

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



Université BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



## Mémoire de Master En Génie de procédés des matériaux

---

### **Préparation et caractérisation des plaques à base d'argile sur verre de type ITO**

Présenté par : NEZELFAR Asma, BOUABDALLAH Nabila,  
HAMOU Khaoula

Encadreur : Pr. B. CHEKNANE

Co-encadreur : B. BAHRIA

Année Universitaire 2022-2023

## REMERCIEMENTS

Notre premier remerciement va à ALLAH le tout-puissant de nous avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

On tient à remercier notre promoteur monsieur Benamar CHEKNANE professeur à l'université de Blida 1, pour son entière disposition, et ses judicieux conseils, sa patience et sa gentillesse, et sa contribution générale à l'élaboration de ce travail.

Nous nous ferons un agréable devoir de remercier notre Co-encadreur docteur Mme BAHRIA Besma de nous avoir dirigé ce travail de mémoire et nous avoir fait bénéficier de son expérience et de ses précieux conseils.

Nos remerciements s'adressent également à tous les membres du jury pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant de juger notre travail.

Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à Dr. GUESMI Houcine pour ses judicieux conseils et son support permanent.

On tient à remercier tous nos amis et collègues pour leur soutien moral tout au long de cette préparation.

En fin, on tient à remercier tous ceux et celles qui ont participé de près ou de loin à l'élaboration de la présente mémoire.

## ملخص

تعد معادن الطين محفزات محتملة لتكوين تطبيقات مختلفة من السلانف العضوية، مثل المركبات النانوية للطين/البوليمر. في الآونة الأخيرة، كان هناك زيادة في الاهتمام بالمركبات النانوية، وهي فئة جديدة من المواد تعززها جزيئات الميكرن الفرعية. تكمن خصوصية هذه الجسيمات الجديدة في حقيقة أنه يوجد على الأقل أحد أبعادها في المقياس النانومتري. في الأسرة الكبيرة من المركبات النانوية، تعد المواد المهجنة من الطين / البوليمر بلا شك من بين أكثر المركبات النانوية التي تمت دراستها في السنوات الأخيرة. من بين مختلف المركبات النانوية، ستركز دراستنا على تطوير قطب كهربائي عامل مصنوع من أكسيد الإنديوم والقصدير (ITO).

سمح لنا توصيف قطبنا الكهربائي بتتبع المراحل المختلفة لإنتاجه. كما أكدت نتائج FTIR-ATR و SEM و الفولتمتر الدوري و XRD نتائج التحليلات والتوصيفات الفيزيائية والكيميائية.

**كلمات مفتاحية:** الطين - المركبات النانوية - البوليمر - قطب كهربائي عامل - أكسيد الإنديوم والقصدير - التحليلات والتوصيفات الفيزيائية والكيميائية.

## Résumé

Les minéraux d'argile sont des catalyseurs possibles pour la formation des différentes applications à partir de précurseurs organiques, comme les nanocomposites argileux/polymères. Récemment on a pu assister à un intérêt grandissant pour une nouvelle classe de matériaux renforcés par des particules de taille sub-micronique, les nanocomposites. La spécificité de ces nouvelles particules réside dans le fait qu'au moins une de leur dimension est à l'échelle nanométrique. Dans la vaste famille des nanocomposites, les matériaux hybrides argileux/polymères figurent sans contestation parmi les nanocomposites les plus étudiés ces dernières années. Parmi la diversité des nanocomposites, notre étude se focalisera sur la production d'une nouvelle électrode de travail en oxyde d'indium-étain (ITO, pour l'anglais indium tin oxyde).

La caractérisation de notre électrode a permis de suivre les différentes étapes de production de ce dernier. Les résultats d'analyses et de caractérisations physicochimiques ont été confirmés par les résultats des FTIR-ATR, MEB, voltamétrie cyclique et DRX.

**Mots clés :** Argile - nanocomposites - polymères - électrode de travail- ITO - caractérisations

## Abstract

The clay minerals are potential catalysts for the formation of various applications from organic precursors, such as clay/polymer nanocomposites. Recently, there has been a surge of interest in nanocomposites, a new class of materials reinforced by sub-micron particles. The specificity of these new particles lies in the fact that at least one of their dimensions is at the

nanometric scale. In the vast family of nanocomposites, clay/polymer hybrid materials are undoubtedly among the most studied nanocomposites in recent years. Among the various nanocomposites, our study will focus on the development of a new working electrode in indium-tin oxide (ITO).

The characterization of our electrode allowed us to track the various stages of its production. FTIR-ATR, SEM, cyclic voltammetry, and XRD results confirmed the results of physicochemical analyses and characterizations.

**Keywords:** Clay - nanocomposites - polymers - working electrode - ITO – characterizations.

## TABLE DE MATIERE

REMERCIEMENTS.....	II
RESUME.....	III
TABLE DE MATIERES.....	IV
LISTE DES ILLUSTRATIONS ET TABLEAUX.....	VIII
LISTE DES SYMBOLES ET ABRREVIATIONS.....	X
INTRODUCTION GENERALE.....	1

### CHAPITRE 1 : NOTIONS GENERALES SUR LES ARGILES

1.1. Introduction.....	3
1.2. Les Argiles .....	3
1.2.1. Histoire des argiles .....	3
1.2.2. Définition des Argiles .....	3
1.2.3. Morphologie des argiles .....	3
1.2.4. Classification des argiles .....	5
1.2.5. Structure des argiles .....	5
1.2.5.1. Structure tétraédrique .....	5
1.2.5.2. Structure octaédrique.....	6
1.2.6. Agencement des couches .....	6
1.2.6.1. Minéraux argileux TO ou 1/1 (7A °) .....	6
1.2.6.2. Minéraux argileux TOT ou 2/1 (7A °) .....	7
1.2.6.3. Minéraux argileux TOT-O ou 2/1/1 (14A °) .....	7
1.2.6.4. Minéraux interstratifiés .....	7
1.2.7. Propriété des minéraux argileux .....	8
1.3. Les argiles les plus courants .....	9
1.3.1. La bentonite .....	9
1.3.1.1. Structure de la bentonite .....	9
1.3.1.2. les différents types de la bentonite .....	10
1.3.1.3. Domain d'utilisation .....	10
1.3.1.4. Structure multi-échelle de la montmorillonite .....	11
1.3.1.5. Caractéristique de la montmorillonite .....	11
1.3.2. les argiles intercalées .....	14
1.3.2.1. Intercalation .....	14
1.3.2.2. Les argiles pontées ou a piliers .....	14
1.4. Electrodeposition .....	16
1.4.1. Introduction .....	16
1.4.2. Définition .....	16
1.4.3. Principe de l'électrodeposition .....	16
1.4.4. Mécanisme de l'électrodeposition .....	18
1.4.4.1. Transfert de masse .....	18
1.4.4.2. Transfert de charge .....	19
1.4.5. Montage et appareillage électrochimique .....	20
1.5 Les polymères conducteurs .....	20
1.5.1. Définition des polymères conducteurs .....	20

1.5.2. Les types des polymères conducteurs .....	20
1.5.2.1. Polymères Conducteur ioniques .....	21
1.5.2.2. Polymères Conducteur électroniques .....	21
1.6. Polyaniline .....	22
1.6.1 Généralités .....	22
1.6.2 La structure de la polyaniline .....	22
1.6.3 Synthèse de la polyaniline.. .....	23
1.6.3.1. Synthèse chimique .....	23
1.6.3.2. Synthèse électrochimique .....	24
1.6.4 Mécanisme de polymérisation de polyaniline .....	24
1.6.5. Application de la polyaniline .....	26
1.7. Nanocomposite .....	27
1.7.1. Définition .....	27
1.7.2. Classification des nanocomposite .....	27
1.7.2.1. Classification suivant la nature de la matrice .....	27
1.7.2.2. Classification suivant la forme de nanocharge .....	28
1.7.3. Propriétés des nanocomposites .....	29
1.7.3.1. Propriétés thermiques .....	29
1.7.3.2. Propriétés barrière .....	29
1.7.4. Les applications des nanocomposites .....	29
1.7.5. les types des nanocomposites .....	30
1.7.6.1. Microcomposite .....	30
1.7.6.2. Nanocomposite intercale .....	30
1.7.6.3. Nanocomposite exfolie .....	30
1.8. Conclusion .....	30

## CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

2.1. Introduction .....	32
2.2. Les réactifs utilisés .....	32
2.2.1. les produits utilisés pour les tests de solubilité .....	33
2.3. Purification de l'Argile .....	33
2.3.1. Traitement préliminaire de la bentonite .....	33
2.4. Intercalation de la montmorillonite .....	36
2.4.1. Préparation des solutions Intercalantes .....	36
2.4.1.1. Solutions pontantes a base de Fer, d'aluminium .....	36
2.4.1.2. Modification de l'argile par le CTAB .....	38
2.5. Synthèse chimique .....	38
2.5.1. Mode opératoire de polymères conducteurs .....	38
2.5.2. Mode opératoire de polymères conducteur 2 <sup>eme</sup> façon .....	39
2.5.3. Mode opératoire de nanocomposite .....	40
2.5.4. Teste de solubilité .....	41
2.6. Méthode de caractérisation .....	41
2.6.1. La microscopie électronique à balayage (MEB) .....	41
2.6.2. La diffraction des rayons X (DRX) .....	42

2.6.3. la spectroscopie infrarouge (FTIR) .....	43
2.6.3.1. Principe de la spectroscopie infrarouge .....	44
2.6.4. Le voltamperometrie cyclique .....	44
2.6.4.1. Principe d'analyse .....	44
2.6.4.2. Appareil d'analyse .....	45
2.6.5. Chronoampérométrie et Chronopotentiometrie .....	46
2.6.5.1. Chronoampérométrie I(t) .....	46
2.6.5.2. Chronopotentiometrie E(t) .....	46
2.6.6. Montage et appareillage electrochimique .....	46
2.6.6.1. Electrodes .....	46
2.6.6.2. les Electrolytes utilisés .....	47
2.6.6.3. les plaques d'ITO .....	48
2.6.6.4. Préparation de la surface de dépôt .....	48
2.7. Conclusion .....	49

### CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Introduction .....	50
3.2. Etude de caractérisation .....	50
3.2.1. Analyse par spectroscopie Infra Rouge a Transformee de Fourier (FTIR-ATR) .....	50
3.2.2. Analyse par voltamperometrie cyclique .....	51
3.2.3. Analyse par chronoamperometrie et chronopotentiometrie .....	51
3.2.2.1. Analyse par chronoamperometrie .....	51
3.2.2.1. Analyse par chronopotentiometrie .....	52
3.2.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) .....	53
3.2.5. Analyse par Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	54
3.3. Teste de solubilité .....	56
3.4. Conclusion .....	57
CONCLUSION GENERALE .....	58
REFERENCES .....	BIBLIOGRAPHIQUES
.....	59

OuiFigure 1.1 Représentation multi-échelle d'une argile 4  
.....

## LISTE DES ILLUSTRATIONS ET TABLEAUX



Figure 1.2	Représentation des différents empilements des feuillets .....	4
Figure 1.3	Représentation des tétraèdres et des octaèdres [8] .....	6
Figure 1.4	Structure des minéraux interstratifiés .....	5
Figure 1.5	Structure de la montmorillonite .....	9
Figure 1.6	Structure multi-échelle de la montmorillonite [14] .....	11
Figure 1.7	Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le Cas de cations interfoliaires hydratés [18].....	12
Figure 1.8	Argile gonflante .....	13
Figure 1.9	Surface externe et interne d'une particule argileuse (smectite).....	15
Figure 1.10	Les étapes de technique de pontage des argiles, $d_1 < d_2$ .....	15
Figure 1.11	Transfert de masse et de charge au cours d'une électrolyse.....	19
Figure 1.12	Dispositif expérimental (la cellule et le potentiostat) .....	20
Figure 1.13	Structures chimiques des différentes formes de polyaniline [43].....	22
Figure 1.14	Formation du cation radical de l'aniline.....	24
Figure 1.15	Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline.....	25
Figure 1.16	Couplage de deux cations-radicaux .....	25
Figure 1.17	Propagation de la chaîne polymère de polyaniline .....	25
Figure 1.18	Oxydation de la forme leucoéméraldine en pernigraniline .....	25
Figure 1.19	Transformation de l'état totalement oxydé à l'état semi-oxydé.....	26
Figure 1.20	Classification des nanocomposites selon la géométrie du renfort [55]	29
Figure 2.1	Structure et photo de CTAB.....	33
Figure 2.2	L'argile brute (a) ; montage d'agitation (b) .....	34
Figure 2.3	Elimination de surnageante .....	35
Figure 2.4	la Centrifugation .....	35
Figure 2.5	la dialyse de l'argile .....	36
Figure 2.6	le séchage de l'argile purifiée .....	36
Figure 2.7	intercalation de l'argile au fer .....	37
Figure 2.8	intercalation de l'argile au Al .....	38
Figure 2.9	Modification de la montmorillonite par le CTAB .....	38
Figure 2.10	les différentes étapes de synthèse et de filtration de polymère .....	39
Figure 2.11	le procédé de synthèse et de filtration de nanocomposite.....	40
Figure 2.12	appareil d'analyse MEB .....	41
Figure 2.13	appareil utilise pour la DRX .....	42
Figure 2.14	Schéma illustrant la loi de Bragg .....	42

Figure 2.15	..... Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR- Perkin-Elmer 1000	44
Figure 2.16	..... Voltamogramme générale d'un cycle d'oxydo-réduction	45
Figure 2.17	..... La cellule électrochimique	47
Figure 2.18	..... Potensioestat	48
Figure 2.19	..... La surface de dépôt	48
Figure 3.1	..... Spectre d'absorption Infrarouge mode ATR de PANI dans l'intervalle 558 – 3731 cm <sup>-1</sup>	50
Figure 3.2	..... Voltagramme de ITO/PANI-Mt-CTA+ 0.03 M HCl	51
Figure 3.3	..... chronoampérométrie de ITO/Mt – Fe Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M	52
Figure 3.4	..... chronopotentiométrie de ITO/Mt – Fe Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1M	53
Figure 3.5	..... Diffractogramme du NC-Mt/PANI	53
Figure 3.6	..... Diffractogramme de la Mt-CTA <sup>+</sup>	54
Figure 3.7	..... images MEB de (Mt-CTA <sup>+</sup> )	55
Figure 3.8	..... images MEB de Mt- Na <sup>+</sup>	55
Figure 3.9	..... Images MEB de PANI	55
Figure 3.10	..... Images MEB de Nanocomposite	56
Figure 3.11	..... Les plaques ITO/NC Mt-Na –PANI	56
Tableau 1.1	..... les principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces	8
Tableau 1.2	..... Les différents domaines d'application de PANI [53]	29
Tableau 2.1	..... Composition chimique de la bentonite brute utilisée [62]	33
Tableau 2.2	..... Les compositions des bains utilisés	47
Tableau 3.1	..... Teste de solubilité des matériaux hybrides	57

## LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

### ABREVIATIONS

## SYMBOLES

$A_M$	: Atome métallique
ATG	: Analyse thermo gravimétrique
CE	: Contre-électrode
CEC	: Capacité d'échange cationique
CTAB	: Cetyltrimethylammonium bromide
CV	: Voltampérométrie cyclique
CV	: Voltampérométrie cyclique
DMF	: Diméthylformamide
DMF	: N,N-diméthyl formamide
DPAX	: Diffusion aux Petits Angles des Rayons X
DRX	: diffraction des rayons X
ER	: Electrode de référence
ET	: Electrode de travail
FTIR	: Spectroscopie infrarouge
IS	: Insoluble
ITO	: Oxyde d'indium étain (indium tin oxide)
MEB	: Microscopie Electronique à Balayage.
MET	: Microscopie Electronique à Transmission.
MMCs	: Metal matrix composites
Mont Na	: Montmorillonite
NMP	: N-Méthyl-2-pyrrolidone
P.I.L.C	: Pillared interlayered clays.
PA	: Polyacétylène .
PANI	: Polyaniline
PC	: Polycarbonate
PCBA	: Solutions pontantes à base d'aluminium
PCBF	: Solutions pontantes à base de fer
PCE	: Polymères conducteurs composite.
PCI	: Polymères conducteurs intrinsèques.
PE	: Polyéthylène
PEEK	: Poly éther éther cétone (thermoplastiques)
PH	: Potentiel hydrogène.
PP	: Polypropylène
PPP	: Polyparaphénylène
PPV	: Polyphénylène vinylène
PPy	: Polypyrrole
PS	: Polystyrène
PS	: Partiellement Soluble IS pour
PT	: Polythiophène
RMN	: Résonance magnétique nucléaire
$C_{at}$	: Cations échangeables
$E_0$	: Potentiel standard du couple ox/red
$E_I$	: Le potentiel applique

