocomposites polymères appartiennent à une famille de phyllosilicates 2:1, qui ont une structure silicate en feuille. La montmorillonite, l'hectorite et la vermiculite sont parmi les charges les plus couramment utilisées dans les nanocomposites polymère-argile [74].

#### **1. Méthodes de préparation**

Les matériaux hybrides avec une matrice polymère renforcée par un modificateur d'argile peuvent être créés en utilisant une variété de méthodes, y compris la polymérisation au solvant [75], la polymérisation in-situ [76] et la polymérisation à l'état solide [77].

Une bonne dispersion de silicate stratifié dans une matrice polymère à l'échelle du nanomètre est requise pour la création d'un nanocomposite. Le matériau hybride de cette étude est créé par polymérisation in situ. Cette méthode commence par combiner une suspension d'argile modifiée avec le monomère en solution (Figure I.9). Le mélange est ensuite agité jusqu'à ce que les molécules de monomères soient dispersées dans l'espace interfoliaire, après quoi une étape d'amorçage est nécessaire pour qu'une réaction de polymérisation se produise au sein du modificateur d'argile.

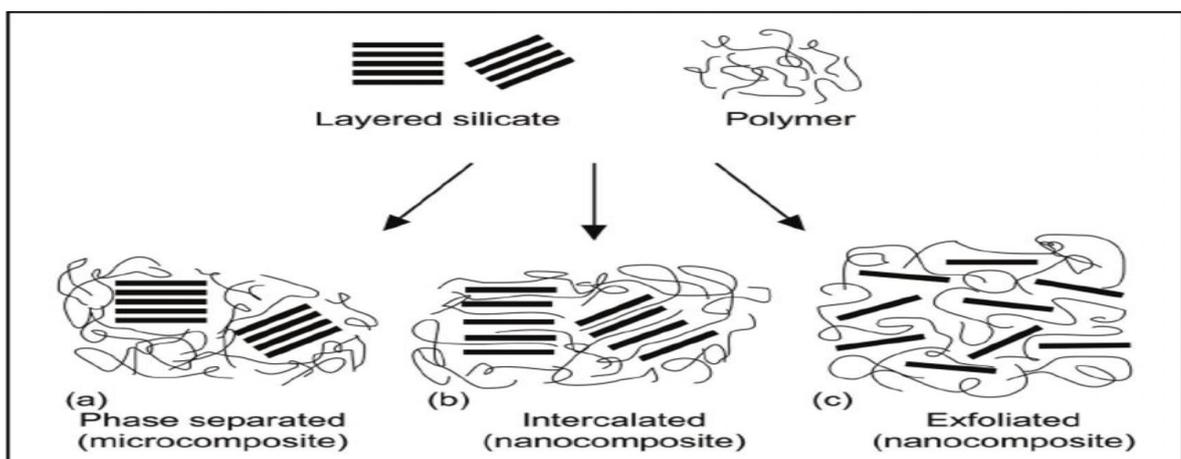
Usuki et al. (1992) ont utilisé cette méthode dans une étude de la dispersion d'argile lamellaire dans une solution de caprolactame, qui a été menée au centre de recherche de Toyota [9].



**Figure I.9** : Élaboration de nanocomposites par polymérisation in-situ.

## 2. Morphologie des matériaux hybride à matrice polymère

Une fois la synthèse terminée, les feuilles d'argile peuvent prendre diverses configurations à l'intérieur de la matrice polymère. Le but est d'obtenir la structure la plus adaptée (Mt/polymère), ce qui nécessite des interactions polymère/tensioactif/charge. Lorsque le procédé permet la séparation individuelle de chaque feuillet d'argile du fait de la taille (diamètre) des agrégats de polymère qui se développent dans l'espace interfoliaire, une structure hybride « exfolier » se forme (Figure 10c ). En raison du fort contact entre le polymère et les feuillets d'argile, cette structure donne le plus haut renfort d'argile.



**Figure I.10** : Différentes configurations possibles des matériaux hybrides (Argile/Polymère).

Lorsque, par contre, le processus de mélange ne permet pas au monomère ou au polymère de pénétrer dans l'argile, il en résulte un matériau aux phases distinctes. A une structure « microcomposite » et une résistance à la traction limitée du fait de la faible surface de contact argile/polymère créée (Figure 10 a).

Une structure "intercalée", également appelée structure nanocomposite, se produit lorsqu'une ou plusieurs chaînes de polymère parviennent à pénétrer entre les feuillets d'argile et augmentent l'interfoliaire distances sans détruire le réseau lamellaire argileux (Figure 10 b).

Enfin, ces configurations sont théoriques, et en pratique, on obtient un mélange de ces trois états, notamment dans les procédés non maîtrisés. Ces différentes architectures nécessiteront une caractérisation multi-échelle de l'état de dispersion en combinant diverses méthodologies d'analyse, qui seront présentées dans cette étude [3].

### **3. Propriétés des nanocomposites à base d'argile**

L'intégration de nanocharges d'argile dans une matrice polymère conduit à une amélioration. propriétés spécifiques par rapport aux matrices polymères pures, en particulier les propriétés thermiques et de résistance au feu, ainsi que propriétés barrières, Cela a permis sa mise en œuvre via des applications potentielles dans plusieurs domaines [3].

#### **3.1. Propriétés thermiques et la résistance au feu**

La température de dégradation du polystyrène renforcé avec de la montmorillonite organomodifiée (OMt) était supérieure à celle de la matrice polymère pure [78]. Yuha, Wang et al. [79] utilisent l'OMt comme retardateur de combustion poly Ces améliorations doivent être interprétés avec prudence puisque les différences d'états de dégradation peuvent être causées par une variété de facteurs, y compris la vitesse de chauffage. L'atmosphère dans laquelle la mesure est effectuée, ainsi la morphologie de l'échantillon, font qu'une analyse en constante de température est nécessaire pour compléter ces résultats. (succinate de butylène).

### **3.2. Propriétés barrières**

Méthodes de pointe ont amélioré les propriétés barrières des films polymères. L'un d'eux est le nanocomposite à matrice polymère. Ces matériaux comprennent des quantités relativement faibles (souvent inférieures) de renfort lamellaire de taille nanométrique [74].

## **IV. METHODE DE DEPOT**

Il existe plusieurs méthodes de dépôt à savoir :

### **1. L'électrodéposition**

L'électrodéposition est une méthode électrochimique de formation de films, tant métalliques que sous forme d'oxydes [80 ; 81 ; 82 :83]. Il s'agit d'une méthode largement utilisée dans l'industrie pour un large éventail d'applications [84].

#### **1.1.1. Avantage de l'électrodéposition**

Par rapport aux autres procédés de dépôt, le dépôt électrolytique présente certains avantages [85 ; 86] :

- La microstructure du matériau électrodéposé est déterminée par la composition de l'électrolyte [87 ; 88].
- composition, morphologie et bonne adhérence entre la couche appliquée et le substrat, température, tension des électrodes [84], simplicité, faible coût, un état de croissance lisse du film [82 ;85 ;89] et sa capacité inhérente à contrôler le taux de croissance du film en régulant des quantités électriques telles que la densité de courant, la charge ou le potentiel de dépôt [90 ;91].
- Le rendement élevé, l'amortissement du matériel de chimie et la bonne reproductibilité des résultats [92].

#### **1.1.2. Mécanisme d'électrodéposition**

Si un électrolyte contient un sel métallique, il est possible que ce métal se dépose à un moment donné. Les trois étapes suivantes peuvent être utilisées pour simplifier le processus d'électrodéposition.

### ❖ Le transfert de masse

Outre la réaction de transfert de charge électrochimique, une ou plusieurs étapes de transport de matière peuvent se produire et réguler le mouvement des ions vers l'interface électrochimique. Ce transport peut se produire par migration, convection et diffusion.

Ce phénomène est déterminé par trois facteurs interconnectés :

- a. Migration ionique provoquée par l'effet du champ électrique sur la différence de potentiel entre l'anode et la cathode ;
- b. Le mouvement des espèces provoqué par un gradient de concentration à proximité de l'interface électrode-solution, qui tend à compenser la matière consommée par l'électrode.
- c. La convection de la solution (mécanique, thermique, etc.)

### ❖ Le transfert de charge

Dans le cas d'un dépôt électrochimique de métal, le métal se dépose sur la cathode selon la réaction de l'équation suivante :



Où  $\text{Mn}^{+}$  est l'ion métallique et n est sa valence.

Le transfert de charge lors de d'électrodéposition correspond à l'interaction des électrons métalliques avec les ions métalliques présents en surface (dans le plan de Helmholtz) [93].

## 1.2.Principe d'électrodéposition et loi de Faraday

Le but de l'électrodéposition est de déposer un métal (revêtement superficiel) ou une couche mince sur un autre métal pour lui donner les propriétés souhaitées.

C'est un dépôt électrochimique réalisé à courant imposé I qui permet la réduction du métal. L'analyse de la réponse  $E=f(t)$  enregistrée lors d'un dépôt permet de calculer le nombre de charges q traversant la cellule et de déterminer la masse et l'épaisseur du dépôt [94].

$$q = I t \quad (I-2)$$

Lorsqu'un élément de masse molaire  $M$  est électrolysé à partir de ses ions de valence, la masse  $m$  déposée pendant le temps  $t$  peut être calculée à l'aide de la loi de Faraday, en supposant que le rendement actuel est de 100 % :

$$m = M I t / nF = M i S t / nF \quad (I-3)$$

Où  $m$  : masse déposée (g) ;

$M$  : masse molaire de l'espèce réduite au cours de la réaction ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ;

$I$  : intensité de courant de l'électrolyse imposé pour déposer le métal  $M$  (A) ;

$t$  : durée du dépôt (sec) ;

$i$  : densité de courant ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ) ;

$S$  : superficie de l'électrode ( $\text{cm}^2$ ) ;

$n$  : nombre de moles d'électrons échangés dans la réaction de réduction (égal à la valence pour un ion simple) ;

$F$  : constante de Faraday.

La vitesse d'électrodéposition  $V$  peut être déduite de la formule précédente ; donc, si l'on appelle  $\varepsilon$  l'épaisseur du film métallique appliqué au cours du temps  $t$ , la vitesse en m/s est donnée par :

$$V = \varepsilon / t \quad (I-4)$$

La masse  $m$  est calculée, connaissant la masse volumique  $\rho$  du métal déposé :

$$m = \rho S \varepsilon \quad (I-5)$$

De (I-3) et (I-5) on obtient,

$$V = M I / n F \rho \quad (I-6)$$

### 1.2.1. Anodisation

L'oxydation anodique, également appelée anodisation ou dépôt anodique, est un processus électrochimique de création de dépôts d'oxydes métalliques impurs.

Un processus d'oxydation anodique (formation d'oxydation anodique) est représenté par une compétition entre la création d'un film d'oxyde et sa dissolution chimique [95].

Deux méthodes distinctes de dépôt anodique peuvent être utilisées ; l'une implique l'oxydation du métal de l'électrode pour générer l'oxyde. Dans l'autre méthode, l'oxydation d'un atome en solution d'un état d'oxydation inférieur à un état d'oxydation supérieur comprend la création, oxyde d'éthylène, oxyde de manganèse, oxyde de nickel, oxyde d'iridium, etc.

### **1.2.2. Dépôt chimique**

Un dépôt chimique est un processus dans lequel les ions métalliques sont réduits sur un substrat par un réducteur chimique. Cette procédure ne dépend pas d'un courant électrique. La réaction est déterminée par la surface de la catalyse du substrat de réduction des ions en métal. Lorsque la surface du substrat est entièrement recouverte par le métal déposé, elle catalyse la réduction et les formes plus déposées [96 ; 97].

## **2. GENERALITE SUR L'OXYDE D'INDIUM DOPE A L'ETAIN**

### **2.1. Présentation de l'ITO**

L'ITO est l'un des oxydes conducteurs transparents ("TCO") les plus utilisés dans les applications technologiques en raison de ses propriétés optiques et électriques exceptionnelles : haute transparence, bonne conductivité électrique et faible coût. Résistance mécanique, bonne adhérence au substrat et stabilité chimique [98 ; 99].

L'ITO est formé d'oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) et de quelques pour cent d'atomes d'étain (Sn), qui remplaceront les places des atomes d'indium dans le cristal, et à mesure que la concentration d'étain augmente, la conductivité électrique s'améliore mais la transparence se dégrade.

### **2.2. Propriétés physiques de l'ITO**

#### **2.2.1. Propriétés structurales**

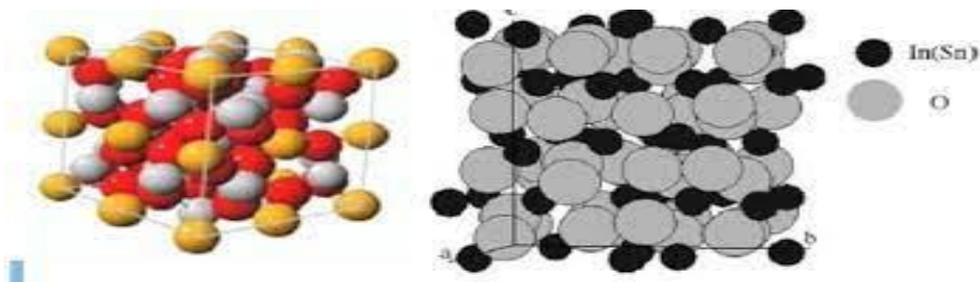
La structure de l'ITO est assez similaire à celle de l'oxyde d'indium,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , avec l'ajout de trous d'oxygène. Selon les circonstances de fabrication, l'ITO peut avoir deux formes : cubique et hexagonale.

a) **Structure cubique**

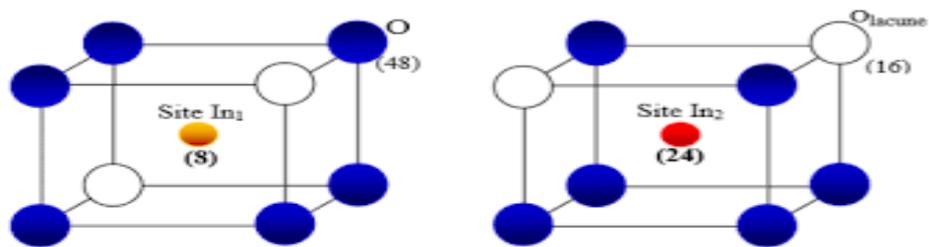
L'ITO cristallise dans une structure de bixbyite incluant de l'oxyde de terre rare [100 ; 101]. Les atomes d'oxygène occupent deux emplacements non équivalents [102 ; 103] comme le montre la Figure 11.

- Lacunes d'indium entouré d'un octaèdre d'atomes d'oxygène, leur coordination est  $2,18\text{\AA}$ , et les lacunes sont dans la direction  $\langle 111 \rangle$ .
- C'est-à-dire que l'absence de deux lacunes sur la face du cube, c'est maintenus de l'octaèdre.

La majorité des atomes d'indium (24 atomes) sont situés sur le site In2, le reste (1/4) en position In1. Le diamètre de maille est de  $10,118\text{\AA}$ , la densité volumique est de  $7,12\text{ gcm}^{-3}$  et le groupe spatial est  $Ia_3$  [102 ; 104].



**Figure I.11 :** Maille élémentaire de Bixbyite d' $\text{In}_2\text{O}_3$ .



**Figure I.12 :** Représentation schématique des sites  $\text{In}_1$  et  $\text{In}_2$  dans la structure bixbyite de l'oxyde d'indium dopé à l'étain.

L'étain atomes peut prendre des places interstitielles dans la maille ITO et déformer la mémoire cubique, donnant l'apparence d'une structure hexagonale. Cependant, if le dopage est élevé, l'atome peut être réduit sur le site  $\text{In}_1$  ou  $\text{In}_2$  [105].

### **b) Structure hexagonale**

La maille élémentaire dans cette structure a six mailles d'oxyde d'indium  $\text{In}_2\text{O}_3$ , où les paramètres de maille sont  $5,49\text{\AA}$  et  $14,52\text{\AA}$  [103]. Cette structure est obtenue à des réglages de pression et de température exceptionnels [105].

#### **2.2.2. Propriétés électriques**

L'ITO est un semi-conducteur de type n généralement dégénéré. Parce que le niveau de fermi est situé en dessous de la bande de conduction et que le dopage de l'oxyde d'indium par l'étain élève le niveau d'énergie dans la bande de conduction, le comportement de l'ITO est presque mécanique.

L'ITO se distingue par sa faible résistance, qui peut atteindre  $10^{-4}\Omega\text{cm}$  [106 ; 100 ; 107 ; 108]. La conductivité élevée de l'ITO est causée par la production de lacunes d'oxygène dans la structure de l'oxyde d'indium ; en effet, la structure non stoechiométrique est à l'origine de l'existence d'électrons libres, qui sont les porteurs permanents de la conductivité électrique. La deuxième raison de la conductivité est associée aux atomes d'étain, qui jouent un rôle essentiel dans l'augmentation de la concentration des porteurs de charge. Le remplacement des atomes d'étain,  $\text{Sn}^{4+}$ , aux sites des ions indium,  $\text{In}^{3+}$ , dans le réseau d'oxyde d'indium  $\text{In}_2\text{O}_3$ , produit des électrons libres dans la bande de conduction [101].

#### **2.2.3. Propriétés optiques**

L'ITO se distingue par une large bande directe comprise entre 3,5 et 4,3 eV [109 ; 110 ; 105 ; 108 ; 111], une forte absorption dans l'ultraviolet, une forte transmission dans le visible (souvent supérieure à 85 pour cent), et une réflexion importante dans l'infrarouge [111].

La valeur de l'indice de réfraction de l'ITO est comprise entre 1,66 et 2,48 [112]. Certains facteurs, tels que la microstructure, la rugosité et l'homogénéité de surface, influencent la transmission du film d'ITO.

De plus, les couches minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain sont chimiquement inertes, avec une bonne adhérence au substrat et une grande durabilité. En général, les propriétés physiques de l'ITO sont déterminées par la méthode et les circonstances de fabrication, ainsi que le type, la température du substrat lors du dépôt, la structure et les traitements

thermiques [113 ; 103 ; 114 ; 108 ; 111]. Les propriétés optiques et électriques sont également liées à la structure et à la morphologie des couches minces d'ITO [108]

.

### **3. Conclusion**

Le premier chapitre explique la chimie des matériaux, en s'intéressant aux polymères, lamellaires, et à l'état de combinaison entre la matrice polymère et de charge argileuse modifiée.

Les méthodes de fabrication, les propriétés physicochimiques et les utilisations sont également discutées dans le contexte ci-dessus.

# CHAPITRE II

## MATERIELS ET METHODES

### **I. Introduction**

L'objectif de ce mémoire est de synthétiser et caractériser une électrode ITO/Nanocomposites par électrodéposition à base d'argile, tout en conservant les propriétés électriques des polymères et en les fusionnant avec les propriétés nanométriques de l'argile.

L'argile utilisée dans la fabrication des nanocomposites à matrice polymère est une argile montmorillonite organomodifiée, la liaison entre les deux unités "organique/inorganique" étant critique. Il est accompli par l'utilisation d'un tensioactif (tensioactif) appelé bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) [3].

Dans Ce chapitre nous allons présenter les méthodologies d'analyse ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés dans cette étude.

### **2.1.Réactifs utilisés**

Les réactifs utilisés dans notre travail sont :

#### ➤ **Aniline :**

Un liquide d'aspect huileux non coloré et facilement inflammable, l'aniline est un composé organique aromatique de formule chimique  $C_6H_7N$ . L'aniline est connue également sous les noms d'aminobenzène ; phénylamine ou benzèneamine. Il peut s'oxyder lentement au contact de l'air, pour former une résine de couleur brun-rouge [3].

#### ➤ **Thiophène :** Le thiophène est un composé hétérocyclique de formule $C_4H_4S$ .

Constitué d'un anneau plan à cinq chaînes, il est aromatique comme indiqué par ses nombreuses réactions de substitution.

C'est un liquide incolore avec une odeur de benzène semblable à celle du benzène [115].

- **Les solvants** : Les solvants utilisés pour effectuer les tests de solubilités sont achetés auprès de Sigma- Aldrich :
  - Acétone
  - DMF
  - Toluène
  - chloroforme
  - éthanol
  - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
  - HNO<sub>3</sub>
  - NMP
- ✚ **HNO<sub>3</sub>** :L'acide nitrique est à la fois un acide fort, un oxydant puissant et un agent complexant (essentiellement par les ions nitrate). [116]
- ✚ **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** :L'acide sulfurique pur est un liquide huileux incolore, inodore, hygroscopique qui se colore en jaune brun en présence d'impuretés. Il est miscible à l'eau. La dissolution dans l'eau ou dans un mélange eau-alcool s'accompagne d'un grand dégagement de chaleur et d'une contraction du liquide (voir aussi Propriétés chimiques) [117 ; 118].
- ✚ **L'eau distillée** : un système de distillation de type « waterstill JabTech » est utilisé pour la préparation de l'eau distille [3].
- **Chlorure de sodium (Na Cl)** : une poudre cristalline de couleur blanche est utilisée pour la modification sodique de la montmorillonite [3].
- **Cetyltriméthylammonium bromide (CTAB)** : le CTAB est un solide cristallin blanc fourni par Sigma Aldrich avec la formule brute (C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>BrN) [3].

#### **A. Purification de la bentonite**

- La totalité de l'argile brute utilisée dans cette étude provient du même lot prélevé dans le gisement de Roussel (Maghnia-Algérie)[1].

**Tableau II.04 :** Analyse chimique de la bentonite naturelle utilisée (% en poids)  
[1].

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	As	PAF
%	69,4	14,7	1,2	1,1	0,3	0,5	0,8	0,2	0,05	11

PAF : perte au feu à 900 °C.

Le traitement préalable de la bentonite naturelle par hominisation sodique consiste non seulement à éliminer toutes les phases cristallisées (quartz, feldspath, calcite...), mais également à remplacer tous les cations réversibles de natures diverses par des cations sodium tous identiques [1 ; 2].

- a. La première des choses en prend 500g d'argile brute dans 5 L d'eau distillé pour qu'il soit bien homogène nous soumettons à une agitation pendant 8h dans un agitateur mécanique pour obtenir une bonne homogination de la suspension [1 ;2].



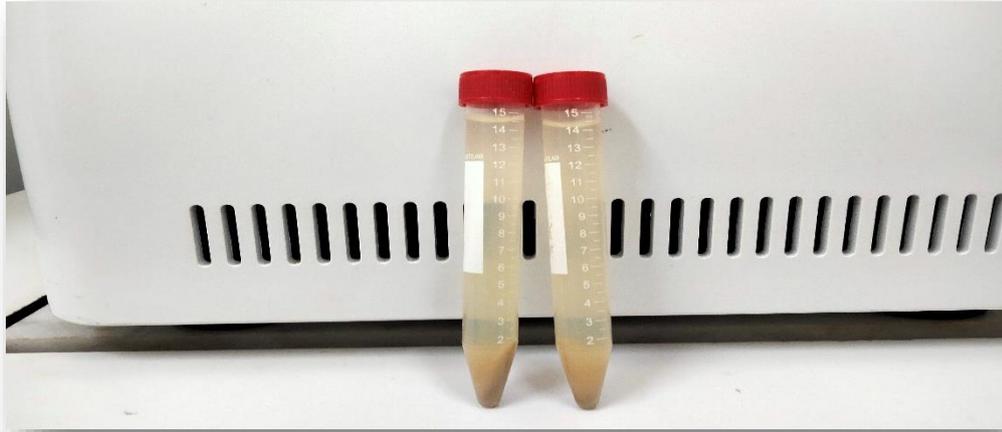
**Figure II.13 :** Image représenté l'agitation mécanique.

- b. Après une décantation de 8 heures, l'eau de surpression est remplacée par une quantité égale de solution de chlorure de sodium. Cette procédure est répétée 5 fois avec une agitation de 4 heures pour assurer une hominisation sodique complète de la bentonite d'origine. Ceci est suivi d'une série de lavages successifs à l'eau distillée afin d'éliminer les ions chlorure restants dans la solution argileuse. Dans ce cycle d'opérations, chaque lavage est suivi d'une agitation de 4 heures et d'un compte à rebours de 24 heures [2].



**Figure II.14 :** Image représente le prélèvement d'eau surnagent.

- c. La suspension montmorillonitique obtenue est placée dans plusieurs éprouvettes de 2 L pour séparation granulométrique humide. La pipette "Robinson-Kohn" a été utilisée pour extraire la fraction inférieure à 2  $\mu$ m à une profondeur de 10 cm de la surface libre après 8 heures de repos. Cette opération est répétée autant de fois que nécessaire jusqu'à épuisement complet de la montmorillonite. La séparation solide-liquide est réalisée à l'aide d'une centrifugeuse de type « nahita blue », qui permet de récupérer la fraction montmorillonite proprement dite [2].



**Figure II .15 :** la séparation solide-liquide dans la centrifugeuse.

- d. Les sels encore présents sont éliminés grâce à la dialyse. Celle-ci consiste à immerger des sacs perméables en acétate de cellulose, contenant la fraction de montmorillonite déjà centrifugée, dans des béciers remplis d'eau distillée. L'eau d'immersion est changée toutes les 24 h jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif [2].



**Figure II.16 :** Sacs perméables.

- e. La montmorillonite obtenue après dialyse est séchée modérément dans une étuve à 40 °C pendant 3 jours. Elle est symbolisée dans la suite de notre travail par Mt-Na [2].



**Figure II.17 :** Photo représenté montrant le Mt-Na après le séchage.

## **B. Intercalation de Mt-Na au Mt-Fe et Mt-Al**

### **a. Préparation des solutions pontantes**

Dans cette partie de notre travail, nous avons synthétisé deux solutions pontantes à base de fer et d'aluminium.

Nous utilisons la même méthode pour préparer les deux solutions, qui consiste à titrer une solution de sel métallique avec un hydroxyde de sodium NaOH à l'aide d'une pompe péristaltique à débit continu (goutte à goutte) [119].

Les titrages sont effectués avec des débits discontinus de 0,06 et 1,5 ml.mn<sup>-1</sup>, respectivement. Au cours du processus de polymérisation, chaque solution d'intercalant est homogénéisée à l'aide d'un agitateur rapide et puissant équipé d'une tige en verre pour éviter les sur-alcalinités de la solution. Ces particules peuvent en effet provoquer le développement d'hydroxydes de fer Fe(OH)<sub>3</sub> ou d'aluminium Al(OH)<sub>3</sub>[2].

Les différentes conditions de préparation de ces solutions pontantes sont respectivement les suivantes :

- Rapports molaires : OH/Fe = 2 et OH/Al = 1,8.
- Concentrations finales : [Fe]<sub>f</sub> = 0,2 mole. L<sup>-1</sup> et [Al]<sub>f</sub> = 0,1 mole. L<sup>-1</sup>.
- Temps de vieillissement : PCBF (10 jours) ; PCBA (48 heures) [2].