$I_M^{n+}$	: Ion métallique
$a_{red}$	: L'activité du réactif ou du produit
$e^-$	: Électron
$n_c$	: Charge de l'ion métallique
$n_r$	: Ordre de réflexion
$\mu\text{m}$	: Micromètre
Å	: Angströms
Al	: Aluminium
Al <sub>13</sub>	: Polymeres hydroxy-aluminiques
Ca	: Calcium
Cl <sub>2</sub>	: Chlore
CO	: Carbone monoxyde
CO <sub>2</sub>	: Dioxyde de carbone
d	: Distance inter-réticulaire
$e^-$	: Electron
$E_{pa}$	: Potentiel de crête anodique.
$E_{pc}$	: Potentiel de crête cathodique
F	: La constante de faraday
Fe	: Fer
I	: L'intensité du courant de l'électrolyse
i	: Densité de courant
$I_{pa}$	: Courant anodique
$I_{pc}$	: Courant cathodique.
$IR_S$	: Le terme de chute ohmique
K	: Potassium
M	: Masse molaire
m	: La masse
Mg	: Magnésium
mH <sub>2</sub> O	: L'eau d'interposition
$\eta$	: La surtension
NaCl	: Chlorure de sodium
NH <sub>3</sub>	: Ammoniac
nm	: Nanomètre
NO <sub>2</sub>	: Dioxyde d'azote
O	: Oxygène.
O <sub>3</sub>	: Ozone
OH <sup>-</sup>	: Hydroxyde
S	: Silice.
S	: Surface de dépôt
Si	: Silicium
t	: Temps
$\epsilon$	: L'épaisseur de métal déposée
$\rho$	: Masse volumique
R	: Constante des gaz parfaits
T	: La température à laquelle s'effectue la réaction (k),
n	: Le nombre d'électrons mis en jeu,
$\theta$	: L'angle d'incidence des rayons x

$\lambda$  : Longueur d'onde des rayons x

## **INTRODUCTION GENERALE**

L'argile et les minéraux argileux, soit tels qu'ils sont ou après modification, sont connus comme les matériaux du vingt-et-unième siècle, car ils sont abondants, peu coûteux et respectueux de l'environnement [1]. Les minéraux argileux ont été largement utilisés pour développer des nanomatériaux fonctionnels, en raison de la polyvalence des polyanilines à assembler différents types d'espèces actives à l'échelle nanométrique. Par exemple, des nanoparticules d'oxyde de métal, des polymères ou des composants biologiques peuvent être assemblés aux argiles qui ont donné lieu à une grande variété de nano architectures d'intérêt en tant que catalyseurs, absorbants, et des nanocomposite d'argile polymère entre autres applications [2].

Aujourd'hui, nous assistons à une véritable révolution dans le développement de l'argile et des polymères dû à la fois au progrès scientifique du point de vue fondamental et les possibilités en émergence rapide de trouver des applications avancées et améliorées pour ces matériaux. Dans ce sens, certaines applications importantes traitent les composites fonctionnels, les dispositifs de détection, les dispositifs de stockage d'énergie et plus précisément les électrodes conductrices.

L'intérêt croissant dans ce travail est de développer de nouveaux matériaux hybrides avec différents méthode a base de l'argile par modification, intercalation ou bien polymérisation chimique ainsi que la synthèse da nanocomposite, visant en particulier de montrer la capacité des argiles pour produire une nouvelle électrode de travail en oxyde d'indium-étain (ITO, pour l'anglais indium tin oxyde).

L'objectif général de ce mémoire est de démontrer qu'il est possible de synthétiser un matériau hybride contenant de l'argile et du polymère. Pour cette raison, le présent travail comporte trois grands chapitres organisés de la manière suivante :

Le premier chapitre relate une étude bibliographique qui débutera par présentation générale sur les argiles et des polymères conducteurs, en s'attachant plus particulièrement sur la polyaniline et ensuite sur les applications technologiques de cette argile. Dans le même chapitre nous présenterons un rappel bibliographique sur les nanocomposites.

Le deuxième chapitre présente les matériaux et les méthodes expérimentales utilisées dans ce mémoire. Le mode opératoire de la synthèse des polymères conducteurs et de nanocomposite est présenté en premier, suivis ensuite par une description des méthodes de traitement, d'analyse et de caractérisation du nouveau matériau.

Le troisième chapitre sera consacré à la présentation des résultats expérimentaux qui ont été menées dans ce travail. Différents paramètres ont été étudiés comme : le choix des monomères, le dopant, l'oxydant, l'agent de surface, le temps et la température de réaction, ou Les résultats



d'analyses et de caractérisations physicochimiques confirmées par les résultats des FTIR-ATR, et MEB la voltamétrie cyclique et DRX.

Une conclusion générale et différentes perspectives de ce travail sur les argiles nanocomposites viennent terminer la lecture de ce mémoire.

**CHAPITRE 1**  
**NOTIONS GENERALES SUR L'ARGILE**

## **1.1. Introduction**

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations inter-foliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie. Ils confèrent ainsi aux argiles des propriétés hydrophiles. Dans cette étude nous étudierons la purification de l'argile ainsi les opérations qu'on peut appliquer sur celle telle que la modification et l'intercalation par voie chimique et l'élaboration de nanocomposite par la combinaison entre un polymère et l'argile purifier [3].

## **1.2. Les Argiles**

### **1.2.1. Histoire des argiles**

Le mot argile provient du latin Argilla. Ce même mot est dérivé du grec argillos, dont la racine, argos, signifie " d'une blancheur éclatante ". Du XIIe au XVIe siècle, argile se disait "Ardille", puis ce mot est devenu "arzille", puis "arsille" pour finir en "argile"[4].

Le terme générique, « argile » est couramment utilisé pour désigner différentes roches sédimentaires, cristaux, présentant une forte teneur en minéraux. Il n'existe pas une mais des argiles. Selon leurs compositions et concentration en minéraux, les différentes argiles ont des structures et des propriétés différentes.

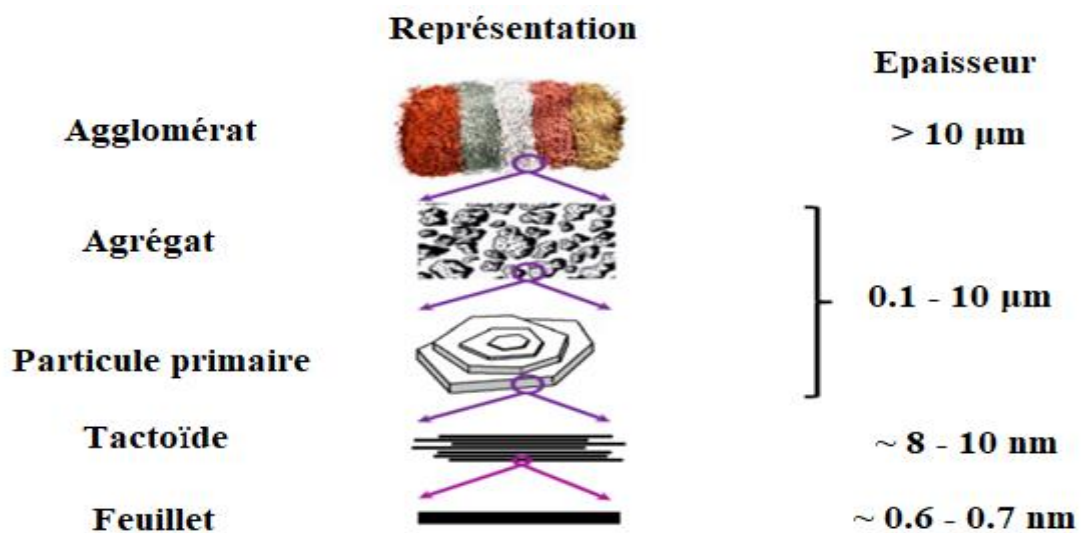
### **1.2.2. Définition des Argiles**

L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à 2 micromètre ( $< 2\mu\text{m}$ ) qui représente les individus cristallins (phase minérale pure) appelés minéraux argileux responsable de ses propriétés tel que le gonflement, la plasticité et les propriétés d'adsorption. Mais dans les sols, ces particules élémentaires sont en général liées entre elles par des ciments de nature très diverse (carbonates, composés organiques, composés minéraux amorphes ou oxydes et hydroxyde de fer et d'aluminium, quartz feldspaths) au sein d'agrégat de tailles beaucoup plus grandes [5].

### **1.2.3. Morphologie des argiles**

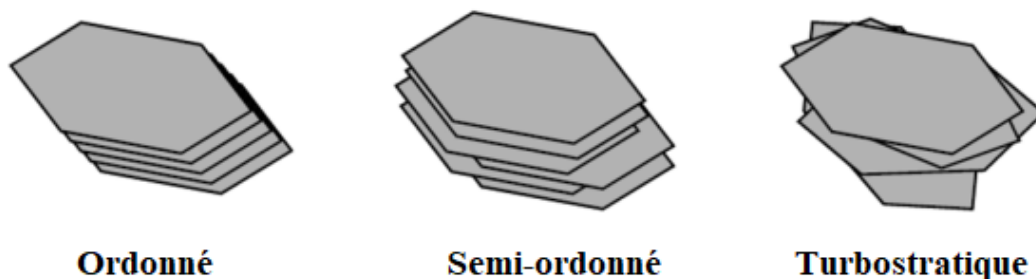
L'organisation structurale des argiles comprend plusieurs échelles d'observations [6]. Regardons une argile de l'échelle la plus élevée à l'échelle atomique. L'échelle la plus élevée est celle à laquelle nous pouvons observer l'argile à l'œil nu. A cette échelle l'argile est composée de poudre très fine. Les petits grains que nous pouvons apercevoir sont appelés des « agglomérats ». Leur

épaisseur est supérieure à la dizaine de micromètres. Si nous descendons d'une échelle, chacun des agglomérats est composé d'« agrégats » dont l'épaisseur est de l'ordre du micromètre. Ces agrégats peuvent se subdiviser en de petites particules appelées « particules primaires ». Ces particules primaires sont la plupart du temps représentées sous la forme de pseudo-rectangle empilés les uns sur les autres. Elles sont elles-mêmes un assemblage de « tactoïdes » (aussi appelés « particules ») dont l'épaisseur est de l'ordre de 8 à 10 nanomètres. Enfin, chaque tactoïde est composé de plusieurs « feuillets » d'une épaisseur de l'ordre du nanomètre et dont les dimensions latérales peuvent aller de la dizaine à plusieurs centaines de nanomètres. Ces différentes échelles sont représentées sur la **Figure 1.1**.



**Figure 1.1** : Représentation multi-échelle d'une argile.

Au sein des tactoïdes, l'empilement des feuillets peut se faire de trois façons différentes : (i) des translations régulières entre les feuillets peuvent avoir lieu : l'empilement est dit « ordonné » (cas des illites), (ii) un ordre partiel existe dans l'empilement des feuillets alors celui-ci est dit « semi-ordonné » (cas des vermiculites, des saponites, etc.) ou (iii) aucune régularité n'existe dans l'empilement des feuillets alors celui-ci est appelé « turbostratique » (cas des minéraux interstratifiés illite/smectite). Ces différents empilements sont représentés sur la **Figure 1.2**.



**Figure 1.2** : Représentation des différents empilements des feuillets.

#### **1.2.4. Classification des argiles :**

En dehors de la communauté scientifique spécialisée dans le domaine des minéraux, les mots « argiles » et « minéraux argileux » sont communément employés pour désigner les mêmes matériaux : les argiles.

Cependant ces mots ne sont pas synonymes. La communauté scientifique a mis des centaines d'années à définir avec précision ces mots.

Aujourd'hui, la définition qui a été proposée en 1995 par Guggenheim et al. [7] qui décrit les mots « argiles » et « minéraux argileux », est toujours fiable :

- ❖ Le mot « argile » fait référence à un matériau naturel composé principalement de minéraux à grains fins, qui est généralement plastique après hydratation avec une quantité d'eau appropriée et qui durcit en séchant ou en chauffant.
- ❖ Le terme « minéraux argileux » fait référence aux minéraux phyllosilicatés qui possèdent la plasticité des argiles et leur dureté après séchage ou chauffage.

D'ailleurs, le dictionnaire Larousse définit le mot « argile » tel que : Roche sédimentaire, souvent meuble (glaise), qui, imbibée d'eau, peut former une pâte plus ou moins plastique pouvant être façonnée et durcissant à la cuisson.

Selon Structure [8] la quasi-totalité des minéraux sont répertoriés suivant leurs propriétés cristallographiques (i.e. composition chimique et structure cristalline). Cette classification répartit les minéraux en dix sections, qui sont ensuite divisées en sous-sections, puis en familles et enfin en groupes.

#### **1.2.5. Structure des argiles**

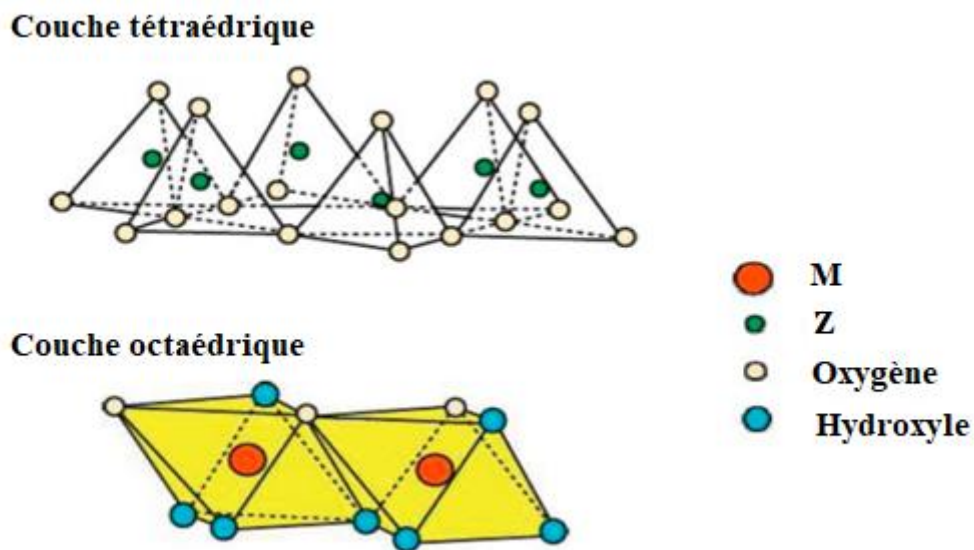
La cellule de base des minéraux argileux est appelée cristallite, elle est constituée d'un feuillet et d'un interfeuillet appelé aussi espace interfoliaire. Chaque feuille est lui-même formée de la superposition de deux ou plusieurs couches cristallisées. L'interfeuillet est constitué d'eau assurant une liaison électrochimique entre les feuilles. Il existe différents types de liaison interfeuillets, liées notamment à des phénomènes de substitutions isomorphiques à la surface des cristallites. La cristallite (ou unité structurale) est composée d'un feuillet et d'un interfeuillet. Si nous zoomons sur chacun des feuillets, nous nous apercevons qu'ils sont composés de plusieurs couches. Ces couches sont appelées « couche tétraédrique » et « couche octaédrique ».

##### **1.2.5.1. Structure tétraédrique**

Dans l'élément tétraédrique, l'ion central est la silice ( $S^{+4}$ ) qui est entouré par 4 ions d'oxygène ( $O^{-2}$ ) (**Figure 1.3.a**). Les tétraèdres sont liés ensemble par leurs bases en partageant un ion d'oxygène entre deux tétraèdres pour former une couche tétraédrique. Ces atomes d'oxygène partagés sont arrangés en réseau hexagonal qui forme la base de la couche. La formule générale de cet ensemble est  $n[(Si_2O_5)]^{-2}$ . La couche tétraédrique généralement a une épaisseur de 4.6 Å et une charge négative -1 [9].