Tout au long de cette étude, les termes et expressions tels que montmorillonites modifiées, montmorillonites intercalées, pontées, insérées ou montmorillonites expansées désignent toujours des montmorillonites mixtes en contact avec des solutions abrasives et sont appelés complexes inorgano-montmorillonites en poudre (CIMP), que l'on peut aussi appeler Mt-Fe, Mt-Al [2].

Les notations " $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ ,  $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ " désignent respectivement les polycations apportés par les solutions pontantes "PCBF, PCBA". Pendant leurs périodes de maturité de 10 jours et 48 heures [1,2], toutes ces solutions seront conservées à l'obscurité. Les polymères hydroxy-aluminiques de formule chimique  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$  produits par la solution de PCBA seront désignés par le symbole  $\text{Al}_{13}$  [2].

#### **b. Complexes inorgano-montmorillonites (CIMP) :**

##### **➤ Montmorillonite pontée au fer (Mt-Fe) :**

Les intercalations de la montmorillonite par des polycations d'oxydes de fer, d'aluminium sont réalisées selon une procédure qui est devenue classique et qui fait appel à une succession d'opérations fondamentales qui sont basées sur l'échange cationique suivi d'un lavage à l'eau distillée et un traitement thermique dans le cas des complexes inorgano montmorillonites CIMP destiné à la catalyse[2].

Pour ce faire, deux suspensions de montm-Na de concentration massique généralement égales à 0,5 %, initialement bien homogénéisées pendant une heure, sont titrées séparément, goutte à goutte ( $8,1 \text{ mL.mn}^{-1}$ ), à l'aide d'une pompe péristaltique par les solutions pontantes PCBF, PCBA sous agitation rapide et permanente [2,120].

Après chaque titrage, les suspensions montmorillonitiques obtenues sont laissées en contact avec les différentes solutions pontantes pendant environ 4 heures pour assurer la bonne insertion des polycations  $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ ,  $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ [2].

Après filtration et plusieurs lavages à l'eau distillée, les deux complexes CIMP sont séchés dans une étuve à  $40^\circ\text{C}$  pendant 24 heures pour les protéger des contaminations extérieures, notamment des composés organiques volatils [2 ; 119].

Les conditions opératoires utilisées pour la préparation des deux matrices CIMP-Fe, CIMP-Al qui ont été optimisées antérieurement [2 ; 119] sont respectivement :

- Rapports Fe/montm-Na ; Al/montm-Na = 5 ; 4 mmoles.g<sup>-1</sup>
- Concentrations finales [Fe]<sub>f</sub>;[Al]<sub>f</sub> = 0,2 ; 0,1 mole.L<sup>-1</sup>
- Concentrations des suspensions = 0,5 (% en poids)
- Temps de maturation = 10 jours, 48 H.



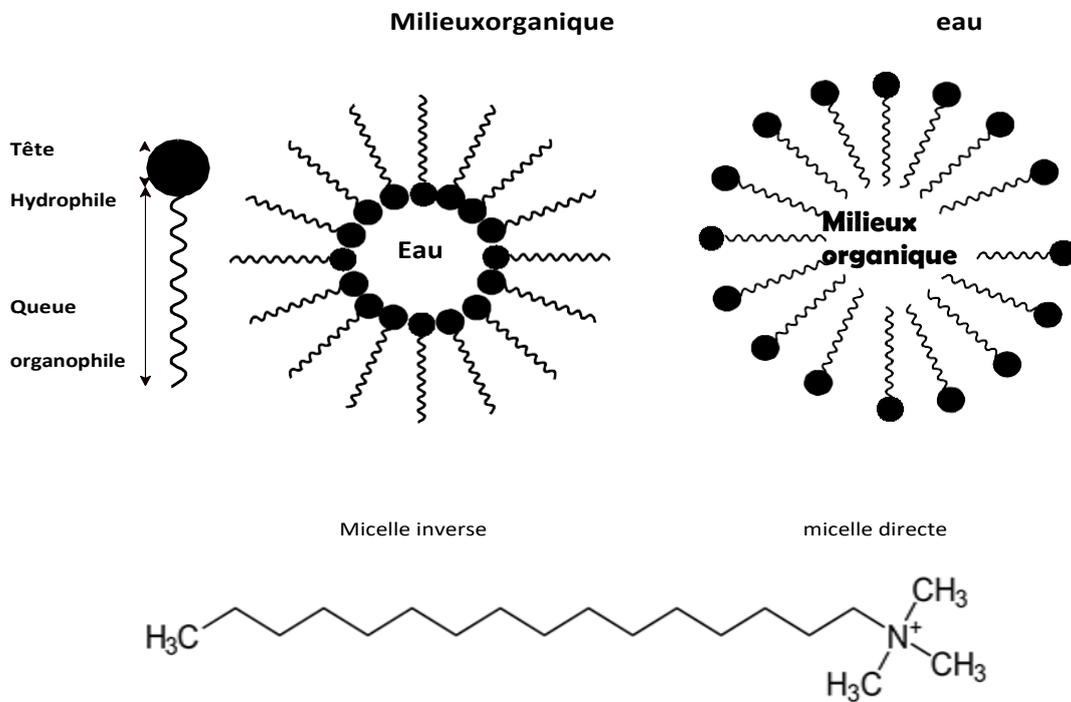
**Figure II.18** :L'image présenté CIMP-Fe et CIMP-Al final.

### c. Modification de la montmorillonite au CTAB :

#### ➤ Le cétyltriméthylammonium (CTAB) :

Egalement connu sous le nom de bromure de cétrimonium, bromure d'hexadécyltriméthylammonium, etc., le CTAB est un solide cristallin blanc fourni par Sigma Aldrich avec la formule brute (C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>BrN), avec une masse molaire de 364,45 g/mole. Le tensioactif ammonium quaternaire "CTAB" a une structure composée d'un composant organophile appelé la "queue" et d'une tête hydrophile (Figure II.19), lui permettant de créer des micelles et des micelles inversées selon l'environnement (le CTAB forme des micelles dans les solutions aqueuses à 303k). Ce type d'agent de surface a été

utilisé dans cette étude pour modifier la chimie de l'argile afin de rendre cette dernière organophile [3].



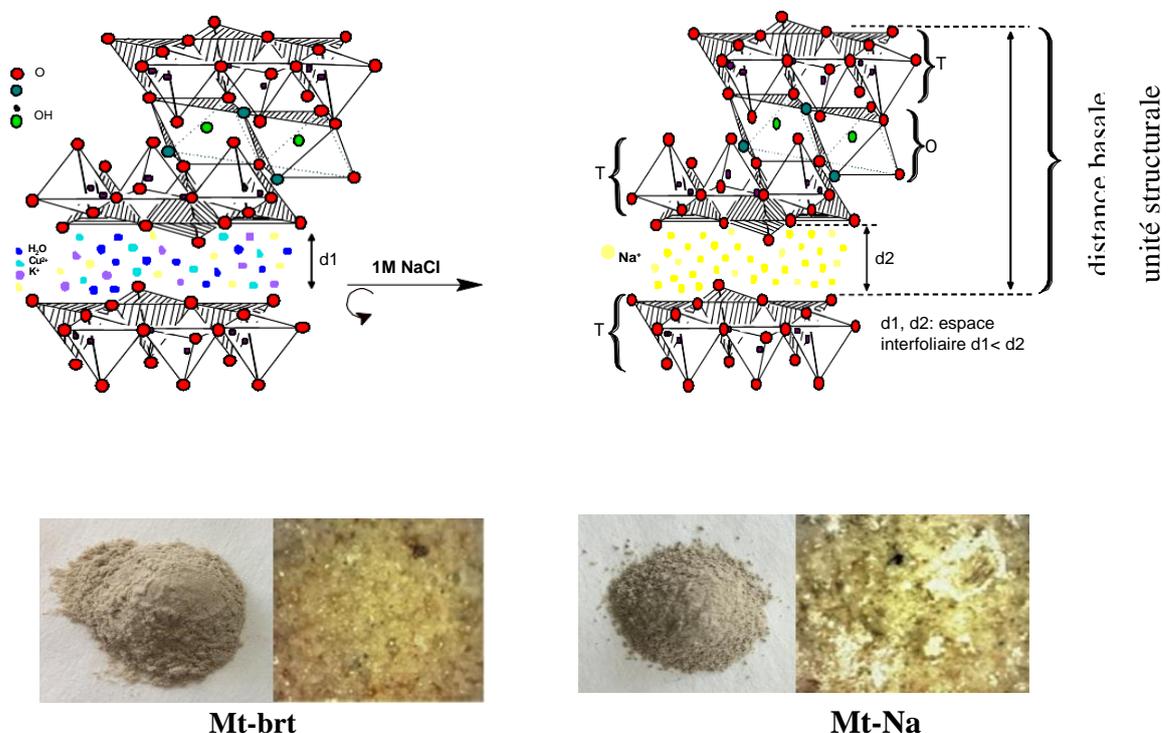
**Figure II.19 :** Image présentée la formule développée de CTAB.

➤ **La modification de Mt-Na au Mt-CTA<sup>+</sup> :**

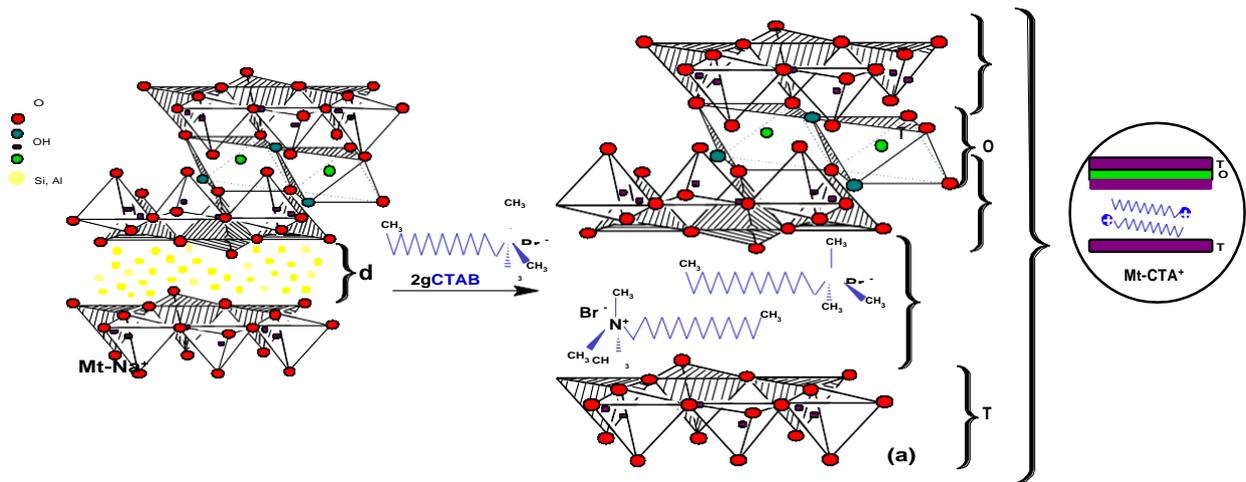
Pour obtenir une argile organomodifiée et élargir leur espace interfoliaire, le traitement s'effectue en trois temps. Dans un premier temps, 10g de Manghnite brute est broyée à l'aide d'un mortier en céramique pour produire une poudre d'un diamètre de 2 nm, puis la poudre est placée dans une solution de Na Cl (1M) et placée sous agitation magnétique pendant 24 heures à température ambiante. Le but de cette opération est d'effectuer un échange cationique entre les ions compensateurs et les ions Na<sup>+</sup> afin d'obtenir une forme homogène de montmorillonite de sodium (Mt-Na<sup>+</sup>) [3].

Le produit obtenu est filtré, puis lavé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à neutralisation, puis séché à l'étuve vers 378 k.

Dans la troisième étape (organomodification de l'argile), une quantité de CTAB (2 g) a été dissoute dans 200 ml d'eau distillée dans un système d'agitation magnétique pendant 24 heures, donnant une suspension de CTAB. Celui-ci a été ajouté à 10 g de Mt-Na<sup>+</sup> « déjà préparé », et le mélange a été laissé sous agitation magnétique pendant 72 heures à température ambiante. Le produit résultant a été filtré, lavé avec de l'eau distillée et séché à l'étuve. Un schéma récapitulatif de la procédure de traitement chimique est présenté dans la (Figure II.20) et (Figure II.21) [3].



**Figure II.20 :** Structures et procédure de traitement sodique de la Mt-brt pour avoir une Mt-Na<sup>+</sup>, photos et images optique [3]



**Mt-CTA<sup>+</sup>**

**Figure II.21** : Procédé de modification chimique de la Mt-Na<sup>+</sup> par des cations CTA<sup>+</sup> pour avoir une Mt-CTA<sup>+</sup>. Structure, photo et image optique [3].

### 3. Description des expériences des synthèses

#### 3.1. Synthèse électrochimique des polymères semi-conducteurs

##### 3.1.1. La polyaniline

Le nanocomposite de charge argileuse et de matrice polymérique est principalement synthétisée par polymérisation électrochimiquement, à partir d'aniline purifiée.

Plusieurs étapes ont été suivies afin d'obtenir le polymère désiré [3]. Pour cela 4 solutions (A), (B), (C), (D) ont été préparées.

Premièrement, la solution (A) de 0,2 M de chaque monomère (aniline) a été préparée dans 200 ml d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 1M, le mélange était mis sous agitation pendant 1h.

- **Solution 1** :  $\begin{cases} 20\% \text{ de H}_2\text{SO}_4 \text{ et aniline} \\ 80\% \text{ d'argile (Mt - CTA}^+) \end{cases}$

Agitation pendant 2 h puis on procède à la filtration à l'aide de la pompe sous vide et on mesure le pH et la conductivité de cette solution.

Ensuite on sèche dans une étuve sous vide est mis à labri d'humidité pour passer à une série d'analyses et de caractérisations [3].

Pour les autres solutions on a fait les même étapes d'agitation, filtration et séchage à part les mesure de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aniline et Mt-CTA<sup>+</sup> seront changées.

- **Solution 2** :  $\begin{cases} 30\% \text{ d'aniline, H}_2\text{SO}_4 \\ 70\% \text{ d'argie Mt - CTA} + \end{cases}$
- **Solution 3** :  $\begin{cases} 40\% \text{ d'aniline, H}_2\text{SO}_4 \\ 60\% \text{ d'argie Mt - CTA} + \end{cases}$
- **Solution 4** :  $\begin{cases} 50\% \text{ d'aniline, H}_2\text{SO}_4 \\ 50\% \text{ d'argie MT - CTA} + \end{cases}$

**Tableau II.05** : Tableau représente les paramètres des nanocomposite.

NC de Mt-Na-CTA <sup>+</sup> /aniline	20% Mt-Na-CTA <sup>+</sup> - 80% aniline	30% Mt-Na-CTA <sup>+</sup> - 70% aniline	40% Mt-Na-CTA <sup>+</sup> - 60% aniline	50% Mt-Na-CTA <sup>+</sup> - 50% aniline
pH	1,26	1,31	1,34	1,23

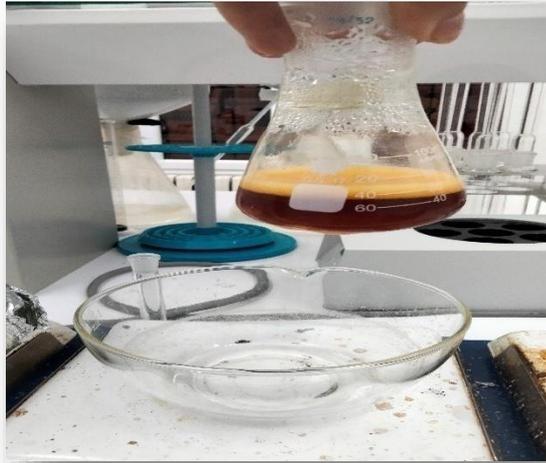
### **3.2.Synthèse chimique de NC de Mt-Na/Pth**

#### **a. Synthèse des nanoparticules de polythiophene/Mt-Na**

Les NP de PTh ont été synthétisées par la technique de polymérisation chimique oxydative en utilisant un surfactant cationique [120]. le monomère thiophène (2 ml) et le tensioactif (CTAB; 0,0034 M) ont été mélangés dans de l'eau distillée (30 ml) sous agitation continue pendant 15 min [121].

La solution oxydante FeNO<sub>3</sub> (0,055 M) a été ajoutée goutte à goutte à une solution de tensioactif monomère sous agitation continue. La polymérisation préliminaire du mélange réactionnel a été reconnue par le changement de couleur, c'est-à-dire qu'il est devenu brun. L'ensemble du processus de polymérisation a été achevé à 30 °C sous agitation constante pendant 24 h.

Le PTh (précipités brun foncé) a été lavé avec du méthanol et de l'eau distillée [122].

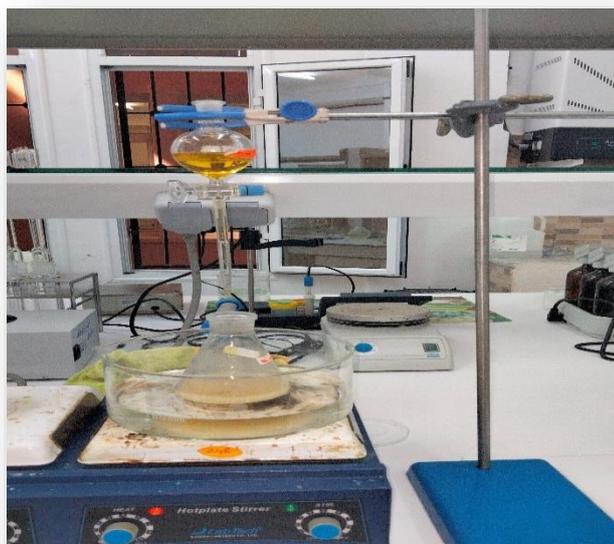


**Figure II.22** : photo représentant la couleur brun de PTh.

### **b. Synthèse de Mt-Na/Pth**

Pour l'élaboration des nanocomposites à base de Mt-Na/Pth, nous avons opté pour les étapes suivantes donnés par le procédé de polymérisation oxydative chimique in situ [123] :

Le  $\text{FeNO}_3$  anhydre a été utilisé comme agent oxydant. Le monomère de thiophène (1 ml) et le tensioactif (CTAB ; 0,0034 M) ont été mélangés dans 30 ml d'eau distillée et agités en continu pendant 15 min. Ensuite, les Mt-Na en quantité spécifique ont été mélangées avec la suspension de thiophène, suivie d'un ultrason de 45 minutes. Ensuite, une solution de  $\text{FeNO}_3$  (0,055 M) a été ajoutée goutte à goutte à la solution de tensioactif monomère sous agitation constante. Au cours de la polymérisation, la couleur du mélange réactionnel a viré au brun à 30 °C et la réaction s'est achevée en 24 h [122].



**Figure II.23 :** photo représentant le Protocol de synthèse.

Les nanocomposites PTh/Mt-Na résultants ont été collectés sous forme de précipités brun foncé. Le produit incolore a été obtenu après lavage avec du méthanol et de l'eau distillée. Les nanocomposites fabriqués ont été déshydratés au four à 80 °C.

A la fin, les nanocomposites obtenues sont étudiées, nous étudions donc la susceptibilité de solubilité avec 8 solutions [122].

Pour toutes les solutions on prend 0,1M de chaque solution, 0,01g de nanocomposite dans v (10ml).

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

**Tableau II.06 :** Tableau représentant les résultats de solubilité.

	DMF	Toluène	Chloroforme	éthanol	Acétone	H2SO4	HNO3	NMP
Nanocomposite Mt-Na/Pth	S	PS	IS	PS	S	S	S	PS
Polythiophène	S	PS	IS	PS	S	S	S	PS

S : soluble ; PS : partiellement soluble ; IS : insoluble.

### c. L'électrolyte :

Les électrolytes de supports sont de nature acide et basique tel que HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, une masse de (0,1 g) de nanocomposites été pesée à des pourcentages différents dans un volume de 200 ml avec 0,1 M pour HNO<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Par la suite on applique le voltamètre cyclique pour les différents électrolytes préparés à différents intervalles de potentiels E les bornes de ces intervalles contiennent les potentiels d'oxydation et de réduction  $E_{ox}/E_{red}$ .

### **3.3. Caractérisations physico-chimiques**

#### **✚ Spectrométrie à transformée de fourrier (FTIR) :**

L'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthode qui complète parfaitement la diffraction des rayons X. Cette approche est sensible aux énergies vibrationnelles des liaisons moléculaires. Elle est une méthode d'analyse des environnements locaux, quel que soit l'état physique du système considéré [2].

Des spectres d'absorption ont été obtenus dans le domaine infrarouge, correspondant à des longueurs d'onde ( $\nu = 1$ ) allant de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  [2], à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type « Thermo Nicolet ».

.

#### **✚ Le microscope électronique à balayage (MEB) :**

Le microscope électronique à balayage, est une technologie utilisée pour étudier la microstructure des matériaux. Le principe MEB consiste à superposer la surface point par point avec une fine couche d'électrons. En effet, l'interaction électron-matrice est capable de produire des images de surface à haute résolution. L'interaction des électrons et de la matière produit une variété de rayonnements qui transportent des informations sur l'objet à partir duquel ils sont émis : électrons secondaires et rediffusés, électrons transmis, rayons X et électrons Auger [124 ; 125].

Un détecteur génère un signal électronique qui correspond à l'intensité du rayonnement considéré à chaque endroit consécutif de la surface. La variation d'intensité d'un endroit de l'image à l'autre sera la source du contraste.

Les ions secondaires sont produits par l'ionisation des atomes de l'échantillon par le flux d'électrons. Ces électrons ont une faible énergie, quelques eV, et donc un libre parcours très limité dans la matière. En conséquence, l'image formée par ce signal fournira

Il permet d'identifier la structure des films (taille de grain, organisation, etc...) en utilisant des informations topographiques à haute résolution spatiale [111].

Les électrons rediffusés à la suite d'une collision élastique entre le faisceau entrant et les atomes cibles sont la deuxième source majeure de contraste en imagerie électronique. Du fait de leur haute énergie, ces atomes proviennent d'une zone assez profonde autour du site de collision. Le contraste d'image obtenu en détectant ces atomes est un peu topographique, mais il s'agit principalement d'un contraste atomique ou compositionnel puisqu'il est proportionnel au nombre de charges sur les atomes cibles. Ils vous permettent d'obtenir des informations sur la composition chimique des films [111].

#### **Diffraction des rayons X (DRX) :**

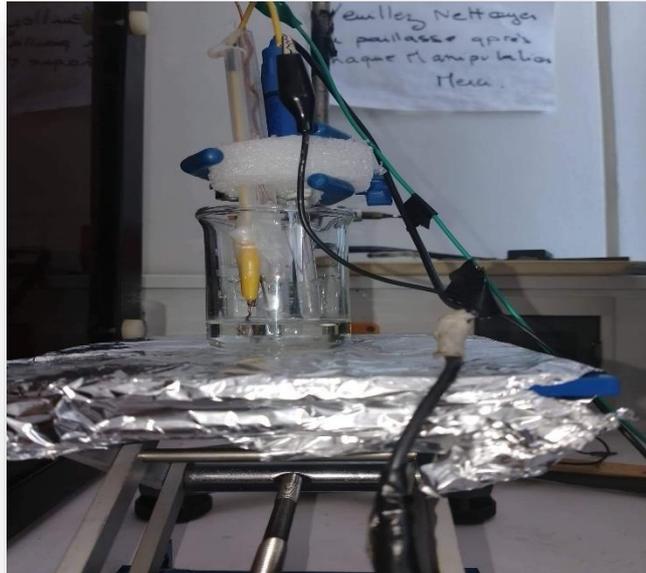
Le but des techniques d'analyse est de déterminer la composition d'un échantillon et d'en doser les éléments constitutifs. Ils existent depuis longtemps, mais ont beaucoup évolué avec le développement de l'informatique et de l'électronique.

La découverte des rayons X a été un événement important qui a modifié le cours des progrès scientifiques, peut-être dans le domaine de la cristallographie, car la diffraction des rayons X fournit une technique non destructive pour identifier et quantifier les nombreuses formes cristallines présentes dans un matériau.

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un faisceau de la longueur d'onde des rayons X ( $0.1 < \lambda < 10\text{nm}$ ) sur un échantillon argileux orienté ou non. Le rayonnement pénètre dans le cristal [126] absorbant une partie de l'énergie et excitant les atomes avec des émissions de rayonnement dans toutes les directions. Les rayonnements émis par les plans atomiques en phases vont générer un champ cohérent qui pourra être détecté. La condition est que les radiations soient en phases 'exprime par la loi de Bragg [127 ; 128].

#### **la voltétrie cyclique :**

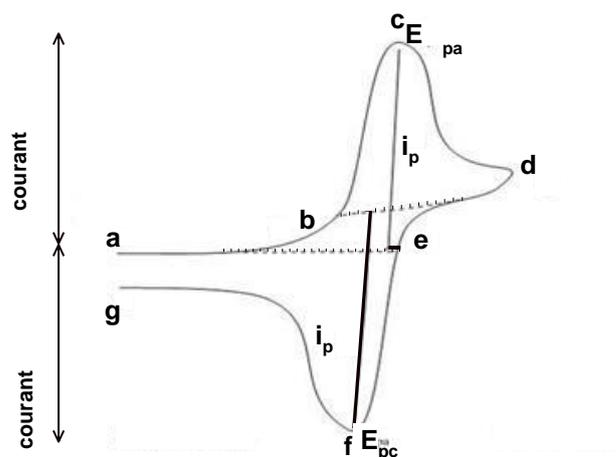
La voltétrie cyclique (CV) est une technique électrochimique qui mesure le courant qui se développe dans une cellule chimique qui contient trois électrodes (l'électrode de travail, l'électrode de référence et l'électrode opposée) où les conditions de fonctionnement telles que le potentiel électrique, la vitesse et le balayage gamme sont bien étudiés [129].



**Figure II.24** : photo présentant le montage du système électrochimique.

#### d. Principe de l'analyse

La voltométrie cyclique peut être utilisée pour étudier des informations qualitatives sur les processus électrochimiques dans diverses situations, telles que la présence d'intermédiaires dans les réactions d'oxydoréduction et la réversibilité d'une réaction. Un voltamogramme cyclique est obtenu en mesurant le potentiel de courant à l'électrode de travail lors des balayages de potentiel [3].



**Figure II.25** : voltamogramme cyclique produit par une réaction d'oxydation et de réduction d'un seul électron. Considérez la réaction réversible [3].

Le processus d'oxydation passe de (a) le potentiel d'origine à (d) le potentiel de commutation.