### 1.2.5.2. Structure octaédrique

Dans l'élément octaédrique, l'ion central est soit un ion d'aluminium ( $Al^{+3}$ ), soit un ion de magnésium ( $Mg^{+3}$ ). Ces derniers sont entourés par six ions d'hydroxyde ( $OH^{-}$ ) (**figure 1.3.b**). Les unités octaédriques sont liées ensemble de telle sorte que chaque groupement fonctionnel ( $OH^{-}$ ) est partagé entre 3 unités octaédriques. Ces octaèdres sont reliés entre eux par des anions communs, et forment une couche plane. La formule générale de ce groupement est  $n[Al_2(OH)_6]$  ou  $n[Mg_3(OH)_6]$ . La couche tétraédrique généralement a une épaisseur de 5.05 Å et une charge positive +1.



**Figure 1.3 :** Représentation des tétraèdres et des octaèdres [10].

### 1.2.6. Agencement des couches

La nature des feuillets est issue de la combinaison des couches tétraédrique et octaédrique (qui détermine l'épaisseur du feuillet). Les sous-familles sont caractérisées par l'épaisseur du feuillet qui peut être d'environ 7, 10 ou 14 Å. En fonction de l'agencement de ces couches, on distingue ainsi 4 groupes [11].

#### 1.2.6.1. Minéraux argileux TO ou 1/1 (7 Å)

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T : O ou de type 1 :1. Dans ce sous-groupe d'argiles, on peut citer la famille des kaolinites (la kaolinite, la dickite et la nacrite) et l'halloysite [12].

L'équidistance caractéristique est environ 7.1 Å [13].

#### **1.2.6.2. Minéraux argileux TOT ou 2/1 (10 Å)**

Les minéraux argileux de type 2/1 sont composés d'une couche octaédrique prise en sandwich entre deux couches tétraédriques, l'équidistance caractéristique varie de 9.4 à 15 Å selon le contenu de l'interfeuillet. A ce type correspondent les groupes du talc, des smictites, des vermiculites et des micas [13].

#### **1.2.6.3. Minéraux argileux TOT-O ou 2/1/1 (14 Å)**

Les minéraux argileux de type 2/1/1 ont une structure complexe composée d'un feuillet de type TOT et d'une couche octaédrique. La couche octaédrique, occupant l'espace interfoliaire, est un hydroxyde de magnésium, tel que la brucite  $Mg(OH)_2$ , ou un hydroxyde d'aluminium, tel que la gibbsite  $Al(OH)_3$ . Ces minéraux argileux appartiennent notamment au grand groupe des chlorites dans ce type des minéraux l'épaisseur est d'environ 14 Å.

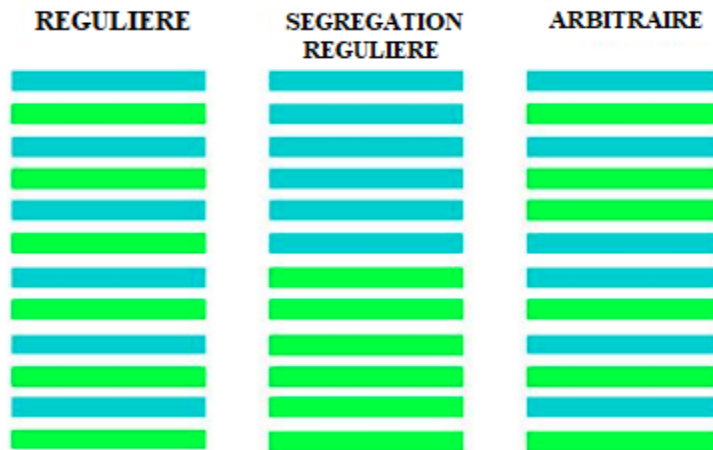
#### **1.2.6.4. Minéraux interstratifiés**

L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

Un minéral interstratifié régulier est formé de l'empilement régulier de feuillet de minéraux argileux élémentaires de nature différente, en proportion variées. Dans ce cas l'empilement des différents types de feuillet se fait selon des séquences répétitives (exemple : A-B-A-B-A-B).

Un interstratifié est considéré comme irrégulier si l'empilement des différents types de feuillets est aléatoire, c'est-à-dire si aucune séquence répétitive ne se dessine (**figure 1.4**)

## Type d'empilement des couche



**Figure 1.4** : Structure des minéraux interstratifiés

Le **tableau 1.1** résume les principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces [14].

Parmi l'ensemble d'argiles citées dans le (**Tableau 1.1**), les trois familles les plus importantes sont les kaolinites, les illites et les smectites.

**Tableau 1.1** : les principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces.

Groupe de minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure T = couche de Tétraèdres O = couche d'octaèdres
Kaolinite	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T:O T:O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches T:O:TT:O:T
Illite Vermicule Micas	Illite Vermicule Muscovite Biotite	
Chlorites	Chlorites	Minéraux à 3 couches T:O:T:O T:O:T:O



### **1.2.7. Propriété des minéraux argileux**

Les minéraux argileux se caractérisent par plusieurs propriétés physico-chimiques dont les principales sont :

1. Formes et surfaces spécifiques.
2. Capacités d'adsorption d'eau et de gonflement.
3. Colloïdalité
4. Capacité d'échanges cationiques.

Pour bien comprendre les propriétés des minéraux argileux, il est indispensable de citer d'abord quelque argile les plus utilisée, on s'intéresse particulièrement sur les propriétés et la caractéristique de la bentonite.

### **1.3. Les argiles les plus courants**

#### **1.3.1. La bentonite**

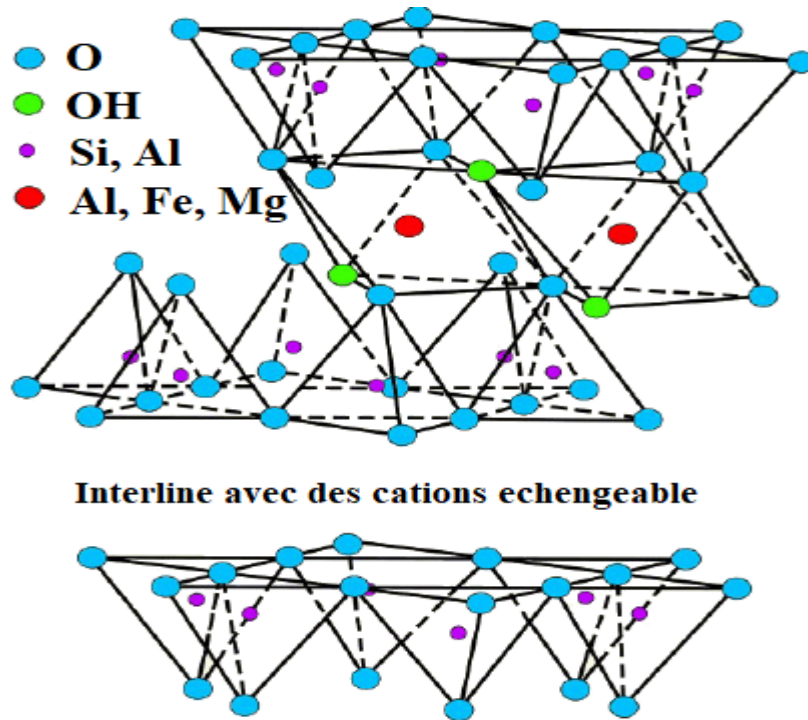
##### **1.3.1.1. Structure de la bentonite**

Tout en partageant une structure élémentaire commune, les différents types de bentonite sont très différents quant à leur composition chimique, ainsi qu'à l'état physique de leurs constituants, qui expliquent les différentes propriétés de la bentonite et déterminent ses diverses applications technologiques.

La montmorillonite est composée d'unités constituées de deux couches de silicium tétraédrique et d'une couche centrale d'aluminium octaédrique. Elles sont disposées de telle sorte que les atomes d'oxygène des sommets de chaque tétraèdre de silicium et un des plans d'hydroxyles de la couche octaédrique, se situent dans un même plan.

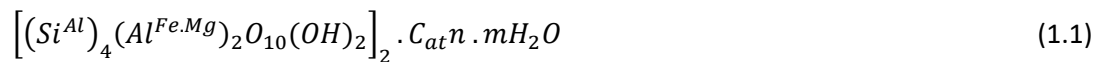
Les sommets des tétraèdres sont formés par quatre atomes d'oxygène reliés à l'atome de silicium central ainsi qu'aux atomes d'oxygène des octaèdres par liaisons covalentes. Les octaèdres ont par contre leurs sommets occupés par quatre atomes d'oxygène et de deux hydroxyles de la couche octaédrique placée directement en dessous des cavités hexagonales du réseau d'oxygène de la couche tétraédrique [14].

Le cristal anhydre présent une épaisseur de l'ordre de 9.6 Å. Sa structure dérive de la pyrophyllite. **(Figure 1.5).**



**Figure 1.5 :** Structure de la montmorillonite

Par conséquent, chaque plaquette peut être supposée avoir la formulation générale suivante :



Où le premier élément entre parenthèses fait référence à des constitutions isomorphes dans les couches tétraédriques, le deuxième élément fait référence à des constitutions isomorphes dans la couche octaédrique ; et les symboles  $C_{at}$  et  $mH_2O$  désignent respectivement les cations échangeables et l'eau d'interposition.

### 1.3.1.2. Les différents types de la bentonite

#### a. Bentonites naturelles

En fonction de la nature du cation échangeable présent, il existe à l'état naturel deux types de bentonites :

- ❖ **les bentonites sodiques**, où le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption.
- ❖ **les bentonites calciques**, où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques. Ces deux types de bentonites, éventuellement après un séchage à 80-90 °C, sont simplement broyés avant leur commercialisation.

## b. Bentonites activées

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des bentonites calciques, ces dernières sont le plus souvent activées par du carbonate de sodium puis séchées et broyées ; on obtient ainsi des bentonites calciques activées dont les propriétés sont égales ou supérieures à celles des bentonites sodiques.

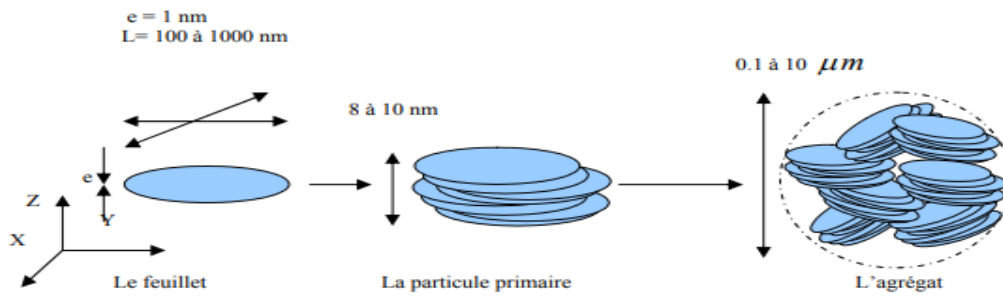
Les propriétés de ces bentonites ainsi activées ou permutées sont moins stables dans le temps (3 à 18 mois) et dépendent de l'activation et des taux de magnésium, calcium et sodium. Ces différents types de bentonites se présentent sous forme de poudre ou de granulés sphériques ou cylindriques. Elles ont des couleurs très variables allant du blanc pour les produits les plus purs au gris, beige ou vert pour les autres.

### 1.3.1.3. Domaine d'utilisation

La structure particulière de la bentonite et son exploitation peu onéreuse lui confèrent certaines propriétés. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, aussi par des propriétés rhéologique particulières (thixotropie) qui rendent son application très utile dans divers domaines. On peut citer son emploi comme terre décolorante dans l'industrie des matières grasses, en tant que liant dans le génie civil et comme catalyseur et échangeur d'ions dans l'industrie chimique et pétrolière. Aussi, elle est utilisée dans l'industrie du papier, textile et du cuir, comme sortant adéquat dans l'épuration des eaux résiduaires contaminées par les métaux lourds, et dans les produits cosmétiques. Dans le domaine de forage elle constitue un support colloïdal des boues à base d'eau et un allégeant dans les laitiers de ciment. Elle est utilisée sous forme d'argile pontée avec la formation des matrices inorgano-organo argileuses par procédé d'intercalation des différentes substances organiques parmi eux le monomère d'acide acrylique. [15]

### 1.3.1.4. La structure multi-échelle de la montmorillonite

Pour décrire la structure à différentes échelles et les propriétés spécifiques. Ceci est rendu possible par l'utilisation de techniques expérimentales telles que la Diffusion aux Petits Angles des Rayons X (**DPAX**), la Microscopie Electronique à Transmission (**MET**) et la Microscopie Electronique à Balayage (**MEB**). Différents auteurs ont mis en évidence trois niveaux d'organisation dans les systèmes argileux, particulièrement les montmorillonites, nous avons repris sur la **figure 1.6** la présentation des différents niveaux d'organisation. Nous présentons donc dans cette partie les trois différents objets caractéristiques de cette structure multi échelle des montmorillonites [16].



**Figure 1. 6** : Structure multi-échelle de la montmorillonite [16].

La charge négative des particules argileuses est compensée par l'adsorption de cations essentiellement le sodium et le calcium dans le cas des smectites. Ces contre-ions sont localisés sur les surfaces externes des particules ainsi qu'entre les feuillets unitaires. Ces cations peuvent être échangés par d'autres cations présents dans le système et on peut ainsi définir une capacité d'échange cationique pour un échantillon donné. Cette capacité d'échange cationique dépendant du pH de la solution. Elle est en général mesurée à pH neutre, ce qui permet une comparaison fiable des différentes données expérimentales, dans le cas des montmorillonites. La littérature rapporte des valeurs comprises entre 85 et 160 milliéquivalents pour 100 grammes d'argile [17].

#### 1.3.1.5. Caractéristique de la montmorillonite

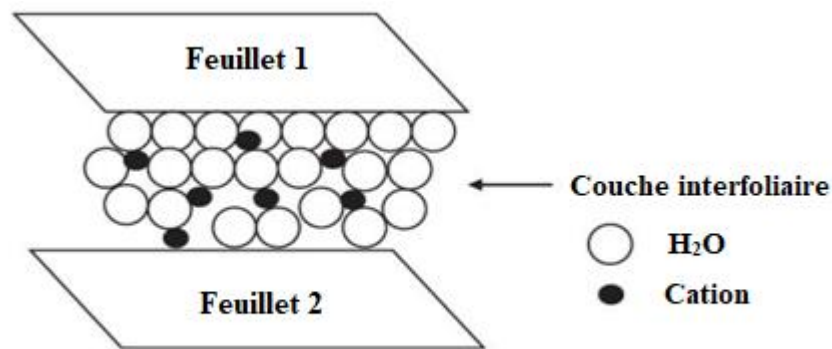
Les substitutions isomorphiques dans la partie cristalline de la montmorillonite sont à l'origine de la charge négative à la surface des feuillets. Cette charge négative, appelée charge permanente, permet à la montmorillonite d'échanger des cations (capacité d'échange cationique, (CEC) et d'adsorber des molécules d'eau (capacité de gonflement). La montmorillonite a plusieurs autres caractéristiques intéressantes qui peuvent être résumées par sa grande surface spécifique, son coût modéré et son état colloïdal.

##### a. Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique de la montmorillonite est sa force à échanger des cations par d'autres, présents dans une solution. Marshall en 1935 [18] a montré l'importance de la structure réticulaire de la montmorillonite dans sa capacité d'échanges. Dans les pyrophyllites, les unités réticulaires sont simplement empilées les unes sur les autres et il n'y a pas de possibilité d'échange. Par contre, lorsque ces unités sont séparées par des espaces plus ou moins larges contenant de l'eau et des cations échangeables, le phénomène devient possible (**figure 1.7**). La capacité d'adsorption de la surface de la montmorillonite dépend largement des dimensions des particules, des liaisons rompues et des défauts présents. Cette capacité augmente avec la diminution de la grandeur des particules. La capacité d'échange interne est plus intéressante parce qu'elle reflète le déficit de

charge dans la structure des feuillets et la capacité d'adsorption des argiles. La capacité d'échange est la somme du nombre d'ions absorbés entre les feuillets de la structure de l'argile et ceux adsorbés sur la surface externe [19].

Cette capacité se trouve typiquement dans un intervalle de 70 à 160 meq/100 g. Elle permet, étant donné la grande surface de la montmorillonite, de fixer très efficacement les cations des métaux lourds, des cations organiques et quelques hydrocarbures. [20]



**Figure1.7 :** Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le Cas de cations interfoliaires hydratés [20].

### b. Capacité de gonflement

L'une des propriétés la plus remarquable de la bentonite est sa faculté de se gonfler considérablement dans l'eau pour former des masses visqueuses et gélatineuses. Pour qu'une argile soit vraiment une bentonite au sens commercial du terme, elle doit gonfler au moins cinq fois l'équivalent de son volume au contact de l'eau. Il est admis que le gonflement des montmorillonites est principalement dû au fait que l'absorption de l'eau par la structure de la molécule s'effectue entre les feuillets qui s'écartent les uns des autres. L'adsorption de l'eau est une réaction exothermique qui implique la formation de liaisons d'hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements hydroxyles de la montmorillonite et l'hydratation des cations échangeables [21].



### Figure1.8 : Argile gonflante

Le gonflement de la montmorillonite est un processus réversible. Autrement dit, la montmorillonite peut être séchée et gonflée à nouveau autant de fois que l'on voudra sans que ses propriétés soient modifiées, pourvu que l'eau utilisée soit pure et que le séchage n'ait pas été fait à une température élevée [18, 20].

#### c. La surface spécifique

La fine taille des argiles leur confère une surface importante par rapport au volume des particules [22].

La surface relative augmente avec la diminution du diamètre. La surface des argiles est supérieure à celles de minéraux de même taille mais de forme différente. Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface interne et externe. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire [23].

Les montmorillonites possèdent : une surface spécifique très importante couplée à une très grande anisotropie. Ceci implique la modification chimique de la montmorillonite afin de changer son caractère hydrophile en caractère organophile. Cette modification est facilitée par l'aptitude au gonflement des montmorillonites [20].

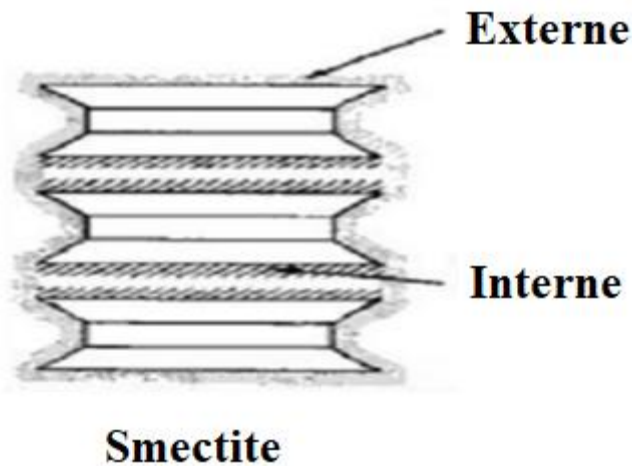


Figure1.9 : Surface externe et interne d'une particule argileuse (smectite).

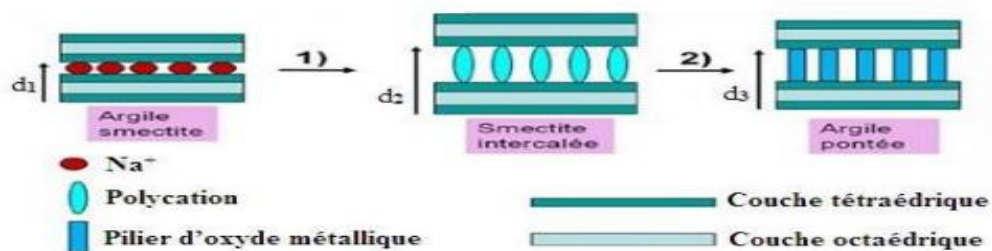
#### 1.3.2. Les argiles intercalées

##### 1.3.2.1. Intercalation

L'intercalation est une insertion d'espèces chimiques entre les feuillets des argiles, qui voit le plus souvent son espace interfoliaire augmenté. Ceci se traduit alors par le déplacement des distances  $d(001)$  observées par la diffraction des RX.

### 1.3.2.2. Les argiles pontées ou à piliers

Les argiles à piliers d'oxydes métalliques (traduit du terme anglais PillaredInterlayeredClays (P.I.L.C)) peuvent être obtenues par le procédé dit de pontage (pillaring en anglais). Ce procédé consiste à échanger en première étape les cations interfoliaires du minéral argileux avec des polycations de métal issus au préalable de l'hydrolyse de l'élément métallique et à calciner par la suite (étape 2) à une température élevée (300–500°C) pour transformer les polycations en piliers d'oxydes métalliques. La distance basale interlamellaire  $d_{001}$  de la smectite intercalée par des espèces de polycations métalliques ( $d_2$ ) augmente par rapport à celle caractéristique du minéral argileux de départ ( $d_1$ ). Cette distance connaît une légère diminution dans le matériau final d'argile à piliers d'oxydes métalliques ( $d_3$ ) suite à la déhydroxylation et la déshydratation mise en jeu au cours de la calcination. Le pontage confère au minéral argileux une stabilité thermique accrue et l'ouverture de ses espaces interfoliaires engendrant par conséquent une augmentation de sa surface spécifique et de son volume microporeux. Le développement de ce nouveau type de matériaux permet de plus de doter les minéraux argileux de nouvelles fonctionnalités susceptibles d'ouvrir des voies d'applications innovantes, originales et intéressantes [24].



**Figure 1.10** : Les étapes de technique de pontage des argiles,  $d_1 < d_2$ .

**Etape 1** : intercalation de l'oligomère cationique du métal,

**Etape 2** : calcination. [25]

On peut donc classer les argiles pontées en trois grandes catégories : les complexes organoargileux, les inorgano-argileux et les organo-inorgano-argileux.

#### a. Famille des complexes organo-argileux

C'est le cas des bentonites modifiées (intercalées) par des ions organiques, tels que les ions tétraalkylammonium, alkylimidazolium et tétraalkylphosphonium issus de liquides ioniques qui sont des sels organiques dont les températures de fusion sont inférieures à 100°C [26].

Les complexes organo-argileux possèdent un caractère hydrophobe et organophile et peuvent être utilisés dans la dépollution des eaux contaminées par certains micropolluants organiques tels que les pesticides, les colorants, les phénols. [27-28]

#### **b. Famille des complexes inorgano-argileux**

Les complexes inorgano-argileux sont des argiles à piliers d'oxydes métalliques qui possèdent des propriétés adsorptives et catalytiques exceptionnelles.

#### **c. Famille des complexes inorgano-organo-argileux**

Ce sont des argiles pontées mixtes, comme c'est le cas de la montmorillonite intercalée par des polycations d'aluminium et modifiées encore par Co-adsorption d'un métalkylammonium ou un autre tensioactif cationique. [27]

#### **d. Les argiles organophiles**

Les minéraux argileux de nature hydrophile peuvent être rendus organophiles en échangeant leurs cations interfoliaires avec des surfactants cationiques tels que des ammoniums, des phosphoniums. Ces surfactants (molécules tensioactives) possèdent une tête polaire hydrophile et une chaîne aliphatique apolaire. Lors de la réaction d'échange, la tête polaire du tensioactif remplace le cation et le surfactant se loge dans l'espace interfoliaire rendant ainsi l'argile organophile. La nature de la tête polaire est variable, elles incluent des cations ammoniums ou des cations phosphoniums. Ces argiles modifiées sont couramment appelées organosilicates. La présence de ces molécules tensioactives dans ces argiles augmente la distance inter-foliaire. Cette distance de la montmorillonite organophile dépend de la nature de la molécule tensioactive et augmente avec la taille de cette molécule. Cette modification permet l'obtention de matériau qui a la possibilité d'être utilisé dans différentes applications telles que l'adsorption de polluants organiques, le développement de nanocomposites polymères. Les sels d'alkylammoniums sont les plus utilisés pour la préparation des argiles organophiles [29].

### **1.4. Electrodeposition**

#### **1.4.1. Introduction**

La technique d'électrodeposition existe depuis très longtemps. Il s'agit d'un processus de revêtement d'une fine couche d'un métal sur un métal différent pour modifier ses propriétés de



surface, en donnant des électrons aux ions dans une solution. Cette technique de fabrication ascendante est polyvalente et peut être appliquée à un large éventail d'applications potentielles [30].

#### 1.4.2. Définition

L'électrodéposition, une version abrégée du dépôt électrolytique, est le processus conventionnel de revêtement d'une fine couche d'un métal sur un métal différent pour modifier ses propriétés de surface. Basé sur le principe de l'électrolyse, il s'agit d'un processus qui utilise un courant électrique pour réduire les cations d'un matériau souhaité à partir d'un électrolyte et déposer ces matériaux sous forme de film mince sur une surface de substrat conducteur. Ceci est fait pour obtenir la résistance électrique et à la corrosion souhaitée, réduire l'usure et la friction, améliorer la tolérance à la chaleur et pour la décoration. Par conséquent, les propriétés de surface d'un matériau peuvent être adaptées et de nouveaux matériaux pour une variété d'applications peuvent être explorés grâce à cette technique [30].

#### 1.4.3. Principe de l'électrodéposition

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les différentes propriétés désirées. L'électrodéposition est une réaction d'oxydoréduction qui est déclenchée par une source de courant. Le bain d'électrolyse contient le sel métallique approprié, le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt et l'électrolyte dans lequel il baigne les ions métalliques.

$M^{n+}$  de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode où l'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction :



La réduction de l'ion  $M^{n+}$  et l'oxydation de l'atome métallique  $A_M$  se produisent simultanément. L'équation susmentionnée est associée un potentiel d'équilibre qui suit la loi de Nernst, à savoir :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{a_{ox}}{a_{red}}\right) \quad (1.3)$$

Où :

$E_0$ : Le potentiel standard du couple ox/red (V),

$R$ : La constante des gaz parfaits ( $8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ),

$T$ : La température à laquelle s'effectue la réaction (K),

$n$ : Le nombre d'électrons mis en jeu,

$F$ : la constante de Faraday (96485,338 C / mole d'électrons),

$a_{red}$ : L'activité du réactif ou du produit ( $a = \gamma \cdot \text{concentration} [\text{mol.l}^{-1}]$ ), où  $\gamma$  n'est que très rarement égal à 1.

On confond cependant très souvent activité et concentration)

Lorsque l'on soumet l'électrode métallique à un potentiel  $E_I$  différent du potentiel  $E_{eq}$ , on favorise la réaction soit dans le sens 1 de la réduction, soit dans le sens 2 de l'oxydation. En particulier, lorsque le potentiel appliqué est inférieur à  $E_{eq}$ , il y a réduction de l'ion métallique en solution et dépôt du métal sur l'électrode.

La différence de potentiel entre le potentiel de l'électrode et le potentiel d'équilibre est appelée la surtension. Elle s'exprime de la manière suivante :

Où

$$\eta = E_I - E_{eq} \quad (1.4)$$

$E_I$ : Le potentiel appliqué (V),  $I$ : le courant d'électrolyse, considéré négatif par convention dans le cas d'une réduction (A). Expérimentalement, nous mesurons une surtension d'électrode ( $\eta_{exp}$ ) qui diffère de  $\eta$  par terme  $IR_S$  qui représente le terme de chute ohmique (La résistance de solution est propre à l'électrolyte et aux positions relatives des électrodes (travail- référence) selon l'équation :

$$\eta_{exp} = \eta + IR_S \quad (1.5)$$

Lorsqu'on dépose un élément d'une masse molaire  $M$  par électrolyse à partir de ses ions ou à partir des espèces dans lesquelles cet élément est au nombre d'oxydation  $n$ , la valeur de la masse déposée pendant le temps  $t$  peut être calculée avec l'expression de Faraday :

$$m = M \cdot I \cdot \frac{t}{n \cdot F} \quad (1.6)$$

Où  $I$  est l'intensité du courant de l'électrolyse utilisée pour déposer le métal ;  $F$  est le faraday.

La vitesse de déposition peut être déduite de l'expression précédente ; ainsi si on appelle  $\varepsilon$  l'épaisseur de métal déposée pendant un temps  $t$ , la vitesse aura la forme :  $\varepsilon = v / t$ .

La masse  $m$  peut être en fonction de la masse volumique  $\rho$  du métal et de la surface  $S$  du dépôt :

$$m = \rho \cdot S \cdot \varepsilon \quad (1.7)$$

$$m = M \cdot I \cdot \frac{t}{n \cdot F} = M \cdot i \cdot S \cdot \frac{t}{n \cdot F} \quad (1.8)$$

De (1.7) et (1.8), on déduit

$$v = \frac{\varepsilon}{t} = \frac{M \cdot i}{n \cdot F \cdot \rho} \quad (1.9)$$

où  $i$  est la densité du courant [31].

#### **1.4.4. Mécanisme d'électrodéposition**

##### **1.4.4.1. Transfert de masse**

Le transport de masse vers l'électrode joue un rôle essentiel dans le processus de dépôt puisque le réactif présent à l'interface métal/électrolyte est continuellement consommé par la réaction de réduction de l'espèce métallique. Ce transport de matière s'effectue par migration, convection et diffusion [32].

###### **a. La migration**

On appelle migration le déplacement des espèces sous l'effet du champ électrique. Au sein de la solution électrolytique la migration assure le passage du courant électrique pendant l'électrolyse c'est pour cela qu'il est important d'avoir en solution des espèces de grande conductibilité électrique si on veut augmenter ce courant [33].

###### **b. La diffusion**

Les ions se meuvent également en raison du gradient de concentration entre l'interface électrode-électrolyte et le sein de la solution. Ce gradient résulte de la consommation de l'espèce ionique métallique, dite espèce électro active à la cathode [34].

###### **c. La convection**

Elle provient du mouvement hydrodynamique du fluide engendré par une agitation mécanique, thermique [35].

##### **1.4.4.2. Transfert de charge**

Le transfert de charge est un mécanisme relativement complexe. Les ions se situant dans la double couche (zone très proche de l'électrode) subissent des interactions de type Van Der Waals

(longue portée) conduisant à une physisorption ou bien des interactions de plus courte portée menant à une chimisorption. Ces ions, solvatés, situés proches de l'interface électrode-électrolyte sont alors adsorbés [35].

Le transfert de charge dans le cas d'un dépôt métallique réalisé par voie électrochimique se produit de la manière suivante : Le métal se dépose sur la cathode selon la réaction simplifiée :



$M^{n+}$  : Ion métallique.

$A_M$  : Atome métallique.

$n_c$  : Charge de l'ion métallique.

$e^-$  : Électron.

La figure ci-dessus récapitule les différents types de transfert au cours d'une électrolyse.

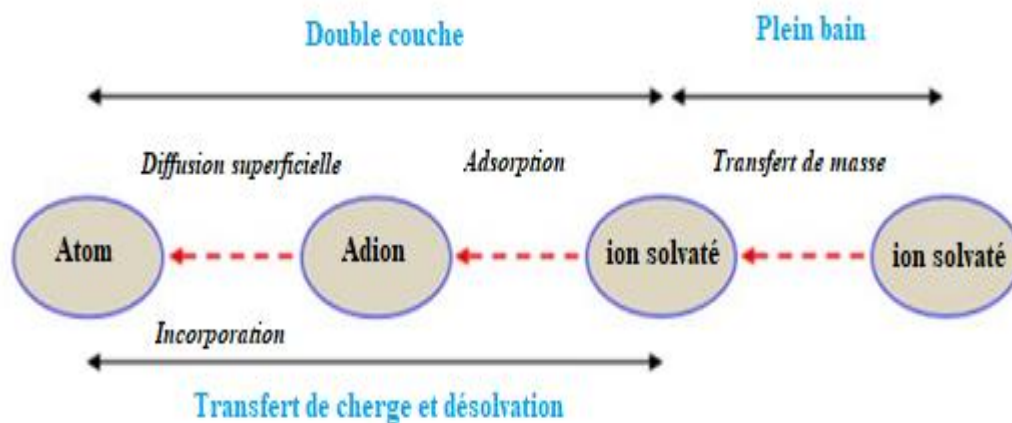
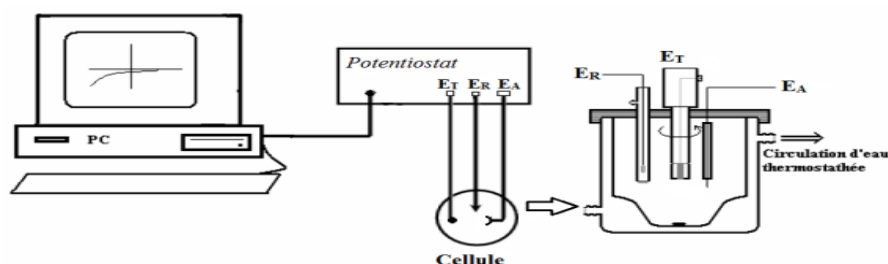


Figure 1.11 : Transfert de masse et de charge au cours d'une électrolyse.