Dans cette région, le potentiel d'oxydation est analysé positivement. Le courant résultant est appelé courant anodique ( $i_{pa}$ ). Le potentiel de crête correspondant est produit en (c) et est appelé potentiel de crête anodique ( $E_{pa}$ ). Lorsque tout le substrat à la surface de l'électrode a été oxydé,  $E_{pa}$  est atteint. Une fois que le potentiel de commutation atteint (d), le potentiel passe de (d) à (e) (g). Il en résulte un courant cathodique ( $i_{pc}$ ) et une réduction.

Le potentiel de crête en (f) est appelé potentiel de crête cathodique ( $E_{pc}$ ), et il est atteint lorsque tout le substrat à la surface préalablement oxydée de l'électrode a été réduit. Le courant cathodique diminue et le système revient à son point de départ potentiel pour terminer le cycle [129].

Des expériences de voltampérométrie cyclique ont été réalisées pour étudier l'électroactivité des échantillons. L'analyse électrochimique a été réalisée à l'aide d'un système standard à trois électrodes. Les contre-électrodes et les électrodes de référence étaient respectivement une feuille de platine et un cristal Ag/AgCl. L'électrode de travail est constituée d'un substrat en ITO ( $0,9 \text{ cm}^2$ ) sur lequel une fine couche de nanocomposite a été déposée par électrodéposition à l'aide d'une concentration de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de  $0,05 \text{ mol/ml}$ . L'électrode de travail a été ajoutée à la cellule électrochimique. L'électrolyte utilisé était  $\text{HClO}_4$  ( $1 \text{ M}$ ), et tous les voltamogrammes ont été réalisés dans une plage de  $-1,2$  à  $-0,35 \text{ V}$ , avec une vitesse de balayage de  $5, 20, 50 \text{ mV/s}$  [3].

# CHAPITRE III

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

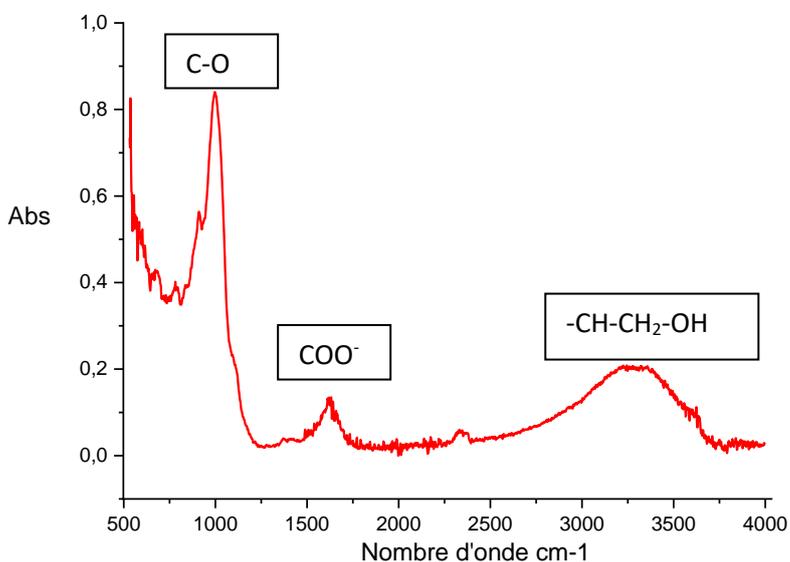
### I. Introduction

Dans cette section, nous avons utilisé une variété d'études physicochimiques, y compris la (FTIR -ATR) et (MEB), l'analyse par diffraction des rayons X (DRX), la voltamétrie cyclique (CV) et la chronoampérométrie (CA), pour déterminer les effets d'argile modifiée sur le traitement de l'eau. Il est à noter que dans cette étude, la montmorillonite utilisée doit subir un traitement, une purification et une modification à l'aide de tensioactifs (CTAB) pour éviter la majorité des ions et charges indésirables.

### 7. Résultats de la caractérisation physico-chimiques de l'argile

#### 7.1 Analyse par spectroscopie infrarouge en mode ATR (FTIR-ATR)

Les spectres IR de la montmorillonite montrent les différentes bandes d'absorption. Il est à noter que le spectre infrarouge global enregistré entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$  est découpé en bandes "zoom" pour mieux faire apparaître les bandes spectrales.



**Figure III. 1 :** Spectre d'absorption infrarouge-mode ATR de Mt-CTAB dans l'intervalle 3731-558  $\text{cm}^{-1}$

Le graphe montre le spectre d'adsorption infrarouge-mode ATR de Mt-CTAB dans l'intervalle [3731-558  $\text{cm}^{-1}$ ].

Les principales bandes d'adsorption sont :

- 1030 : vibration de valence de la liaison C-O dans les groupements C-OH
- 1600 : Elongation de valence asymétrique et symétrique de COO<sup>-</sup>
- 1636 : Elongation de valence asymétrique de l'ion COO<sup>-</sup>
- [3200-3650] : présent un groupement OH (-CH-CH<sub>2</sub>-OH)

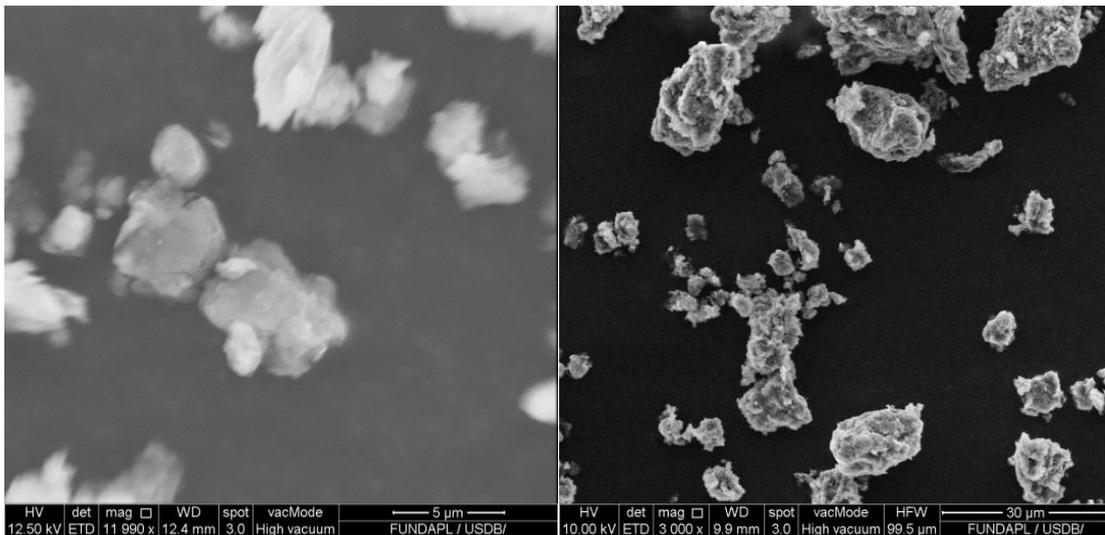
## **7.2 Analyse au microscope électronique à balayage (MEB)**

Dans le but d'examiner la morphologie de Mt-CTAB et NC-Pth/Mn-Na 30% et 50% nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage à différents grossissements.

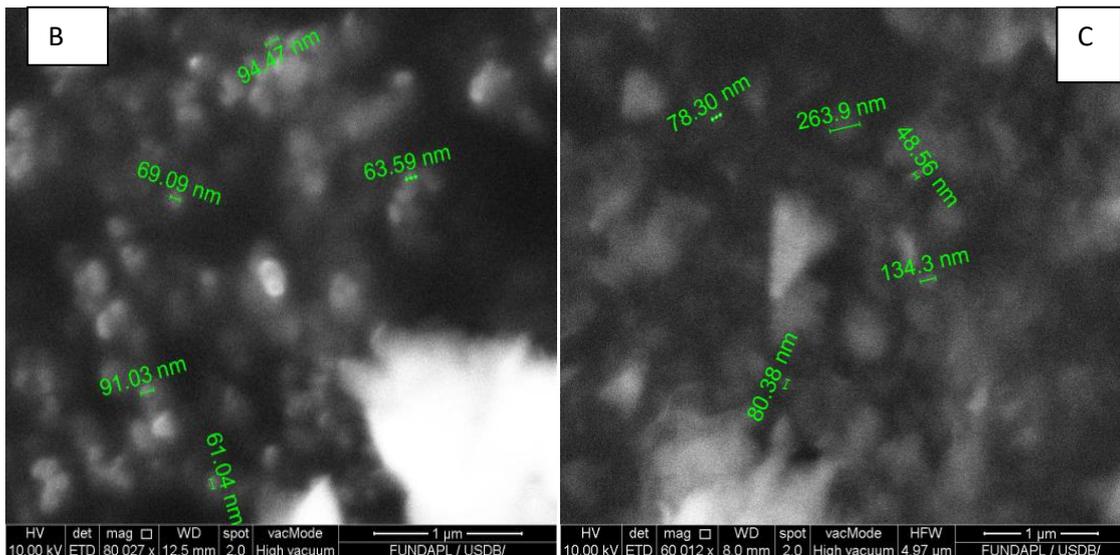
Les micrographies de la surface des nanocomposites montrent les phénomènes suivants :

- Structure poreuse plus ou moins hétérogène.
- Morphologie régulière.
- Les pores se caractérisent par des tailles et des géométries différentes.

Les images correspondantes sont présentées dans la figure III. 2.



A



**Figure III. 2 :** Images a,b,c MEB illustrant l'analyse microscopique des trois complexes.

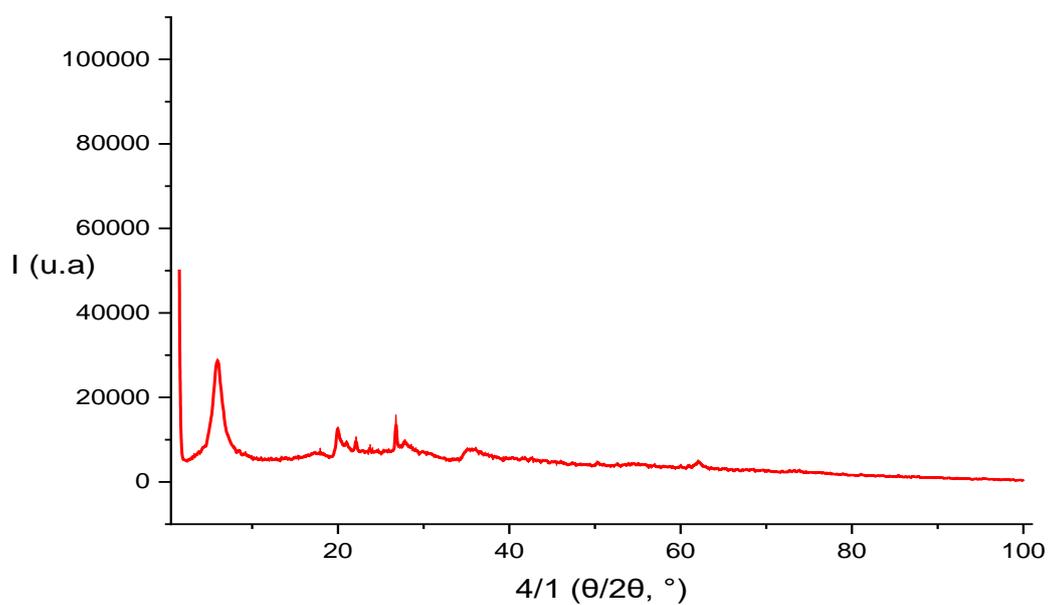
A (Mt-CTAB), B (NC-Pth/Mt-Na 30%), C (NC-Pth/Mt-Na50%).

L'image de Mt-CTAB montre une microstructure hétérogène de forme irrégulière et contiennent de nombreux bords de différentes tailles.

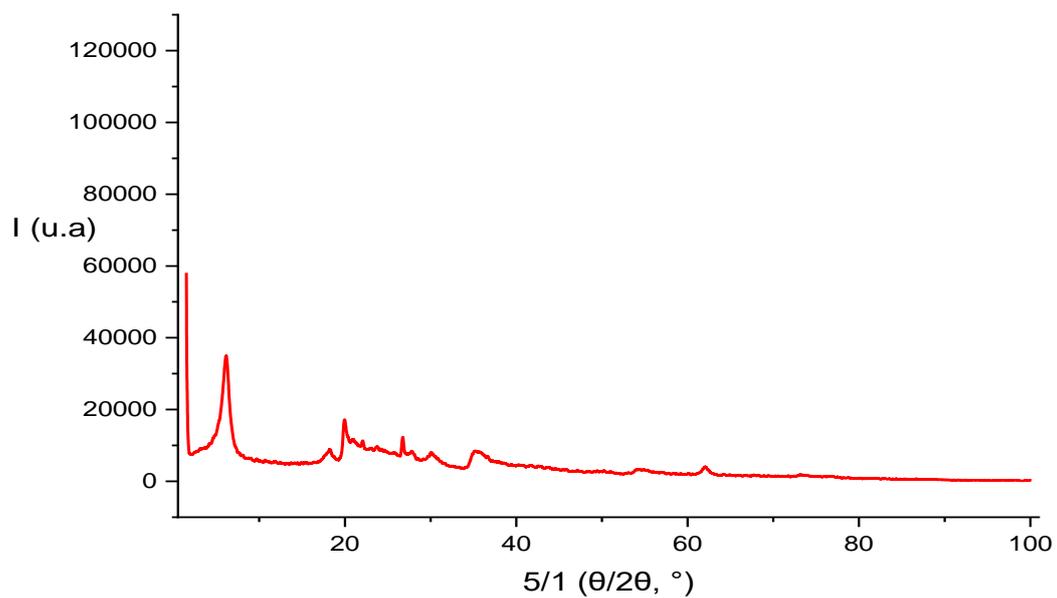
L'insertion du NC dans les galeries interfoliaires mène à une morphologie régulière et ordonnée, confirmant la bonne insertion du NC.