#### 1.4.5. Montage et appareillage électrochimique :

Les expériences électrochimiques sont réalisées sur un appareil POTENSIOSTAT/VMP3-AUTOLTALAB par un ordinateur qui enregistre les données expérimentales. La cellule et les électrodes sont reliées directement au POTENSIOSTAT/ GALVANOSTAT VMP3-AUTOItalab. La cellule est en verre d'une capacité de 50 ml à trois électrodes (Figure 1.12) qu'on va définir dans la partie expérimentale. Le montage du potentiostat est représenté sur la Figure.



**Figure 1.12** : Dispositif expérimental (la cellule et le potentiostat)

## 1.5. Les polymères conducteurs

### 1.5.1. Définition des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs (PC) désignent des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges (électrons ou trous). Leur particularité est de posséder une structure  $\pi$ -conjuguée permettant la délocalisation des électrons le long du squelette macromoléculaire [37].

Un système  $\pi$ -conjugué se traduit par une alternance de simples et doubles liaisons, ce qui a pour conséquence importante d'induire une rigidité significative de la chaîne et de rendre par la même les matériaux à base de polymère  $\pi$ -conjugué insolubles et infusibles. Cette caractéristique a limité l'intégration de ces polymères dans les avancées technologiques.

Néanmoins, les recherches de ces dernières années ont permis d'améliorer la solubilité, les possibilités de mise en œuvre, la structure et les propriétés de transport électronique [38].

### 1.5.2. Les Types des polymères conducteurs :

Suivant la nature de conductivité, il existe deux types de polymères conducteurs :

- ❖ l'un ayant une conductivité électronique, due à un déplacement d'électrons dans une partie plus ou moins étendue de la substance
- ❖ l'autre possédant une conductivité ionique, due à une migration des ions.

Dans l'un et l'autre cas, le type de conduction dépend des porteurs majoritaires (électrons, ions positifs ou négatifs). Pour les polymères classiques isolants, la conductivité est très faible, de l'ordre de  $10^3$  à  $10^5$  S/m, alors que pour les polymères conducteurs, elle peut atteindre de valeurs de l'ordre de  $10^{10}$  S/m, c'est-à-dire deux à trois ordres de grandeurs au-dessous de celle des métaux [39].

#### 1.5.2.1. Polymères conducteurs ioniques

Un polymère ionique (ou ionopolymère) est un polymère qui porte des groupes ioniques ou ionisables [40].

#### 1.5.2.2. Polymères conducteurs électroniques

En raison du déplacement d'électrons dans une partie plus ou moins étendue de la substance, il existe deux types de polymères conducteurs :

**a. Les Polymères conducteurs composite ou extrinsèques (PCE)**

Ils sont constitués d'une matrice constituée d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice constituée soit de particules métalliques finement divisées, soit de polymères conducteurs intrinsèques, soit de noir de carbone, afin d'augmenter la conductivité électrique. On obtient alors un polymère dit « chargé », la conduction étant assurée par la percolation des particules introduites. Les valeurs de conductivité limitées par la préservation des propriétés mécaniques du polymère sont de l'ordre de 10 S/m [41].

Ce type de composites trouve des applications dans les encres conductrices pour circuits imprimés, dans les protections anticorrosion.

**b. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)**

Les polymères conducteurs intrinsèques ou encore polymères conducteurs électroniques sont constitués généralement d'une succession de simples et de doubles liaisons conjuguées dans la structure chimique, carbonée du polymère organique. Une double liaison étant constituées d'une liaison forte sigma ( $\sigma$ ) et d'une liaison dite faible pi ( $\pi$ ) facilement polarisables et très sensibles à l'environnement physico-chimique du milieu.

Ces structures peuvent être, soit chimiquement ou électrochimiquement oxydées ou réduites, pour devenir conductrices de l'électricité.

Parmi les polymères conducteurs intrinsèques on retrouve le polyacétylène (PA), le polypyrrole (PPy), le polythiophène (PT), le polyphénylènevinylène (PPV), le polyparaphénylène (PPP), la polyaniline (PANI) et leurs dérivés.

Ces polymères conducteurs sont à considérer non pas comme des concurrents des métaux ou des semi-conducteurs classiques, mais comme des matériaux présentant des avantages dans de nouvelles applications par exemple :

- ❖ Faible densité
- ❖ Grandes surfaces de films.
- ❖ Plasticité ou élasticité.
- ❖ Inertie aux agents chimiques (pour certains polymères).
- ❖ Coefficient d'absorption de la lumière élevé.
- ❖ Conductivité thermique importante

### c. Classification des polymères conducteurs intrinsèques :

On peut classer les polymères conducteurs conjugués en différentes familles (**Tableau 1.2**): les systèmes polyéniques, les systèmes aromatiques, les systèmes hétérocycliques aromatiques, les systèmes mixtes (ex. aromatiquesvinylnéniques) ...etc.

Les systèmes  $\pi$ -conjugués ne sont pas restreints à des structures linéaires, mais peuvent également être des molécules en étoile ou en réseaux tridimensionnels [42-43].

Certains polymères conducteurs, dont la chaîne principale contient des hétéroatomes ne peuvent pas être considérés comme  $\pi$ -conjugués au sens strict.

## 1.6. Polyaniline

### 1.6.1. Généralités

Dans ce mémoire, nous intéresserons à un polymère conducteur intrinsèque particulier qui est la polyaniline. La polyaniline (PANI) est l'un des polymères conducteurs intrinsèques les plus intéressants vue sa stabilité environnementale, sa facilité de préparation et ses intéressantes propriétés électriques, optiques et électrochimique.

Depuis 1985, et les travaux de MacDiarmid et ses collaborateurs, la PANI est apparue comme un matériau prometteur grâce à ses propriétés spécifiques [44]. En effet, elle présente une conductivité électrique intéressante, avec une grande facilité de synthèse.

### 1.6.2. La structure de la polyaniline

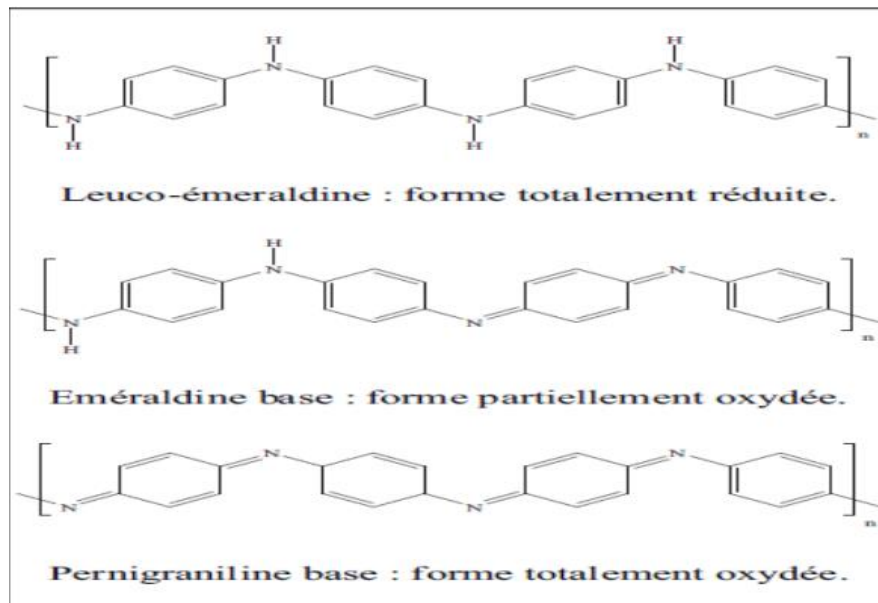
La polyaniline est constituée d'une succession de cycles aromatiques de type benzéniques pontés par un hétéroatome d'azote.

Sa préparation est réalisée par différentes méthodes avec succès. Ces méthodes diffèrent par leur efficacité et leur facilité.

Les différentes formes de la PANI dépendent de son état d'oxydation. Les 3 formes principales sont :

- ❖ la leucoéméraldine base : forme totalement réduite (solide blanc qui s'oxyde à l'air)
- ❖ l'éméraldine base : forme semi-oxydée (solide vert qui est stable dans les conditions ambiantes).
- ❖ la pernigraniline base : forme totalement oxydée (solide rouge).

La forme émeraude base qui est une forme partiellement oxydée, présente la forme la plus stable de la PANI vue qu'elle est composée d'autant de groupements benzènes que de groupements quinone d'imines.



**Figure 1.13** : Structures chimiques des différentes formes de polyaniline [45].

### 1.6.3. Synthèse de la polyaniline

Il existe deux méthodes principales pour la synthèse de la PANI. En premier lieu, l'oxydation directe de l'aniline par le biais d'oxydant chimique. En deuxième lieu, l'électrooxydation à l'aide d'une électrode. La méthode de synthèse influe énormément sur les propriétés des polymères conducteurs, notamment, sur le contrôle de la conductivité.

#### 1.6.3.1. Synthèse chimique

La polymérisation de l'aniline dans un milieu aqueux, en utilisant des agents oxydants comme : persulfate d'ammonium, iodure de potassium, peroxyde d'hydrogène, dichromate de potassium ... etc. [44], permet d'obtenir la PANI sous la forme d'une poudre verte. L'avantage de cette méthode réside dans la possibilité de produire de grosses quantités de PANI avec un rendement élevé. La réaction se déroule principalement dans des milieux acides.

La synthèse typique consiste à dissoudre 0,1 M d'aniline dans une solution 1 M d'acide protonique notamment HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, etc. La solution des oxydants (0.1 M) avec ou sans acide protonique est rajoutée doucement avec agitation durant 20-30 min. Après 10-15 minutes, la solution devient verte. Un précipité (vert/bleu) formé après 6h. L'agitation se poursuit pendant 24h, enfin un précipité vert noir est récupéré puis séché.

#### 1.6.3.2. Synthèse électrochimique :



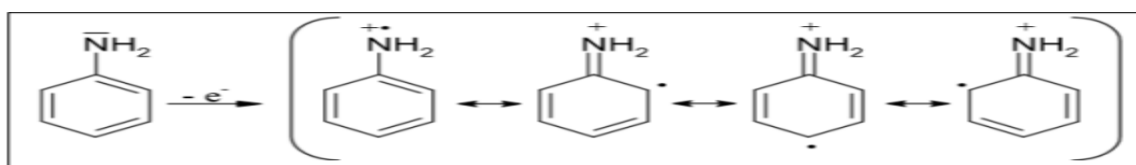
La synthèse électrochimique est effectuée dans des solvants aqueux ou organiques, en utilisant des montages à trois électrodes : une électrode de travail (ET) qui sert oxyder le polymère, une électrode de référence (Réf) pour contrôler le potentiel de l'électrode de travail et une contre-électrode (CE) qui permet le passage du courant.

La polymérisation de l'aniline est faite dans une cellule électrochimique constituée de trois électrodes et d'une solution acide et aqueuse de l'aniline. Généralement on utilise une électrode de travail inerte de platine pour l'oxydation anodique de l'aniline cette dernière est réalisée à courant ou intensité contrôlée, à température ambiante. Pourtant, d'autres électrodes comme le fer, le cuivre, zinc etc. ont été

#### 1.6.4. Mécanisme de polymérisation de polyaniline

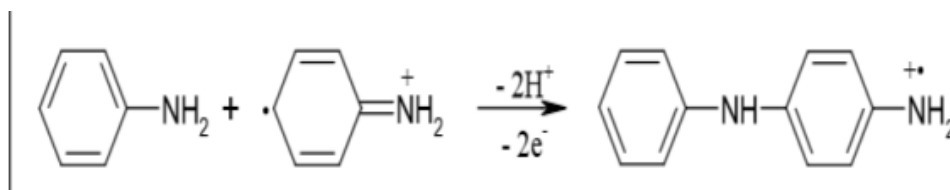
Les mécanismes des polymérisations chimique et électrochimique de l'aniline étudiés par différents auteurs. [47-48] sont très proches. La polymérisation se fait par étapes, c'est une polycondensation.

- ❖ La première étape de la polymérisation est l'oxydation du monomère en un cation radical stabilisé par résonance (**Figure. 1.14.**)



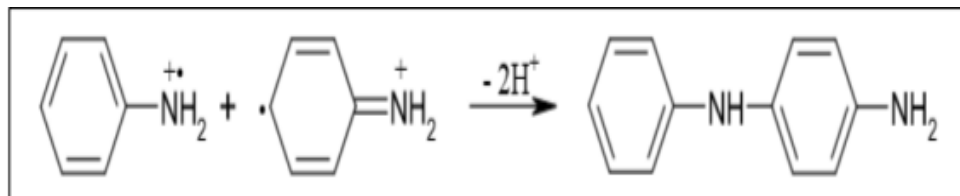
**Figure 1.14 :** Formation du cation radical de l'aniline.

- ❖ Pour la seconde étape, deux mécanismes sont proposés :
- ❖ Soit le couplage d'un cation-radical avec une molécule de monomère, l'aniline (**Figure. 1.15.**)



**Figure 1.15 :** Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline

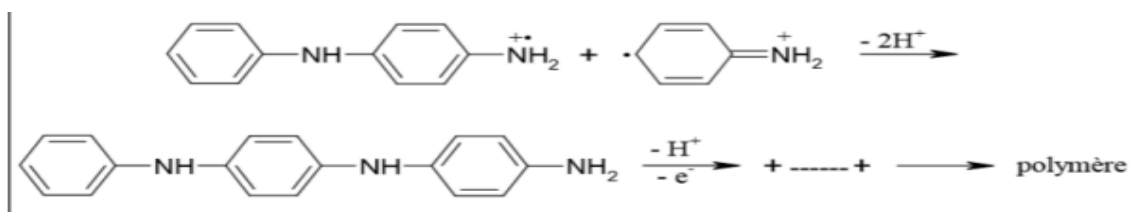
- ❖ Soit le couplage de deux cations-radicaux dans deux formes de résonance (**Figure 1.16**)



**Figure 1.16** : Couplage de deux cations-radicaux.

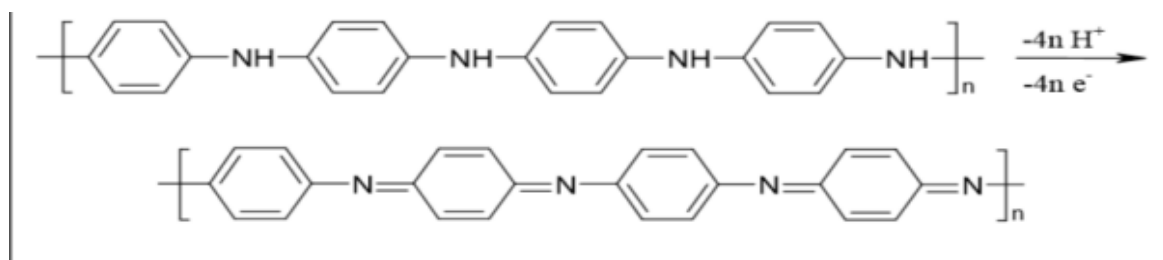
Le deuxième mécanisme est plus largement accepté par la communauté scientifique.

- ❖ L'étape suivante correspond à la propagation de la chaîne, le dimère est oxydé pour former un cation-radical et peut se coupler soit avec le monomère oxydé (cation radical) (**Figure 1.17**), soit avec le dimère oxydé (dimère radical cation).



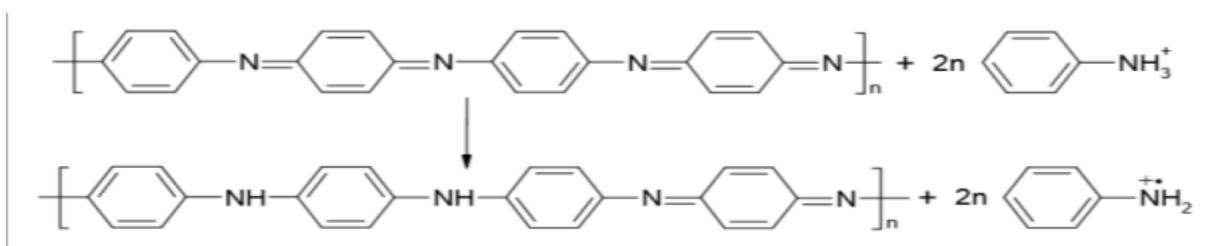
**Figure 1.17** : Propagation de la chaîne polymère de polyaniline.

D'après la **Figure 1.17**, la polyaniline obtenue est dans sa forme totalement réduite (leucoéméraldine). Mais en réalité, pendant la propagation, elle s'oxyde et arrive sous la forme de la pernigraniline (forme totalement oxydée) (**Figure. 1.18**).