### **7.3.Analyse par diffraction des rayons x (DRX)**

Les diffractogrammes obtenus sont liés à NC Mt/Pth30% et Mt CTA<sup>+</sup>sont donnés respectivement dans les Figures III. 3et III. 4ci-dessous.



**Figure III. 3 :** Spectre de diffraction de rayon x de NC-Mt/Pth 30%



**Figure III. 4 :** Diffractogramme de la Mt-CTA<sup>+</sup>

L'analyse DRX a été largement utilisée pour déterminer la structure cristalline des matériaux [129], et par conséquent les échantillons préparés ont été analysés par DRX. Les

diagrammes DRX des nanocomposites NC-Mt/ Pth 30% et Mt-CTA<sup>+</sup> sont présentés à la Figure III. 3 III. 4.

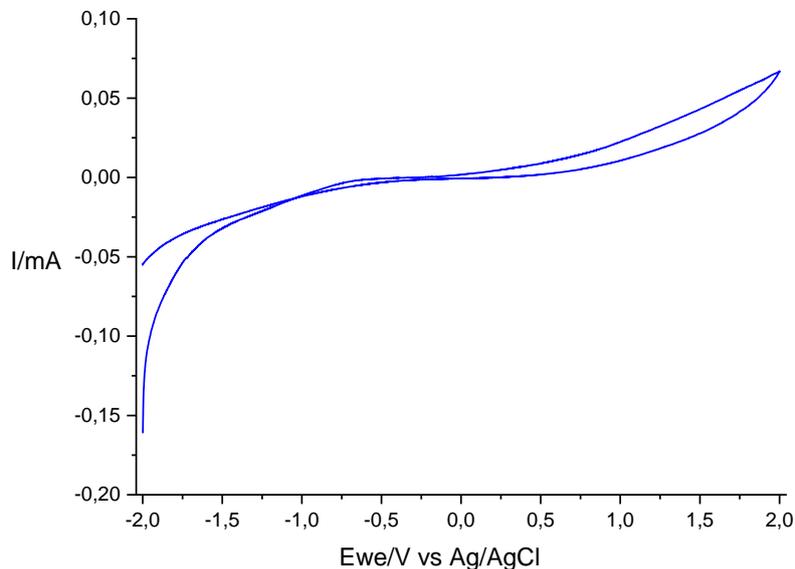
Les nanocomposites montrent un pic intense à  $2\theta=8^\circ$ , Ceci est une représentation amorphe de leur essence [130-131]. Le modèle des nanocomposites Nc-Mt/Pth 30% a révélé un schéma de diffraction différent à  $2\theta=17^\circ$  et un petit pic  $2\theta=37^\circ$ .

La présence de l'agent de surface "CTAB" dans la texture de la montmorillonite est indiquée par une augmentation de la concentration en atomes dans l'argile organomodifiée.

Il est observé que les cations Na<sup>+</sup> et CTA<sup>+</sup> fixés à la surface de la montmorillonite n'ont eu aucun effet sur la structure cristalline de l'argile, c'est pourquoi nous n'avons pas observé de changement dans les modes de diffraction des rayons X de la montmorillonite après la modification.

### **8. Analyse voltamètre cyclique (CV)**

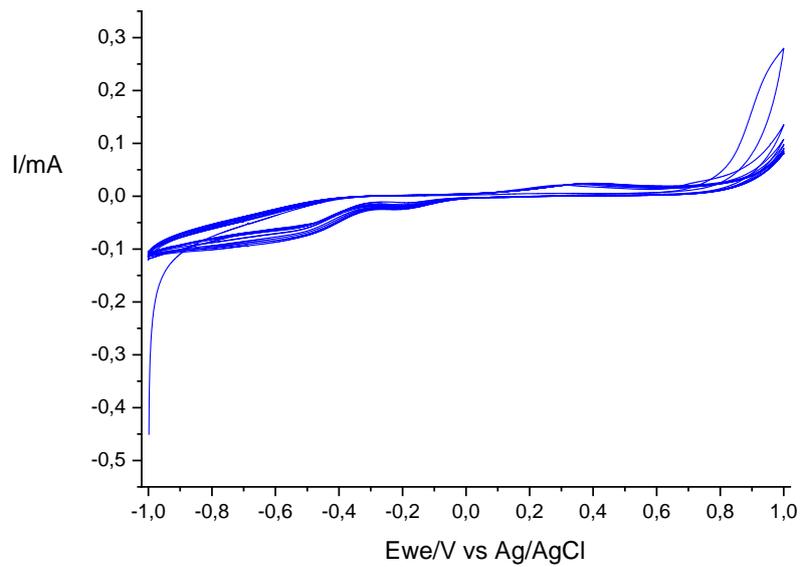
La voltamétrie cyclique a été utilisée pour étudier la réponse électrochimique des nanocomposites. Les voltamogrammes de matériaux hybrides avec plusieurs cycles et un taux de balayage fixe sont présentés ci- dessous.



**Figure III.5 :** Voltamogramme de ITO/ NC (Pth/Mt-Na) 60% un seul cycle

Le voltamogramme du potentiel ITO/Mt/Al Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,2M combine les deux potentiels E<sub>ox</sub>/E<sub>red</sub>=-1.2V/-0.35V.

L'apparition d'un palier intense de réduction attribuable à -0,6 V avec une vitesse de balayage de 5 ; 20; 50mA/s.



**Figure III. 6 :** Courbe de la voltamétrie cyclique de ITO/Mt/Al  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,2M

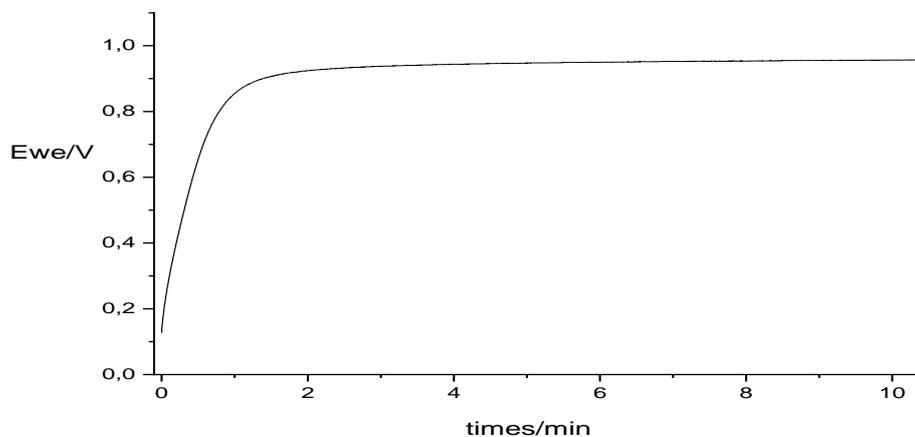
Le voltamogramme du potentiel d'ITO/Mt/Al  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,2M rassemble les couples des deux potentiel  $E_{\text{ox}}/E_{\text{red}}=-1.2\text{V}/-0.35\text{V}$ .

L'apparition d'un pic red/ox large attribué à -0.4 avec une vitesse de balayage 5 ; 20 ; 50 mA/s.

La figure III. 6 Représente les différentes réactions d'oxydo-réduction misent en jeu dans la solution d'un seul cycle, pour [-0.5 ; -0.7] V on remarque l'apparition d'un palier de réduction.

### 8.1. La chronoampérométrie C.A

La figure suivante présente le potentiel E en fonction du temps t.

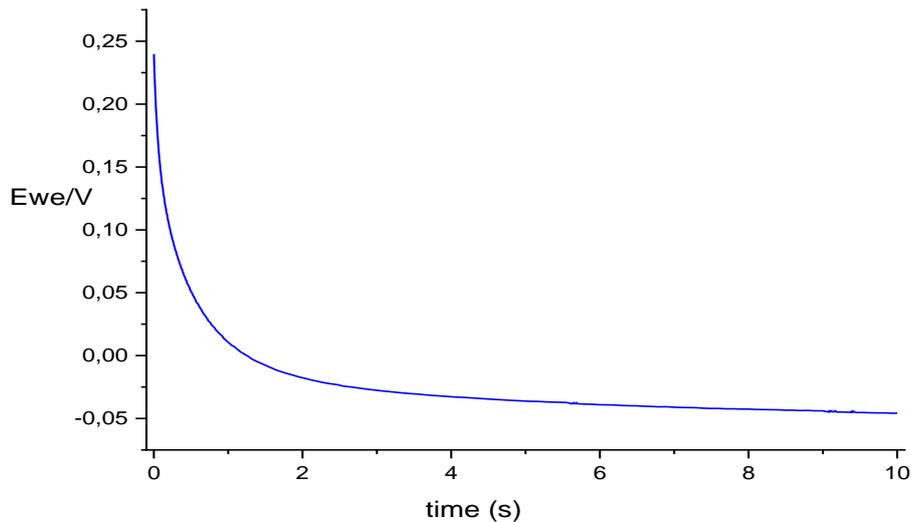


**Figure III. 7 :** Courbe de la chronoampérométrie d'ITO/Mt-Al  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M.

Le graphe montre une évolution rapide de le potentiel en fonction de t après un temps bien définie on remarque la stabilisation à  $E=0.9V$  ce qui confirme de dépôt de notre nanoparticule sur l'électrode de travail.

## **8.2. La chronopotentiométrie C.P**

La figure présente le potentiel E en fonction du temps t :



**Figure III. 8 :** courbe de chronopotentiométrie d'ITO/NC-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Le graphe montre une diminution des potentiels en terme de temps après 4 secondes On remarque une stabilité des valeurs des potentiels avec une valeur de  $E= -0.05$  ce qui montre que on a réalisé notre dépôt de nanocomposites Mt-Na /PANI sur l'électrode de travail.

## **9. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons étudié les résultats des analyses obtenus, ces dernières sont réalisables et Le dépôt sur les plaques d'ITO nous a donné des résultats satisfaisants et cela passe par la caractérisation de l'analyse de DRX et MEB.

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail est fait pour élaborer une électrode de travail à base d'argile modifiée avec un polymère semi-conducteur de type polyaniline (PANI) puis caractériser les plaques d'ITO à fin de vérifier les propriétés physico-chimiques de l'électrode synthétisée pour une application de photodégradation.

Le premier chapitre explique la chimie des matériaux, en s'intéressant aux polymères, lamellaires, et à l'état de combinaison entre la matrice polymère et de charge argileuse modifiée.

Les méthodes de fabrication, les propriétés physicochimiques et les utilisations sont également discutées dans le contexte ci-dessus

Les différents modes de synthèse des polymères et des nanocomposites, ainsi que la méthodologie de préparation des argiles, sont abordés dans ce chapitre. Ensuite, les différentes analyses de caractérisation employées dans ce travail ainsi que les dispositifs expérimentaux associés, ont été présentés. Pour poursuivre cette étude, nous présenterons dans le chapitre suivant les résultats obtenus grâce à l'application de l'ensemble des analyses évoquées précédemment.

Nous avons étudié les résultats des analyses obtenus, ces dernières sont réalisables et le dépôt sur les plaques d'ITO nous a donné des résultats satisfaisants et cela passe par la caractérisation de l'analyse de DRX et MEB.

Et à la fin, toutes ces expériences et études doivent être appliquées sur le terrain et c'est le processus de la photodégradation.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Cheknane ,B. (2010). etude de la granulation de supports hydrophobes à base d'argiles pontees et de materiau inerte: application a la mobilite et a l'adsorption dynamique (Doctoral dissertation, France).
- [2] Zermane, F., Bouras, O., Baudu, M., & Basly, J. P. (2010). Cooperative coadsorption of 4-nitrophenol and basic yellow 28 dye onto an iron organo–inorgano pillared montmorillonite clay. *Journal of colloid and interface science*, 350(1), 315-319.
- [3] KENANE, A. (2021). *Synthèse de Matériaux Hybrides conducteurs Argile/Polymère* (Doctoral dissertation).
- [4] Grunberger, D. (1995). *Etude expérimentale de l'évolution des microstructures et des propriétés physiques et mécaniques des argiles au cours de la compaction* (Doctoral dissertation, Montpellier 2).
- [5] Bhattacharyya, K. G., & Gupta, S. S. (2008). Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. *Advances in colloid and interface science*, 140(2), 114-131.
- [6] Krishna, G.B., Susmita, S.G., « Adsorption of few heavy metals on natural and modified Kaolinite and montmorillonite: Review», *Advances in Colloid and Interface Science*, 140, (2008), 114-131.
- [7] Suter, J. L., Coveney, P. V., Greenwell, H. C., & Thyveetil, M. A. (2007). Large-scale molecular dynamics study of montmorillonite clay: emergence of undulatory fluctuations and determination of material properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(23), 8248-8259.
- [8] Kouser, R., Vashist, A., Zafaryab, M., Rizvi, M. A., & Ahmad, S. (2018). Na-montmorillonite-dispersed sustainable polymer nanocomposite hydrogel films for anticancer drug delivery. *ACS omega*, 3(11), 15809-15820.
- [9] Yang, Y., Chen, T., Li, H., Yi, H., & Song, S. (2018). Can carboxymethyl cellulose molecules bind swelling montmorillonite layers in Water? *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 553, 515-519.

- [10] Normand, G. (2016). *Nanocomposites à matrice polypropylène renforcée par argile lamellaire-Etude de la relation procédé-structure* (Doctoral dissertation, Paris Sciences et Lettres (ComUE)).
- [11] Vaughan, D. E. W., & Lussier, R. J. (1980). Preparation of molecular sieves based on pillared interlayered clays (PILC). In *Proceedings of the 5th International Conference on Zeolites* (Vol. 94, p. 101). Heyden, London.
- [12] Vaughan, D. E., Lussier, R. J., & Magee Jr, J. S. (1979). *U.S. Patent No. 4,176,090*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [13] Dos Santos, A., Viante, M. F., Pochapski, D. J., Downs, A. J., & Almeida, C. A. P. (2018). Enhanced removal of p-nitrophenol from aqueous media by montmorillonite clay modified with a cationic surfactant. *Journal of hazardous materials*, 355, 136-144.
- [14] Mahmoodi, N. M., Taghizadeh, A., Taghizadeh, M., & Baglou, M. A. S. (2019). Surface modified montmorillonite with cationic surfactants: Preparation, characterization, and dye adsorption from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(4), 103243.
- [15] Yang, H., Zhang, J., Zhang, C., Chang, J., Lin, Z., Chen, D., ...& Hao, Y. (2016). Effect of polyelectrolyte interlayer on efficiency and stability of pin perovskite solar cells. *Solar Energy*, 139, 190-198.
- [16] Saracco, E, Bouthinon B, Verilh J, pp. 1–5, (2013).
- [17] Falco, A., Zaidi, A. M., Lugli, P., & Abdallah, A. (2015). Spray deposition of Polyethylenimine thin films for the fabrication of fully-sprayed organic photodiodes. *Organic Electronics*, 23, 186-192.
- [18] Korsch, H, Heymens, N, Plumer, C, Decroly, J.P, Press Polytechniques et Universitaires Romandes, Lansomme(2001).
- [19] Blythe, A. R. (1979). Chapter 3. *Electrical Properties of Polymers*.
- [20] Hachemaoui, A., Yahiaoui, A., & Belbachir, M. (2006). Synthesis and characterization of water soluble poly (N-acetyl) iminoethylene and poly (ethyleneimine) by ion-exchanged clay montmorillonite. *Journal of applied polymer science*, 102(4), 3741-3750.

- [21]Kryszewski.M, Semiconducting polymers. PWN Polish Scientific Publishers, distribute par: ARS Polona ,(1980).
- [22]Harrane, A., Meghabar, R., &Belbachir, M. (2002). A protons exchanged montmorillonite clay as an efficient catalyst for the reaction of isobutylene polymerization. *International Journal of Molecular Sciences*, 3(7), 790-800.
- [23]Gazard. M, Champagne M et Dubois J.C..ACS Meeting, (1983).
- [24] Tang, C. W., &VanSlyke, S. A. (1987). Organicelectroluminescent diodes. *Appliedphysicsletters*, 51(12), 913-915.
- [25]Dubois. J.C. Les polymères à propriétés spéciales. Conf. Eirma European Industrial Res. Management Assoc, (1982).
- [26] Cao, Y., Smith, P., &Heeger, A. J. (1992). Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers. *Synthetic metals*, 48(1), 91-97.
- [27] Greenham, N. C., Peng, X., &Alivisatos, A. P. (1996). Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity. *Physical review B*, 54(24), 17628.
- [28] Querner, C., Reiss, P., Bleuse, J., &Pron, A. (2004). Chelating ligands for nanocrystals' surface functionalization. *Journal of the American Chemical Society*, 126(37), 11574-11582.
- [29] Remil, A. (2020). Synthèse et étude de systèmes conjugués pour le photovoltaïque organique.
- [30]Rannou, P. (1998). *Poly (aniline): synthèse, mise en oeuvre et vieillissement* (Doctoral dissertation, Grenoble 1).
- [31] Payerne, R. (2004). *Structure et propriétés électroniques à différentes échelles de systèmes modèles de polymères conducteurs et semi-conducteurs* (Doctoral dissertation, Grenoble 1).
- [32]Vignolo, P., Farchioni, R., &Grosso, G. (2001). Tight-Binding Effective Hamiltonians for the Electronic States of Polyaniline Chains. *physica status solidi (b)*, 223(3), 853-866.

- [33] Cao, Y., Smith, P., & Heeger, A. J. (1989). Spectroscopic studies of polyaniline in solution and in spin-cast films. *Synthetic Metals*, 32(3), 263-281.
- [34] Scully, M., Petty, M. C., & Monkman, A. P. (1993). Optical properties of polyaniline thin films. *Synthetic metals*, 55(1), 183-187.
- [35] Kulszewicz-Bajer, I., Proń, A., Abramowicz, J., Jeandey, C., Oddou, J. L., & Sobczak, J. W. (1999). Lewis acid doped polyaniline: preparation and spectroscopic characterization. *Chemistry of materials*, 11(3), 552-556.
- [36] Dimitriev, O. P. (2004). Doping of polyaniline by transition metal salts: effect of metal cation on the film morphology. *Synthetic metals*, 142(1-3), 299-303.
- [37] Martins, S. (2007). *Tétra-et Poly (aniline) Dopées par des Acides n-Alcanesulfoniques: Structures et Propriétés Electroniques* (Doctoral dissertation, Université Joseph-Fourier-Grenoble I).
- [38] Payerne, R., Rannou, P., Djurado, D., Genoud, F., & Travers, J. P. (2005). New insight on local electronic transport properties of poly (aniline): A comparative study of oligo (aniline) model compound and polymer using spin dynamics techniques. *Synthetic metals*, 152(1-3), 193-196.
- [39] Vignolo, P., Farchioni, R., & Grosso, G. (2001). Tight-Binding Effective Hamiltonians for the Electronic States of Polyaniline Chains. *physica status solidi (b)*, 223(3), 853-866.
- [40] Jozefowicz, M. E., Laversanne, R., Javadi, H. H. S., Epstein, A. J., Pouget, J. P., Tang, X., & MacDiarmid, A. G. (1989). Multiple lattice phases and polaron-lattice—spinless-defect competition in polyaniline. *Physical Review B*, 39(17), 12958.
- [41] Zuppiroli, L., Bussac, M. N., Paschen, S., Chauvet, O., & Forro, L. (1994). Hopping in disordered conducting polymers. *Physical Review B*, 50(8), 5196.
- [42] Farchioni, R., Vignolo, P., & Grosso, G. (1999). Transport properties of emeraldine salts: The nature of the metallic state. *Physical Review B*, 60(23), 15705.
- [43] Stejskal, J., Bober, P., Trchová, M., Kovalcik, A., Hodan, J., Hromádková, J., & Prokeš, J. (2017). Polyaniline cryogels supported with poly (vinyl alcohol): soft and conducting. *Macromolecules*, 50(3), 972-978.

- [44] Neetika, M., Rajni, J., Singh, P. K., Bhattacharya, B., Singh, V., & Tomar, S. K. (2017). Synthesis and properties of polyaniline, poly (o-anisidine), and poly [aniline-co-(o-anisidine)] using potassium iodate oxidizing agent. *High Performance Polymers*, 29(3), 266-271.
- [45] Kondawar, S. B., Hedau, M. J., Tabhane, V. A., Dongre, S. P., Mahatme, U. B., & Mondal, R. A. (2006). Studies on chemically synthesized doped poly (o-anisidine) and copoly {aniline-(o-anisidine)}. *Modern Physics Letters B*, 20(23), 1461-1470.
- [46] Yue, J., & Epstein, A. J. (1990). Synthesis of self-doped conducting polyaniline. *Journal of the American Chemical Society*, 112(7), 2800-2801.
- [47] Amaya, T., Abe, Y., Inada, Y., & Hirao, T. (2014). Synthesis of self-doped conducting polyaniline bearing phosphonic acid. *Tetrahedron Letters*, 55(29), 3976-3978.
- [48] Plesu, N., Kellenberger, A., Taranu, I., Taranu, B. O., & Popa, I. (2013). Impedimetric detection of dopamine on poly (3-aminophenylboronic acid) modified skeleton nickel electrodes. *Reactive and Functional Polymers*, 73(5), 772-778.
- [49] Yin, W., & Ruckenstein, E. (2000). Water-soluble self-doped conducting polyaniline copolymer. *Macromolecules*, 33(4), 1129-1131.
- [50] Leclerc, M., Guay, J., & Dao, L. H. (1989). Synthesis and characterization of poly (alkylanilines). *Macromolecules*, 22(2), 649-653.
- [51] Wei, Y., Tian, J., MacDiarmid, A. G., Masters, J. G., Smith, A. L., & Li, D. (1993). Preparation and conductivities of fullerene-doped polyanilines. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (7), 603-604.
- [52] Leclerc, M., Guay, J., & Dao, L. (1988). Synthesis and properties of electrochromic polymers from toluidines. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 251(1), 21-29.
- [53] Sharma, L. R., Manchanda, A. K., Singh, G., & Verma, R. S. (1982). Cyclic voltammetry of aromatic amines in aqueous and non-aqueous media. *Electrochimica Acta*, 27(2), 223-233.
- [54] Gherras, H., Yahiaoui, A., Hachemaoui, A., Belfedal, A., Dehbi, A., & Zeinert, A. (2020). Synthesis and characterization of poly (pyrrole-co-2-nitrocinnamaldehyde)(PPNC),

a new copolymer for solar cells applications. *Polymers and Polymer Composites*, 28(4), 265-272.

[55] Kawata, K., Gan, S. N., Ang, D. T. C., Sambasevam, K. P., Phang, S. W., & Kuramoto, N. (2013). Preparation of polyaniline/TiO<sub>2</sub> nanocomposite film with good adhesion behavior for dye-sensitized solar cell application. *Polymer composites*, 34(11), 1884-1891.

[56] Mehmood, U., Al-Ahmed, A., & Hussein, I. A. (2016). Review on recent advances in polythiophene based photovoltaic devices. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 550-561.

[57] Ashizawa, M., Zheng, Y., Tran, H., & Bao, Z. (2020). Intrinsically stretchable conjugated polymer semiconductors in field effect transistors. *Progress in Polymer Science*, 100, 101181.

[58] Diemer, P. J., Harper, A. F., Niazi, M. R., Petty, A. J., Anthony, J. E., Amassian, A., & Jurchescu, O. D. (2017). Laser-Printed Organic Thin-Film Transistors. *Advanced Materials Technologies*, 2(11), 1700167.

[59] Chen, H. W., Lee, J. H., Lin, B. Y., Chen, S., & Wu, S. T. (2018). Liquid crystal display and organic light-emitting diode display: present status and future perspectives. *Light: Science & Applications*, 7(3), 17168-17168.

[60] Choi, S., Kwon, S., Kim, H., Kim, W., Kwon, J. H., Lim, M. S., ...& Choi, K. C. (2017). Highly flexible and efficient fabric-based organic light-emitting devices for clothing-shaped wearable displays. *Scientific reports*, 7(1), 1-8.

[61] Sirringhaus, H., & Shimoda, T. (2003). Inkjet printing of functional materials. *MRS bulletin*, 28(11), 802-806.

[62] Zhu, Y., Zhang, Y., Yao, B., Wang, Y., Zhang, Z., Zhan, H., ...& Cheng, Y. (2016). Synthesis and electroluminescence of a conjugated polymer with thermally activated delayed fluorescence. *Macromolecules*, 49(11), 4373-4377.

[63] Pérez-Madrugal, M. M., Estrany, F., Armelin, E., Díaz, D. D., & Alemán, C. (2016). Towards sustainable solid-state supercapacitors: electroactive conducting polymers combined with biohydrogels. *Journal of materials chemistry A*, 4(5), 1792-1805.

- [64] Adhikari, A., Karpoormath, R., Radha, S., Singh, S. K., Mutthukannan, R., Bharate, G., & Vijayan, M. (2018). Corrosion resistant hydrophobic coating using modified conducting polyaniline. *High Performance Polymers*, 30(2), 181-191.
- [65] He, W., Li, J., Tian, J., Jing, H., & Li, Y. (2018). Characteristics and properties of wood/polyaniline electromagnetic shielding composites synthesized via in situ polymerization. *Polymer Composites*, 39(2), 537-543.
- [66] Scherf, U., Skotheim, T. A., Elsenbaumer, R. L., & Reynolds, J. R. (1998). Conjugated ladder-type structures. *Handbook of Conducting Polymers*, 2.
- [67] Roncali, J. (1992). Conjugated poly (thiophenes): synthesis, functionalization, and applications. *Chemical reviews*, 92(4), 711-738.
- [68] Roncali, J., Blanchard, P., & Frère, P. (2005). 3, 4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) as a versatile building block for advanced functional  $\pi$ -conjugated systems. *Journal of Materials Chemistry*, 15(16), 1589-1610.
- [69] Roncali, J. (1999). Electrogenerated functional conjugated polymers as advanced electrode materials. *Journal of Materials Chemistry*, 9(9), 1875-1893.
- [70] Li, D., Babel, A., Jenekhe, S. A., & Xia, Y. (2004). Nanofibers of conjugated polymers prepared by electrospinning with a two-capillary spinneret. *Advanced Materials*, 16(22), 2062-2066.
- [71] Kanazawa, K. K., Diaz, A. F., Geiss, R. H., & Gill, W. D. (1979). J. F. Kwak, JA Logan, J. F. Rabolt, and GB Street. *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 854.
- [72] Bongini, A., Barbarella, G., Favaretto, L., Sotgiu, G., Zambianchi, M., Mastragostino, M., ... & Soavi, F. (1999). New n-dopable thiophene based polymers. *Synthetic metals*, 101(1-3), 13-14.
- [74] Tan, B., & Thomas, N. L. (2016). A review of the water barrier properties of polymer/clay and polymer/graphenenanocomposites. *Journal of Membrane Science*, 514, 595-612.