**Figure 1.18** : Oxydation de la forme leucoéméraldine en pernigraniline

- ❖ Dans l'étape suivante, le polymère totalement oxydé est réduit à son état semi-oxydé (éméraldine) par réaction avec le monomère (**Figure. 1.19**).



**Figure 1.19** : Transformation de l'état totalement oxydé à l'état semi-oxydé.

### 1.6.5. Applications de la polyaniline

La polyaniline se révèle particulièrement intéressante en raison de ses possibilités de polymérisation chimique ou électrochimique à partir de réactifs peu coûteux, d'un dopage et d'une mise en œuvre aisés combinés avec une forte conductivité électronique et enfin d'une bonne stabilité à l'environnement et en cours de fonctionnement.

Son utilisation, seule ou en mélanges permet d'atteindre une large gamme de conductivité allant de  $10^{-12}$  à  $10^3 \text{ S.cm}^{-1}$ . Aussi, l'existence de trois degrés d'oxydation et d'un dopage facile à contrôler permet d'envisager l'utilisation de la PANI dans de multiples applications [49-50].

**Tableau 1.2** : Les différents domaines d'application de PANI [51]

Propriétés spécifiques	Applications
Conducteur électrique	Peintures, encres, adhésifs conducteurs.
	Textile antistatique.
	Matériaux de décharge électrostatique.
Conductivité électrique ou changement de couleur après exposition à des liquides ou vapeurs acide, basique ou neutre	Capteur de gaz : $\text{NH}_3$ , $\text{CO}_2$ , $\text{NO}_2$ , $\text{CO}$ , $\text{Cl}_2$ , $\text{O}_3$
	Capteur de gaz toxique, de composés organiques volatils
	Capteur chimique, humidité, pétrole
Valeurs de capacité très Elevées	Condensateur.
	Dispositifs de stockage d'énergie.

### 1.7. Nanocomposites

#### 1.7.1. Définition

Nanocomposite, le mot est excessivement utilisé en ce moment, presque galvaudé, et pourtant ces matériaux ne datent pas d'hier.

Un matériau est dit composite lorsqu'il est constitué d'au moins deux phases et qu'il combine les avantages en termes de propriétés de chacun de ses constituants pris indépendamment tout en minimisant leurs inconvénients. [52-53].

Cette définition très générale permet de regrouper des matériaux aussi différents que le bois, les os, les mélanges non miscibles de polymères. Les composites sont constitués de plusieurs phases chimiquement dissemblables et séparés par une interface clairement définie.

Un nanocomposite sera défini comme un composite dont l'une des phases aura au moins une dimension de l'ordre du nanomètre. La notion de nanocomposite est complétée par Sanchez [52]. qui définit les matériaux hybrides de la façon suivante : "Nous appellerons matériaux hybrides tout système organominéral ou biominéral dans lequel l'une au moins des composantes, organique ou inorganique, se situe dans un domaine de taille compris entre le dixième de nanomètre et la dizaine de nanomètres.

### **1.7.2. Classification des nanocomposites :**

Il existe de nombreuses définitions du terme nanocomposite. Une caractéristique reste cependant commune : la taille nanométrique du ou des renfort(s) dans la matrice.

#### **1.7.2.1. Classification suivant la nature de la matrice :**

On peut appliquer la classification classique des composites suivant la nature de la matrice, dans l'ordre croissant de la température d'utilisation [55].

##### **a. Composites à matrice organique :**

Elles se subdivisent en deux groupes :

Les matrices thermoplastiques et les matrices thermodurcissables; Ce type est aussi appelés composites à matrice polymère.

Les matrices thermoplastiques englobes (Polyamide PA, Polyéthylène PE, Polypropylène PP, Polystyrène PS, Polycarbonate PC, etc. . . .) ils sont sûrement les plus développés du fait de l'importance commerciale de ces derniers et de la maîtrise (coût et savoir-faire), de nombreux processus de fabrication ne peuvent être utilisés que dans un domaine de températures ne dépassant pas 200 à 300°C [58].

Il existe des matériaux comme le PEEK (Poly éther éther cétone) (dit thermoplastiques) qui peuvent être utilisés à  $T > 300^{\circ}\text{C}$  de par sa haute température de fusion. Contrairement aux matrices thermoplastiques, les matrices thermodurcissables (ou résines thermodurcissables) ne peuvent être mises en forme qu'une fois. En effet, après polymérisation en présence d'un catalyseur, ces résines conduisent à un réseau très réticulé qui ne peut être détruit que par un apport important de chaleur. Ainsi, les matrices thermodurcissables possèdent des propriétés mécaniques et thermiques plus élevées que les matrices thermoplastiques. Les principales résines thermodurcissables sont :

Les résines polyesters insaturées, les résines de condensation et les résines époxydes.

**b. Composites à matrice métallique :**

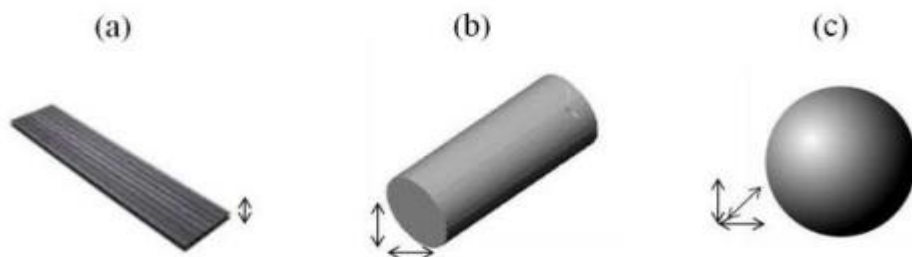
Dans certains procédés de fabrication s'inspirent de la métallurgie des poudres. Les particules de seconde phase peuvent être des oxydes, borures, carbures, nitrures. Les composites à matrice métallique encore appelés MMCs (metal matrix composites) sont développés grâce à la facilité et à la maîtrise des procédés de fabrication ainsi qu'à leur faible coût. Ils peuvent être utilisés jusqu'à 600°C [55].

**c. Composites à matrice céramique :**

Ils sont utilisés pour des applications à plus haute température jusqu'à 1000°C, comme des oxydes, carbures ou nitrures. L'utilisation des céramiques est limitée notamment par leur ténacité à rupture, leur résistance à la fatigue et aux chocs thermiques. Pour résoudre ces problèmes, l'incorporation d'une seconde phase ductile dans la matrice céramique est une solution [55].

**1.7.2.2. Classification suivant la forme de nanocharge :**

En général, il est couramment admis que le classement des nanocomposites se fait selon le facteur de forme de la charge incorporée (rapport entre la longueur et l'épaisseur ou le diamètre). Dans la définition admise des nanocomposites les renforts doivent avoir au moins une de leurs dimensions morphologiques inférieure à 100 nm et peuvent être classés en fonction de leur géométrie (**figure 1.20**). On trouve alors trois classifications qui sont possibles [56].



**Figure 1.20** : Classification des nanocomposites selon la géométrie du renfort [55].

- a. Nanocharges à une dimension nanométrique (feuillets)
- b. Nanocharges à deux dimensions nanométriques (nanofibres)
- c. Nanocharges à trois dimensions nanométriques (nanoparticules)

**1.7.3. Propriétés des nanocomposites :**

**1.7.3.1. Propriétés thermiques :**

Les principales améliorations recherchées par l'incorporation de charges inorganiques, telles que les argiles ou les oxydes, a des polymères sont la stabilité thermique et la tenue au feu.

La stabilité thermique est généralement évaluée par analyse thermo gravimétrique (ATG) sous atmosphères inerte ou oxydante. De manière générale, la température de dégradation des polymères est augmentée après l'incorporation de silicates lamellaires exfoliée, ce qui valorise ces polymères et permet leur utilisation a de plus hautes température. [58-59]

#### **1.7.3.2. Propriétés barrière :**

L'incorporation de charges inorganiques aux polymères est apparue prometteuse en matière de propriétés barrières aux gaz et aux fluides.

Les premières études montrant l'intérêt de réaliser des nanocomposites afin d'augmenter les propriétés barrières ont été réalisées par yanoet et al [60-61].

L'introduction de quelque pourcent en poids de nanocharges lamellaires dans une matrice polyamide a diminué fortement la perméabilité à l'oxygène, a l'hydrogène et la vapeur d'eau.

#### **1.7.4. Les applications des nanocomposites :**

Même si les nanocomposites sont très présent au niveau de la recherche, peu sont viables commercialement. Cependant, certaines applications accélèrent la transition notamment dans l'automobile, le conditionnement (packaging) ou la tenue au feu. La plupart de ces applications concernent les matériaux à matrice polymère car les procédés de fabrication sont largement maitrisés et à faible cout [62].

Ils sont aussi très utilisés dans le domaine de l'électricité et de l'électronique (composantes électriques et cartes de circuits imprimés).

#### **1.7.5. Les types des nanocomposites**

Trois types de nanocomposite peuvent être obtenus avec des argiles dans une matrice polymère dépendant de la nature des constituants utilisés, y compris la matrice, les cations inorganiques et l'argile :

##### **1.7.6.1. Microcomposite**

Le polymère n'est pas intercalé entre les couches de silice. Les phases sont séparées et on retrouve les propriétés des microcomposites.

##### **1.7.6.2. Nanocomposite intercalé**

Une(ou parfois plusieurs) chaîne polymère est intercalée entre les couches de silice. Le résultat est une structure relativement ordonnée avec une alternance de couches polymères et inorganique.

### **1.7.6.3. Nanocomposite exfolié**

Ce sont des structures délaminées où les couches de silice sont complètement et uniformément réparties dans la matrice polymère, La délamination a pour effet de maximiser les interactions polymère /argile augmentant considérablement la surface de contact et créant les propriétés spécifiques.

La structure des nanocomposites peut être déterminée par différentes méthodes d'analyse telles que la diffraction des rayons X, qui permet d'identifier la nature des structures intercalées, la microscopie électronique à transmission, qui est utilisée pour les structures exfoliées, dont les domaines sont trop réduits et dispersés pour être détectés par les rayons X, la RMN peut être également utilisée pour caractériser quantitativement la dispersion d'argile dans la matrice polymère [63].

## **1.8. Conclusion**

Dans ce chapitre nous nous sommes focalisés sur l'histoire de l'argile, sa formation, sa structure afin d'en retirer ses propriétés. Ce dernier recueille les différentes formes d'argiles, leurs indications et leurs utilisations possibles.

Les chapitres suivants sont consacrés à l'étude expérimentale et l'élaboration de l'argile, ou nous allons présenter en première lieu les points importants de la synthèse de polymère et de nanocomposite ainsi que la préparation et la modification de l'argile utilisé dans notre étude. Ensuite Les résultats des essais effectués sur les échantillons traités sont présentés et discutés dans le chapitre trois.





## **CHAPITRE 2**

### **MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES**

## 2.1. Introduction

L'objectif principal de ce chapitre est de présenter les techniques d'analyse ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés dans cette étude. Nous décrivons en premier lieu l'ensemble des collaborateurs réactifs rencontrés lors des différentes étapes de ce travail, ainsi que leur origine. Ensuite, nous présentons les méthodes de purification d'argile, de modification, de intercalation et de synthèse de polymères conducteurs que nous avons utilisées, ainsi que le protocole de création de matériaux hybrides. Finalement, les techniques de caractérisation qui permettent d'analyser l'état physico-chimique des argiles modifiées et des polymères semi-conducteurs synthétisés seront présentées.

## 2.2. Les réactifs utilisés

### ❖ Aniline

Un liquide d'aspect huileux, d'odeur désagréable, et facilement inflammable, l'aniline est un composé organique aromatique de formule chimique  $C_6H_7N$ . L'aniline est connue également sous les noms de aminobenzène; phénylamine ou benzèneamine. Il peut s'oxyder lentement au contact de l'air, pour former une résine de couleur brun-rouge [64].

### ❖ L'eau distillée :

Un système de distillation de type « ElgaLab Water Purelab Ultra » est utilisé pour la préparation de l'eau distille [64].

### ❖ Cetyltriméthylammoniumbromide (CTAB) :

Nommé aussi Cetrimoniumbromide, HexadecyltriméthylammoniumBromide etc..., le CTAB est un solide blanc cristallin fourni par Sigma Aldrich, de formule brute ( $C_{19}H_{42}BrN$ ), 98% en poids dont la masse molaire  $M = 364,45$  g/mole. Le surfactant d'ammonium quaternaire « CTAB » a une structure formée d'une partie organophile nommée « queue » et une tête hydrophile (**Figure 2.1**), cela lui permet de se former des micelles et micelles inversées selon l'environnement (le CTAB forme des micelles dans les solutions aqueuses à  $\sim 303$  K). Dans cette étude, ce type d'agent de surface a été utilisé dans la modification chimique de l'argile afin de rendre cette dernière organophile [64].

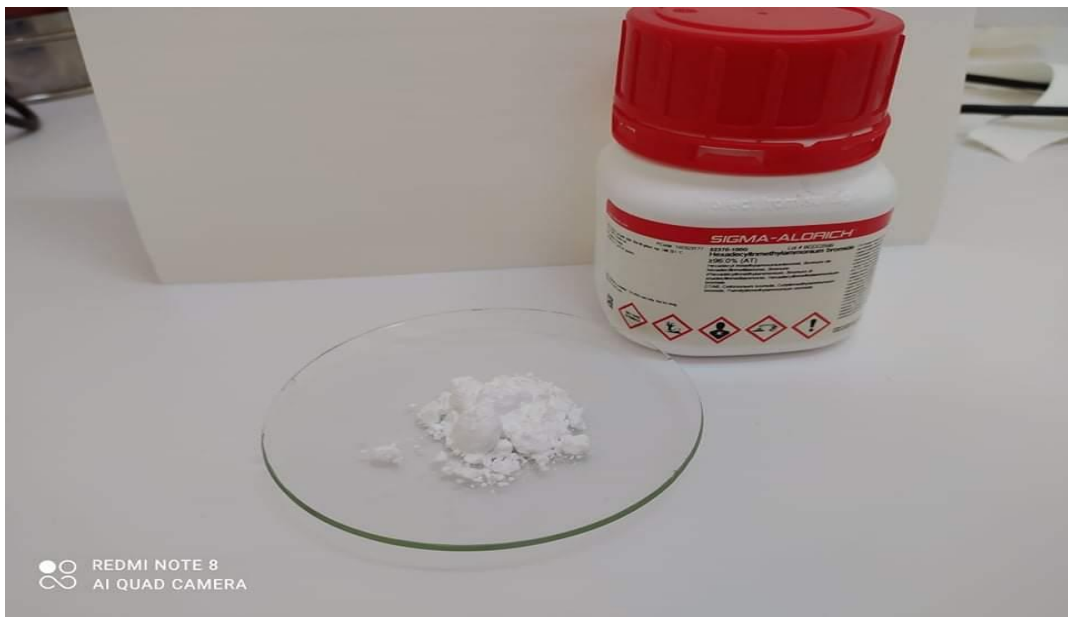
### ❖ Le Chlorure de sodium (Na Cl).

### ❖ Chlorure d'aluminium.

### ❖ Nitrate ferrique.

### 2.2.1. Les produit utilise pour les teste solubilité

- ❖ N-Méthyl-2-pyrrolidone (NMP) : a: (99%),M : 99,13 g/mol .
- ❖ Diméthylformamide (DMF) : a : (99%) .
- ❖ L' Acide nitrique : a :(98%), M : 63,01g/mol .
- ❖ Chlorure de sodium: a :(99%),M :58,44g/mol.
- ❖ L'acide Sulfirique, a : (99%), M : 98,079 g/mol .
- ❖ Cloreur d'hydrogene :a : (99%)36,46g/mol .
- ❖ Acétone : a: (99%) ,M :58,08g/mol .
- ❖ Toluène : a :(99%), M :92,14 g/mol .
- ❖ Méthanol :(99%) , M : 32,04g/mol .
- ❖ Ethanole : a : (99%), M: 46,07g/mol .



**Figure 2.1** : Structure et photo de CTAB.

### 2.3. Purification de l'argile

#### 2.3.1. Traitement préliminaire de la bentonite :

La bentonite brute utilisée dans tout au long de notre travail provient du même lot extrait du gisement de Roussel (Maghnia-Algérie), comme nous avons déjà décrit dans le chapitre précédent. Les principales caractéristiques de cette bentonite sont regroupées dans le **Tableau 2.1**.

**Tableau 2.1** : Composition chimique de la bentonite brute utilisée [65]

Composition	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mg O	Ca O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	As	PAF
% (en poids)	69.4	14.7	1.2	1.1	0.3	0.5	0.8	0.2	0.05	11

Afin d'éliminer les phases cristallines indésirables (quartz, calcite, feldspath ... etc.) et de transformer cette argile en sodium homoionique, une purification avec un traitement au sodium effectué selon la procédure suivante :

1. Disperser 500 g de bentonite brute dans 5 litres d'eau distillée et agiter pendant 8 heures jusqu'à homogénéisation complète de la suspension.



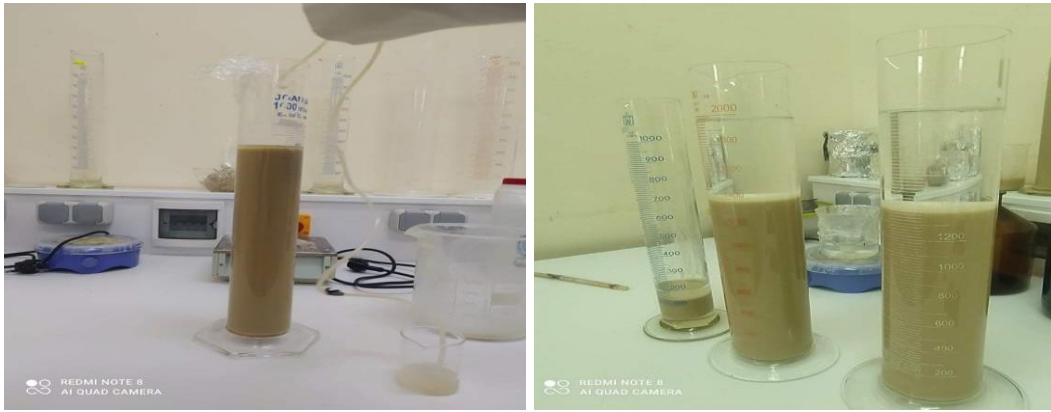
(a)



(b)

**Figure 2.2** : L'argile brute (a) ; montage d'agitation (b).

2. Après avoir prolongé la décantation pendant environ 8 heures, remplacer l'eau surnageante par la même quantité de solution saline (1N) cette opération est répétée 5 fois sous agitation pendant 4 heures pour assurer une homogénéisation sodique complète de la première bentonite. Après cette étape, on lave plusieurs fois de suite à l'eau distillée dans le seul but d'éliminer les ions chlorure en excès encore présents dans la suspension d'argile Dans ce cycle de fonctionnement, chaque lavage est effectué après 4 heures d'agitation suivies de 24 heures de décantation.



**Figure 2.3 :** Elimination de surnageante.

3. La suspension de montmorillonite ainsi obtenue est versée dans plusieurs tubes à essai 2L pour effectuer une séparation granulométrique par voie humide. Un échantillon avec une fraction inférieure à  $2\ \mu\text{m}$  a été prélevé à une profondeur de  $10\ \text{cm}$  de la surface libre après 8 heures de repos avec une pipette "Robinson-cone". 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. Cela vous permet de récupérer la véritable fraction de montmorillonite.



**Figure 2.4 :** la Centrifugation

4. Le sel restant est éliminé grâce à la dialyse. Elle consiste à immerger une poche perméable en acétate de cellulose contenant la fraction montmorillonite déjà centrifugée dans un béccher rempli d'eau distillée. L'eau trempée est changée toutes les 24 heures jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent soit négatif.



**Figure 2.5** : la dialyse de l'argile

5. La montmorillonite obtenue après dialyse est séchée modérément à l'étuve à 40°C pendant 3 jours. Il est symbolisé par Mont Na dans la suite de notre travail.



**Figure 2.6** : le séchage de l'argile purifiée.

## 2.4. Intercalation de la montmorillonite

### 2.4.1. Préparation des solutions intercalantes

Dans cette partie de nos expérimentations, nous avons synthétisé deux solutions pontantes à base de fer (Fe), d'aluminium (Al) symbolisées respectivement par PCBF, PCBA.

#### 2.4.1.1. Solutions pontantes à base de Fer, d'aluminium

Les solutions pontantes PCBF et PCBA sont préparées en titrant respectivement des solutions de nitrate ferrique 0,43 M ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Prolabo) ou de chlorure d'aluminium (0,5 M  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) par des solutions d'hydroxyde de sodium (NaOH), de concentrations égales à 0.75 et 0.22 M, respectivement.

Les titrages sont effectués avec des débits discontinus respectivement égaux à 0.6 et 1.5 ml.mn<sup>-1</sup> Durant les processus de polymérisation, l'homogénéisation de chaque solution intercalante est réalisée à l'aide d'un agitateur rapide et puissant muni d'une tige en verre afin d'éviter les sur-alcalinités locales des solutions. Celles-ci pourraient, en effet, déclencher la formation des précipités des hydroxydes de fer Fe(OH)<sub>3</sub> ou d'aluminium Al(OH)<sub>3</sub>.

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] f = 0.2 mole. L<sup>-1</sup> et [Al] f = 0.1 mole. L<sup>-1</sup>.
- ❖ Temps de vieillissement : PCBF (10 jours) ; PCBA (2 jours)

Tout au long de cette étude, plusieurs termes et expressions telles que montmorillonites modifiées, intercalées, pontées, insérées ou expansées désigneront toujours des montmorillonites mixtes en contact avec les solutions pontantes et sont appelées complexes inorgano-montmorillonites en poudre (CIMP) que nous symboliserons quelquefois aussi par CIMP-Fe, CIMP-Al.

Les notations "Fe<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub> , Al<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub> désigneront à chaque fois les polycations fournis respectivement par les solutions pontantes "PCBF, PCBA ". Toutes ces solutions seront gardées à l'obscurité durant leurs maturations respectivement de 10 jours ou 48 H. Les polymères hydroxy-aluminiques de formule chimique [Al<sub>13</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>24</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>]<sup>7+</sup> fournis par la solution PCBA seront désignés quelque fois par la notation Al<sub>13</sub> [66].



**Figure 2.7** : intercalation de l'argile au fer.



**Figure 2.8 :** intercalation de l'argile à l'Al

#### 2.4.1.2. Modification de l'argile par le CTAB

Pour l'élaboration de l'argile modifiée on passe par plusieurs étapes, premièrement on prépare une solution de (2 g) de CTAB dans 200 ml d'eau distillée sous une agitation magnétique pendant 24 h, une suspension de CTAB était donc obtenue. Cette dernière a été ajoutée à 10 g de Mt-Na+ « préparée précédemment », le mélange a été laissé sous agitation magnétique pendant 72 h à la température de la salle, après cette opération, le produit obtenu a été filtré, lavé avec de l'eau distillé puis séché dans l'étuve.



**Figure 2.9 :** Modification de la montmorillonite par le CTAB.

### 2.5. Synthèse chimique :

#### 2.5.1. Mode opératoire de polymères conducteurs

Pour l'élaboration des polymères conducteurs, les étapes suivantes ont été utilisées [64] :

Pour cela on a préparé deux solutions (A) et (B). Premièrement, on prépare la solution (A) de 0.022 M d'aniline dans 100 ml d'acide chlorhydrique 1M, le mélange est mis sous agitation pendant 1h dans un ballon de 250 ml à une température ambiante. Ensuite, 100 ml d'une solution (B) d'agent



oxydant  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  avec un rapport équimolaire à la solution monomère était ajouté goutte à goutte à la solution (A) en utilisant une ampoule à brome.



**Figure 2.10** : les différentes étapes de synthèse et de filtration de polymère.

La réaction de polymérisation commencée, le mélange (solutions A et B) maintenu sous agitation magnétique pendant 24 h à froid avec une température bien déterminée ( $273 \sim 278 \text{ K}$ ) pour favoriser la formation de polymère et défavoriser les réactions secondaires (formation des dimères et trimères).

On peut noter que dans le cas de copolymère, Le produit obtenu à une couleur noire verdâtre était filtré à l'aide d'un entonnoir verre fritté, lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée afin d'éliminer les mono mères non réagis ainsi que d'autres substances résiduelles, ensuite il a été séché dans une étuve sous vide.

### **2.5.2. Mode opératoire de polymères conducteurs 2<sup>ème</sup> méthode**

Afin d'obtenir le polymère désiré plusieurs étapes ont été suivies. Pour cela on a préparé deux solutions (A) et (B). Premièrement, on prépare la solution (A) de 0.022 M d'aniline dans 50 ml d'acide sulfurique 0,5 M, le mélange mis sous agitation pendant 1h dans un ballon de 250 ml à une température ambiante. Ensuite, 100 ml d'une solution (B) d'agent oxydant  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  avec un rapport équimolaire à la solution monomère était ajouté goutte à goutte à la solution (A) en utilisant une ampoule à brome. La réaction de polymérisation commence, le mélange (solutions A et B)

maintenu sous agitation magnétique pendant une nuit à une température ambiante. Le produit obtenu à une couleur noire verdâtre était filtré à l'aide d'un entonnoir verre fritté, on lave plusieurs fois avec de l'eau distillée afin d'éliminer les mono mères non réagis ainsi que d'autres substances résiduelles. Ensuite il est séché dans une étuve sous vide est mis à labri d'humidité pour passer à une série d'analyses et de caractérisations.

### 2.5.3. Mode opératoire de nanocomposites

Pour l'élaboration des nanocomposites, les étapes suivantes ont été utilisées [64]:

1. pour un bon gonflement de l'argile, on ajoute 0.5 g de Mont Na<sup>+</sup> CTAB a 100 ml de l'eau distillée, le mélange a été agité pendant 1h à la température de la salle.
2. On ajoute 0.022 M d'aniline . L'ensemble a été laissé sous agitation magnétique pendant 6h jusqu'à ce que les monomères soient entièrement insérés dans l'espace intermoléculaire de la montmorillonite organomodifiée.
3. par la suite, la polymérisation in-situ a été initiée lorsque 100 ml d'agent oxydant persulfate d'ammonium ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> – 0.022M) était ajouté goutte a goutte, on laisse le mélange réactionnel sous agitation magnétique pendant 24 h à une température bien défini (273~278 k). Le précipité obtenu a été filtré et lavé plusieurs fois avec de l'eau distille pour éliminer les substances indésirables, ensuite il a été séché dans une étuve sous vide pendant 24 h à 323 K puis mis à labri d'humidité pour passer à une série de caractérisations physicochimiques.



**Figure 2.11** : le procédé de synthèse et de filtration de nanocomposite.

#### 2.5.4. Test de solubilité

La capacité d'une substance d'être soluble dans un solvant dépend de plusieurs paramètres physicochimiques et surtout la polarité de solvant et la température du milieu. Nous avons testé la solubilité des polymères et des nanocomposites par la d

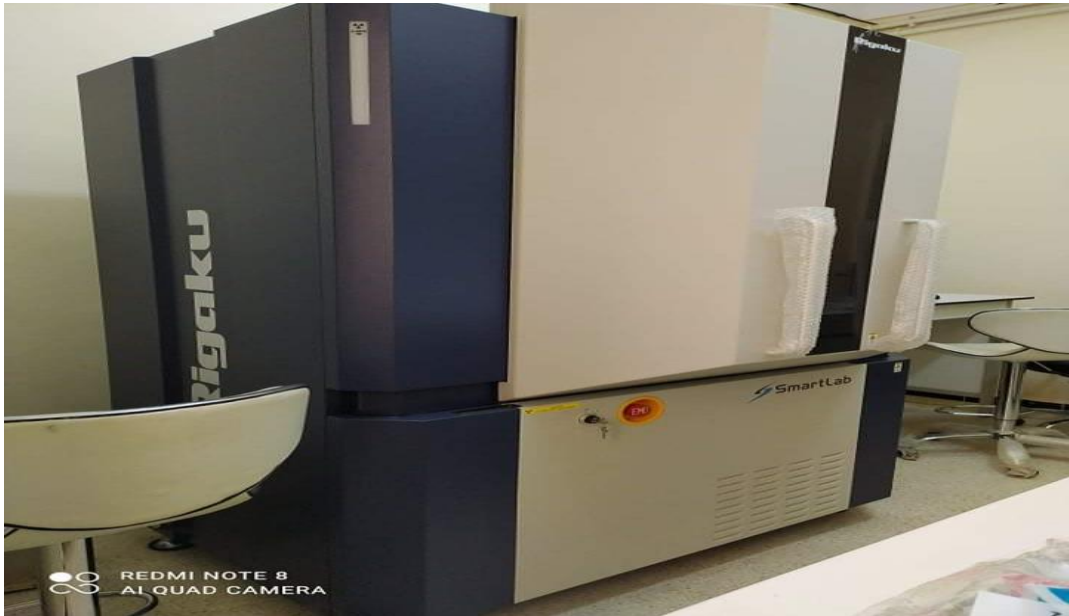


**Figure 2.12** : appareil d'analyse MEB.

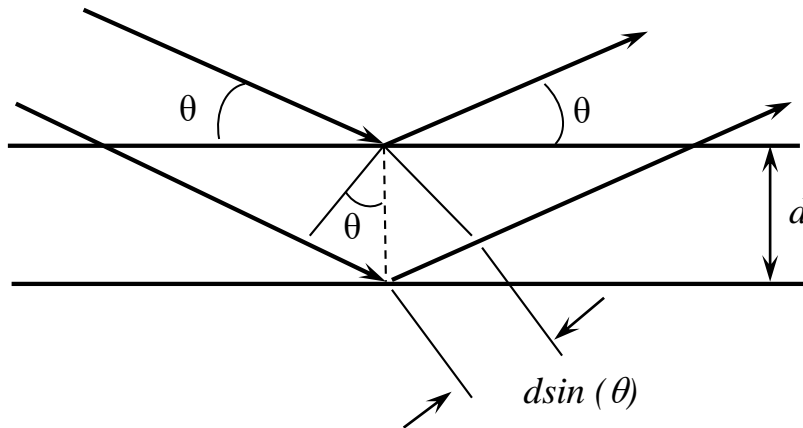
#### 2.5.5. La diffraction des rayons X (DRX)

La Diffractométrie des Rayons X (DRX) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X sur la matière [67].

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau des atomes. Ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence. Ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques Å), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important ou très faible de photons X. Ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X. Ce phénomène a été découvert par Max Von Laue (prix Nobel en 1914), et longuement étudié par Sir William Henry Bragg et son fils Sir William Laurence Bragg (prix Nobel commun en 1915).



**Figure 2.13 :** appareil utilise pour la DRX.



**Figure 2.14 :** Schéma illustrant la loi de Bragg

Les directions suivant lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction » (**figure 2.13**), peuvent être déterminées très simplement par la formule suivant, dite loi de Bragg :

$$2d_{001} \sin \theta = n_r \lambda \quad (2.1)$$

Avec  $d$  la distance inter-réticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques,  $\theta$  l'angle d'incidence des Rayons X,  $n_r$  l'ordre de réflexion (nombre entier) et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X.

La DRX nous permet d'évaluer l'écartement des feuillets d'argile, avant et après le traitement organophile ainsi que lorsque cette argile est incorporée dans une matrice polymère. En effet, la position de la réflexion (001) permet, par application de la loi de Bragg, de déterminer la périodicité  $d_{001}$  qui est la somme de l'épaisseur du feuillet et celle de l'espace interfoliaire. Connaissant

l'épaisseur d'un feuillet (1nm), il est aisé d'évaluer l'écartement d'un groupement de feuillets. Cette relation peut donc être utilisée pour calculer respectivement la distance interfoliaire, dans le cas de structures intercalées régulières, se manifestant par des pics de diffraction étroits et bien définis. Lorsque la structure est exfoliée, les diffractogrammes ne font plus apparaître de pics de diffraction. Dans le cas le plus fréquent ou coexistent une structure exfoliée et une structure intercalée, des pics très larges et émoussés sont observés mais sont plus délicats à exploiter [68].

### 2.5.6. La spectroscopie infrarouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule [69-70].

Lorsqu'une radiation infrarouge traverse une molécule, on constate pour certaines longueurs d'onde une absorption sélective et la lumière correspondant aux fréquences de vibrations caractéristiques des différentes liaisons chimiques. Le spectre d'absorption infrarouge d'un composé est donc constitué d'un certain nombre de bandes dont l'identification fournit des renseignements précis sur la structure de ce produit [71].