- [75] Khelifa, I., Belmokhtar, A., Berenguer, R., Benyoucef, A., & Morallon, E. (2019). New poly (o-phenylenediamine)/modified-clay nanocomposites: A study on spectral, thermal, morphological and electrochemical characteristics. *Journal of molecular structure*, 1178, 327-332.
- [76] Ray, S. S., & Okamoto, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in polymer science*, 28(11), 1539-1641.
- [77] Pluta, M., Galeski, A., Alexandre, M., Paul, M. A., & Dubois, P. (2002). Polylactide/montmorillonite nanocomposites and microcomposites prepared by melt blending: structure and some physical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 86(6), 1497-1506.
- [78] Yu, C., Ke, Y., Hu, X., Zhao, Y., Deng, Q., & Lu, S. (2019). Effect of bifunctional montmorillonite on the thermal and tribological properties of polystyrene/montmorillonite nanocomposites. *Polymers*, 11(5), 834.
- [79] Wang, Y., Zhang, S., Wu, X., Lu, C., Cai, Y., Ma, L., ... & Yang, L. (2017). Effect of montmorillonite on the flame-resistant and mechanical properties of intumescent flame-retardant poly (butylene succinate) composites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 128(3), 1417-1427.
- [80] Cabral, M. F., Suffredini, H. B., Pedrosa, V. A., Tanimoto, S. T., & Machado, S. A. (2008). Electrodeposition and characterization of thin selenium films modified with lead ad-atoms. *Applied surface science*, 254(17), 5612-5617.
- [81] Paweł Marek Dziewon' ski, Maria Grzeszczuk, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 4045 – 4055.
- [82] Wijesundera, R. P., Hidaka, M., Koga, K., Sakai, M., & Siripala, W. (2006). Growth and characterisation of potentiostatically electrodeposited Cu<sub>2</sub>O and Cu thin films. *Thin solid films*, 500(1-2), 241-246.
- [83] Bandoz, T. J., & Ania, C. O. (2006). Surface chemistry of activated carbons and its characterization. In *Interface science and technology* (Vol. 7, pp. 159-229). Elsevier.
- [84] Yogeewaran, G., Chenthamarakshan, C. R., Seshadri, A., De Tacconi, N. R., & Rajeshwar, K. (2006). Cathodic electrodeposition in the ternary Zn–Cd–O system: mixed

(ZnO) x (CdO) 1- x film formation versus Cd-doping of ZnO films. *Thin Solid Films*, 515(4), 2464-2470.

[85]Wang, L. C., De Tacconi, N. R., Chenthamarakshan, C. R., Rajeshwar, K., & Tao, M. (2007). Electrodeposited copper oxide films: Effect of bath pH on grain orientation and orientation-dependent interfacial behavior. *Thin solid films*, 515(5), 3090-3095.

[86]Majidi, M. R., Asadpour-Zeynali, K., &Hafezi, B. (2009). Reaction and nucleation mechanisms of copper electrodeposition on disposable pencil graphite electrode. *ElectrochimicaActa*, 54(3), 1119-1126.

[87]Sun, F., Guo, Y., Song, W., Zhao, J., Tang, L., & Wang, Z. (2007). Morphological control of Cu<sub>2</sub>O micro-nanostructure film by electrodeposition. *Journal of crystal growth*, 304(2), 425-429.

[88]Chauhan, S., &Rajaram, P. (2008). Electrodeposition of HgCdTe thin films. *Solar energy materials and solar cells*, 92(5), 550-557.

[89]Han, X., Liu, R., Chen, W., &Xu, Z. (2008). Properties of nanocrystalline zinc oxide thin films prepared by thermal decomposition of electrodeposited zinc peroxide. *Thin Solid Films*, 516(12), 4025-4029.

[90]Sonavane, A. C., Inamdar, A. I., Shinde, P. S., Deshmukh, H. P., Patil, R. S., &Patil, P. S. (2010). Efficient electrochromic nickel oxide thin films by electrodeposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 489(2), 667-673.

[91]Pecequilo, C. V., &Panossian, Z. (2010). Study of copper electrodeposition mechanism from a strike alkaline bath prepared with 1-hydroxyethane-1, 1-diphosphonic acid through cyclic voltammetry technique. *Electrochimicaacta*, 55(12), 3870-3875.

[92]Ho, W. H., Liu, H. C., Chen, H. C., & Yen, S. K. (2007). Characterization of electrolytic tin dioxide deposition on Pt for lithium ion battery applications. *Surface and CoatingsTechnology*, 201(16-17), 7100-7106.

[93]RABAH, L. (2007). *Projet de thèse de l'Université de Reims Champagne-Ardenne* (Doctoral dissertation, Université de Poitiers).

[94]Roy, E. (2002). *Elaboration électrochimique et caractérisations de nanofils d'antimoine et d'or* (Doctoral dissertation, Université de Marne la Vallée).

- [95]Capek, D., Gigandet, M. P., Masmoudi, M., Wery, M., & Banakh, O. (2008). Long-time anodisation of titanium in sulphuric acid. *Surface and Coatings Technology*, 202(8), 1379-1384.
- [96]Bromley, M. A., Boxall, C., Galea, S., Goodall, P. S., & Woodbury, S. (2010). Photocatalytic initiation of electroless deposition. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216(2-3), 228-237.
- [97]Wei, G., Jin, Y., Yu, Y., Ge, H., Wang, X., Jiang, L., & Sun, L. (2010). Electroless deposition of CoPtWP magnetic thin films. *Thin solid films*, 519(4), 1259-1265.
- [98] Manavizadeh, N., Boroumand, F. A., Asl-Soleimani, E., Raissi, F., Bagherzadeh, S., Khodayari, A., & Rasouli, M. A. (2009). Influence of substrates on the structural and morphological properties of RF sputtered ITO thin films for photovoltaic application. *Thin Solid Films*, 517(7), 2324-2327.
- [99] Khodorov, A., Piechowiak, M., & Gomes, M. J. M. (2007). Structural, electrical and optical properties of indium–tin–oxide thin films prepared by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 515(20-21), 7829-7833.
- [100] Konry, T., & Marks, R. S. (2005). Physico-chemical studies of indium tin oxide-coated fiber optic biosensors. *Thin Solid Films*, 492(1-2), 313-321.
- [101]Saadeddin, I. (2007). *Preperation and characterization of new transparent conducting oxides based on SnO<sub>2</sub> and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: ceramics and thin films* (Doctoral dissertation, Bordeaux 1).
- [102] Giusti, G., Tian, L., Jones, I. P., Abell, J. S., & Bowen, J. (2009). Microstructure–Property relationships in thin film ITO. *Thin Solid Films*, 518(4), 1140-1144.
- [103] Kerkache, L., Layadi, A., Dogheche, E., & Remiens, D. (2005). Physical properties of RF sputtered ITO thin films and annealing effect. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(1), 184.
- [104] Morales, E. H., & Diebold, U. (2009). The structure of the polar Sn-doped indium oxide (001) surface. *Applied physics letters*, 95(25), 253105.
- [105] Daoudi, K. (2003). *ÉLABORATION ET CARACTERISATION DE FILMS MINCES D'OXYDE D'INDIUM DOPE A L'ETAIN OBTENUS PAR VOIE SOL-GEL* Potentialité

*pour la réalisation d'électrodes sur silicium poreux* (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I).

[106] El Hichou, A., Kachouane, A., Bubendorff, J. L., Addou, M., Ebothe, J., Troyon, M., & Bougrine, A. (2004). Effect of substrate temperature on electrical, structural, optical and cathodoluminescent properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sn thin films prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 458(1-2), 263-268.

[107] Viespe, C., Nicolae, I., Sima, C., Grigoriu, C., & Medianu, R. (2007). ITO thin films deposited by advanced pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 515(24), 8771-8775.

[108] Malathy, V., Sivaranjani, S., Vidhya, V. S., Prince, J. J., Balasubramanian, T., Sanjeeviraja, C., & Jayachandran, M. (2009). Amorphous to crystalline transition and optoelectronic properties of nanocrystalline indium tin oxide (ITO) films sputtered with high rf power at room temperature. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355(28-30), 1508-1516.

[109] Zhang, X., Wu, W., Tian, T., Man, Y., & Wang, J. (2008). Deposition of transparent conductive mesoporous indium tin oxide thin films by a dip coating process. *Materials Research Bulletin*, 43(4), 1016-1022.

[110] Khodorov, A., Piechowiak, M., & Gomes, M. J. M. (2007). Structural, electrical and optical properties of indium–tin–oxide thin films prepared by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 515(20-21), 7829-7833.

[111] Hadjersi, F. (2018). *Investigation des propriétés structurales, optiques et électriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF: effet du recuit* (Doctoral dissertation).

[112] Manificier, J. C. (1979). I. Szepessy, j. F. Bresse, ni. Perctin, r. Stuck, mat. *Res. Bull*, 14, 163-175.

[113] Manavizadeh, N., Boroumand, F. A., Asl-Soleimani, E., Raissi, F., Bagherzadeh, S., Khodayari, A., & Rasouli, M. A. (2009). Influence of substrates on the structural and morphological properties of RF sputtered ITO thin films for photovoltaic application. *Thin Solid Films*, 517(7), 2324-2327.

- [114] Kim, K. H., Choi, K., Choi, E. S., Hwang, J. H., & Hwang, J. T. (2003). Indium tin oxide thin films deposited by RF-magnetron sputtering for organic electro-luminescence devices.
- [115] Singh, M. K., Kumar, A., & Prakash, R. (2017). Self-assembly of regioregular poly [2, 5-bis (3-tetradecylthiophen-2-yl) thieno [3, 2-b] thiophene], pBTTT-C14 in solvent-mixture and study of its junction behaviour. *Organic Electronics*, 50, 138-146.
- [116] En ligne Delwaille, C. (2011). *Étude de la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique : une nouvelle approche visant à la compréhension des mécanismes interfaciaux* (Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine).
- [117] Bué, J., Coutrot, T., Guignon, N., & Sandret, N. (2008). Les facteurs de risques psychosociaux au travail. *Revue française des affaires sociales*, (2), 45-70.
- [118] Muller, T. L. (2000). Sulfuric acid and sulfur trioxide. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
- [119] Khalaf, H., Bouras, O., & Perrichon, V. (1997). Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite. *Microporous Materials*, 8(3-4), 141-150.
- [120] Li, Y., Vamvounis, G., & Holdcroft, S. (2002). Tuning optical properties and enhancing solid-state emission of poly (thiophene) s by molecular control: a postfunctionalization approach. *Macromolecules*, 35(18), 6900-6906.
- [121] Noreen, H., Iqbal, J., Hassan, W., Rahman, G., Yaseen, M., & Rahman, A. U. (2021). Synthesis of graphene nanoplatelets/polythiophene nanocomposites with enhanced photocatalytic degradation of bromophenol blue and antibacterial properties. *Materials Research Bulletin*, 142, 111435.
- [122] Mahmoudi, E., Ng, L. Y., Ba-Abbad, M. M., & Mohammad, A. W. (2015). Novel nanohybrid polysulfone membrane embedded with silver nanoparticles on graphene oxide nanoplates. *Chemical Engineering Journal*, 277, 1-10.
- [123] J. P. Eberhart, *Analyse Structurale et Chimique des Matériaux*, édition DUNOD paris(1997).
- [124] J.-L. Martin, A. George, *Traité des matériaux vol 3: caractérisation Expérimentale des matériaux II*, 1<sup>ère</sup> édition, Presses polytechniques et universitaires romandes. Lausanne(1998).

- [125] J.W.Jeffry,Method InX-RCristallographyEtRadiographie,2000.
- [126] M.W.Buerger, In X-RCristallography,J.WilenandSonsNewYork, INC,1958.
- [127]J. Krier, N. Broil, Enasais. Laboratoire Métallurgie, Corresion, Matériaux,  
24 boulevardde laVictoire67000Strasbourg.
- [128]Jiang, J., Ai, L. H., & Liu, A. H. (2010). A novel poly (o-anisidine)/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
multifunctional nanocomposite: preparation, characterization and properties. *Synthetic  
metals*, 160(5-6), 333-336.
- [129] Subhan, S., Yaseen, M., Ahmad, B., Tong, Z., Subhan, F., Ahmad, W., & Sahibzada,  
M. (2021). Fabrication of MnO<sub>2</sub> NPs incorporated UiO-66 for the green and efficient  
oxidative desulfurization and denitrogenation of fuel oils. *Journal of Environmental  
Chemical Engineering*, 9(3), 105179.
- [130] Ai, L., Zhang, C., & Chen, Z. (2011). Removal of methylene blue from aqueous  
solution by a solvothermal-synthesized graphene/magnetite composite. *Journal of  
hazardous materials*, 192(3), 1515-1524.
- [131] Husain, A., Ahmad, S., & Mohammad, F. (2020). Synthesis, characterisation and  
ethanol sensing application of polythiophene/graphene nanocomposite. *Materials  
Chemistry and Physics*, 239, 122324.