On observe principalement des bandes en rapport avec deux modes de vibrations :

- ❖ vibration d'élongation (onde valence) : oscillation de deux atomes liés dans l'axe de leur liaison, produisant une variation périodique de leur distance.
- ❖ vibration de déformation : oscillation de deux atomes liés à un troisième, produisant une variation périodique de l'angle de deux liaisons.

Les spectres FTIR de polyaniline et polyaniline argent a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre PERKIN-ELMER de type spectrum 1000) dont un domaine allant de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure 2.15** : Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier FTIR- Perkin-Elmer 1000

### 2.5.6.1. Principe de la spectroscopie infrarouge

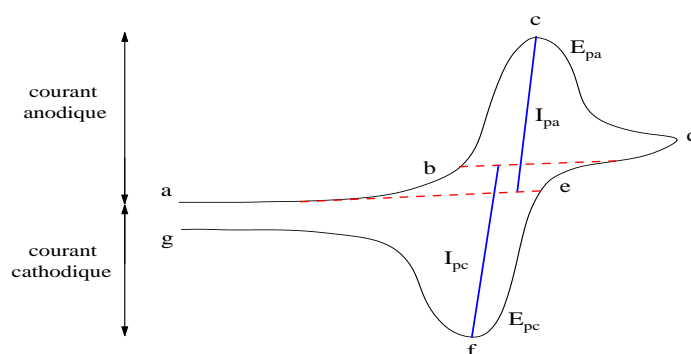
En spectrophotométrie infrarouge on soumet un échantillon du composé à étudier à une radiation (on effectue en fait un balayage de fréquence) comprise entre  $400\text{ cm}^{-1}$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$ . La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques, l'absorption d'énergie permet à un électron d'une liaison chimique de passer d'un état fondamental à un état excité. Cet état excité ne dure qu'une fraction de seconde. Le retour à l'état fondamental libère l'énergie absorbée sous forme de chaleur. Le rayonnement émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle. Lors de cette interaction il y a émission de radiations à des longueurs d'onde différentes de celle de la radiation incidente.

### 2.5.7. Le voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique (CV) est une technique électrochimique qui mesure le courant qui se développe dans une cellule électrochimique qui contient trois électrodes (électrode de travail, de référence et le contre électrode) où des conditions opératoires comme de potentiel électrique, la vitesse et la plage de balayage sont bien étudiés [72].

#### 2.5.7.1. Principe de l'analyse

La voltampérométrie cyclique peut être utilisée pour étudier des informations qualitatives sur les processus électrochimiques dans diverses conditions, telles que la présence d'intermédiaires dans les réactions d'oxydoréduction, la réversibilité d'une réaction. Un voltamogramme cyclique est obtenu en mesurant le potentiel de courant à l'électrode de travail pendant les balayages de potentiel. La **Figure 2.7** montre un voltamogramme cyclique résultant d'une réaction d'oxydation et de réduction d'un seul électron. Considérez la réaction réversible suivante :



**Figure 2.16** : Voltamogramme générale d'un cycle d'oxydo-réduction.

Le processus d'oxydation se déroule de (a) le potentiel initial à (d) le potentiel de commutation. Dans cette région, le potentiel est analysé positivement pour provoquer une oxydation. Le courant résultant est appelé courant anodique ( $I_{pa}$ ). Le potentiel de crête correspondant se produit en (c), et est appelé le potentiel de crête anodique ( $E_{pa}$ ). L' $E_{pa}$  est atteinte lorsque tout le substrat à la surface de l'électrode a été oxydé. Une fois le potentiel de commutation atteint (d), le potentiel passe négativement de (d) à (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 est atteint lorsque tout le substrat à la surface de l'électrode préalablement oxydée a été réduits.

Le courant cathodique diminue et le système à retourner à son potentiel de départ afin de termine le cycle [72].

### **2.5.7.2. Appareil d'analyse**

Des expériences de voltampérométrie cyclique ont été réalisées pour tester l'électroactivité des échantillons. L'analyse électrochimique est réalisée en utilisant un système classique à trois électrodes. la contre électrode est une feuille de platine et l'électrode de référence Ag/AgCl et un électrode de travail est la plaque de ITO conducteur respectivement. . Pour une étude comparative entre les nanocomposite et polymères et l'argile intercalée ces derniers ont été préparés dans l'acétone (la solubilité de l'aniline a été provoquée à l'aide d'un bain ultrasonique). Après évaporation du solvant à température de la salle, l'électrode de travail a été ajoutée dans la cellule électrochimique. L'électrolyte utilisé était du  $HClO_4$  (1 M) et tous les voltamogrammes ont été effectués dans une plage de  $-0,1$  à  $1$  V, avec une vitesse de balayage de  $50$  mV /s.

### **2.5.8. Chronoampérométrie et Chronopotentiometrie**

Avec les deux paramètres fondamentaux E et I, la variation continue du potentiel d'électrode au cours d'une expérience CV rend l'interprétation des réponses  $I = f(t)$  plus complexe. Pour simplifier et rendre l'analyse beaucoup plus efficace, il est recommandé de fixer l'une de ces deux grandeurs ; à savoir le potentiel E, ou l'intensité du courant I. Cela conduit à deux nouvelles techniques ; chronoampérométrie et chronopotentiométrie [73].

#### **2.5.8.1. Chronoampérométrie I(t)**

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique utilisée pour étudier la cinétique des réactions chimiques, des processus de diffusion et d'adsorption. Dans cette technique, une étape de potentiel est appliquée à l'électrode et le courant résultant en fonction du temps est observé.

L'expérience de chronoampérométrie d'électrochimie physique prend en charge les expériences d'étape de potentiel simple et double.

### 2.5.8.2. Chronopotentiométrie E(t)

La chronopotentiométrie est utilisée pour étudier le mécanisme et la cinétique des réactions chimiques. Dans cette technique, l'instrument fonctionne en mode galvanostatique pour contrôler le courant et mesurer la tension, ou cette dernière étant enregistrée en fonction du temps. Le courant appliqué peut consister en une étape simple ou double. Il est généralement effectué dans une solution calme (non agitée).

La technique de chronopotentiométrie peut également être utilisée comme technique galvanostatique à usage général pour des applications telles que le placage ou la mesure des courbes de charge/décharge de la batterie.

### 2.5.9. Montage et appareillage électrochimique

#### 2.5.9.1. Electrodes

Comme nous avons décrit précédemment, les trois électrodes utilisées pendant ce travail sont les suivants :

- a. **Electrode de travail** : est un ITO.
- b. **Electrode auxiliaire (contre électrode)**
- c. **Electrode de référence** : est un fil de platine.

#### 2.5.9.2. Les Electrolytes utilisés

La composition du bain d'électrolyse joue un rôle prépondérant dans l'élaboration électrochimique des films à base de l'argile. A l'heure actuelle, plusieurs type de bains sont utilisés pour l'électrodéposition de nanocomposite et de l'argile intercalé au fer, à partir d'un bain acide (sulfaté, chloruré,...) ; ou d'un bain basique( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ; pour améliorer les propriétés des de l'argile et aussi chercher un bon dépôt sur les plaques TIO.

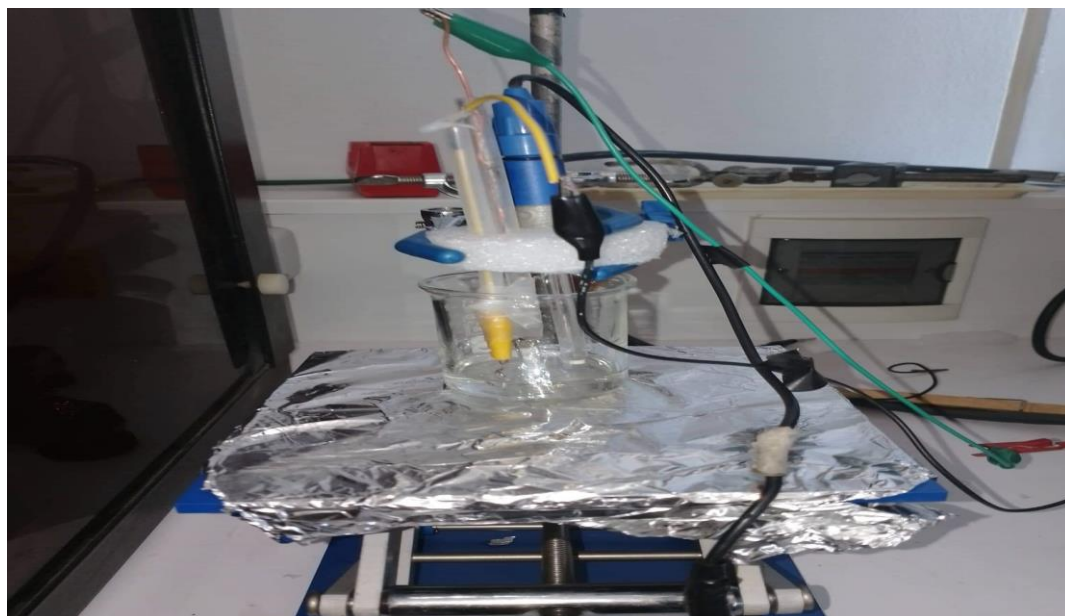
**Le tableau 2.2** regroupe tous les compositions des bains utilisés dans notre travail.

**Tableau 2.2** : Les compositions des bains utilisés

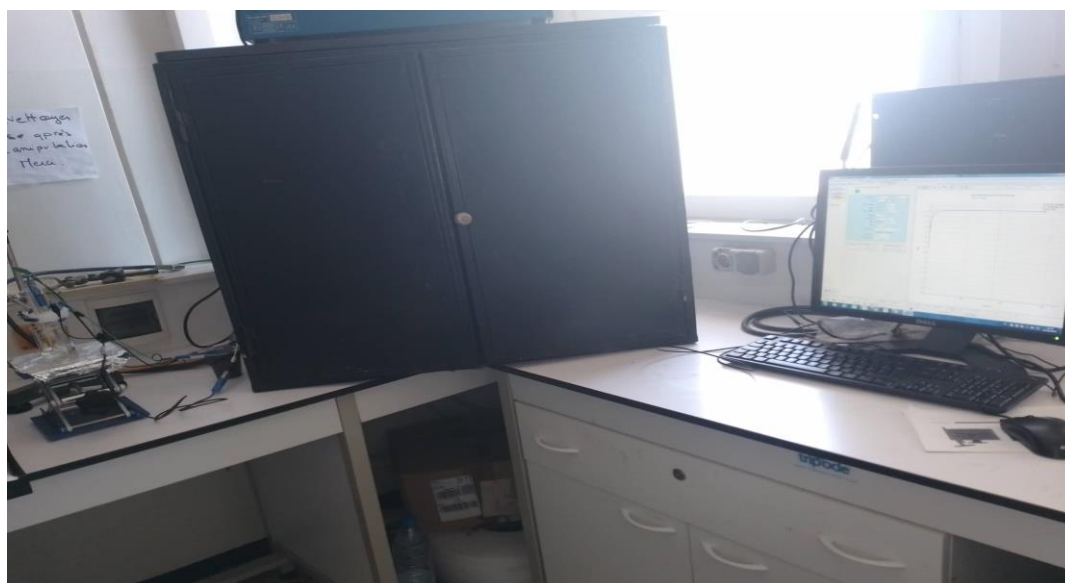
Electrolyte	Composition	Concentration
Electrolyte 1	H Cl + nanocomposite 0.03g	1M
Electrolyte 2	$\text{H}_2\text{SO}_4$ + nanocomposite 0.01g	1M



Electrolyte 3	$\text{NH}_3^+$ nanocomposite 0.02g	1M
Electrolyte 4	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ + Polyaniline	1M
Electrolyte 5	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ + l'argile intercale ou fer	1M



**Figure 2.17** : La cellule électrochimique.



**Figure 2.18** : Potensioestat.

### 2.5.9.3. Les plaques d'ITO

Le substrat utilisé dans notre cas est une plaque de verre d'ITO conducteur (oxyde d'indium étain, pour l'anglais indium tin oxide) qui était émergé dans l'électrolyte en parallèle avec l'électrode de référence et l'électrode auxiliaire. La **Figure 2.19** représente la plaque avant et après le dépôt.



**Figure 2.19** : La surface de dépôt.

### 2.5.9.4. Préparation de la surface de dépôt

Pour obtenir une bonne reproductibilité des expériences, la face n'est pas recouverte du substrat. Pour cet effet, nous suivons les étapes de préparation suivantes :

- 1- Nettoyage de la plaque à l'aide d'eau distillée.
- 2- Rinçage à l'eau distillée.
- 3- Dégraissage de la plaque à l'aide de l'acétone pendant 15 min avec une température de 40°C.
- 4- Elimination des traces de l'acétone à l'aide de l'éthanol à une température de 30°C.
- 5- Rinçage abondant à l'eau distillée.
- 6- Séchage de la carte ITO.

## 2.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les points importants de la synthèse de polymère et de nanocomposite ainsi que la préparation et la modification de l'argile utilisée dans notre étude. Ensuite, nous avons montré les différentes techniques de caractérisation utilisées ou nous avons rappelé le principe de base de ces derniers. Finalement les différents instruments utilisés pendant ce travail ont été décrits. Dans le chapitre qui suit nous allons présenter les résultats obtenus dans ce travail grâce à la mise en œuvre de l'ensemble de ces techniques présentées dans ce chapitre.



**CHAPITRE 3**  
**RESULTATS ET DISCUSSIONS**

### 3.1. Introduction

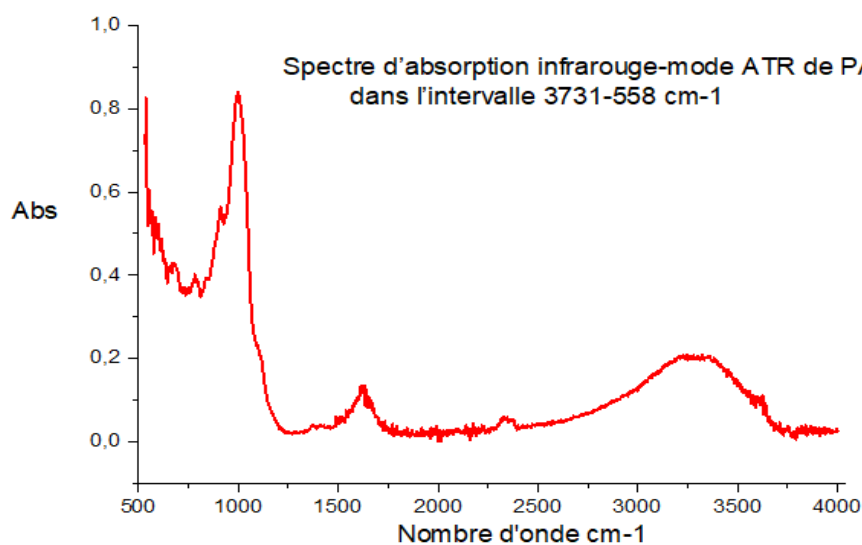
Notre objectif est d'étudier les caractérisations physicochimiques de l'argile intercalé et modifiée, polyaniline, nanocomposite synthétisés par polymérisation chimique oxydative dans un milieu d'acide chlorhydrique, comme il a été présenté en détail dans le chapitre précédent (Matériels et méthodes). L'ensemble des produits synthétisés ont été caractérisés et comparés à partir des analyses spectroscopiques, des mesures électriques, des études microscopiques et de l'effet de substituant.

### 3.2. Etude de caractérisation

Les argiles intercalées et modifiées, Les polymères et les nanocomposite obtenus ont été caractérisés qualitativement et quantitativement par différentes méthodes d'analyses et de caractérisations notamment par infrarouge à transformé de fourrier en mode ATR / FTIR, voltamètre cyclique (CV), chronoampérométrie (CA), chronopotentiométrie (CP), la détection des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB).

#### 3.2.1. Analyse par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR-ATR)

Le spectre infrarouge du polyanilyne obtenue est vérifiés dans l'intervalle ( $558 - 3731 \text{ cm}^{-1}$ ) comme montre **la figure 3.1**, la polyaniline présente trois bandes principales : dans l'intervalle ( $750-1000 \text{ cm}^{-1}$ ) nous avons une vibration d'élongation de la liaison (N\_H), dans l'intervalle ( $1500-2000 \text{ cm}^{-1}$ ) nous avons une vibration d'élongation asymétrique de la liaison (C\_H), et dans l'intervalle ( $3000-4000 \text{ cm}^{-1}$ ) nous avons la liaison (C=C).



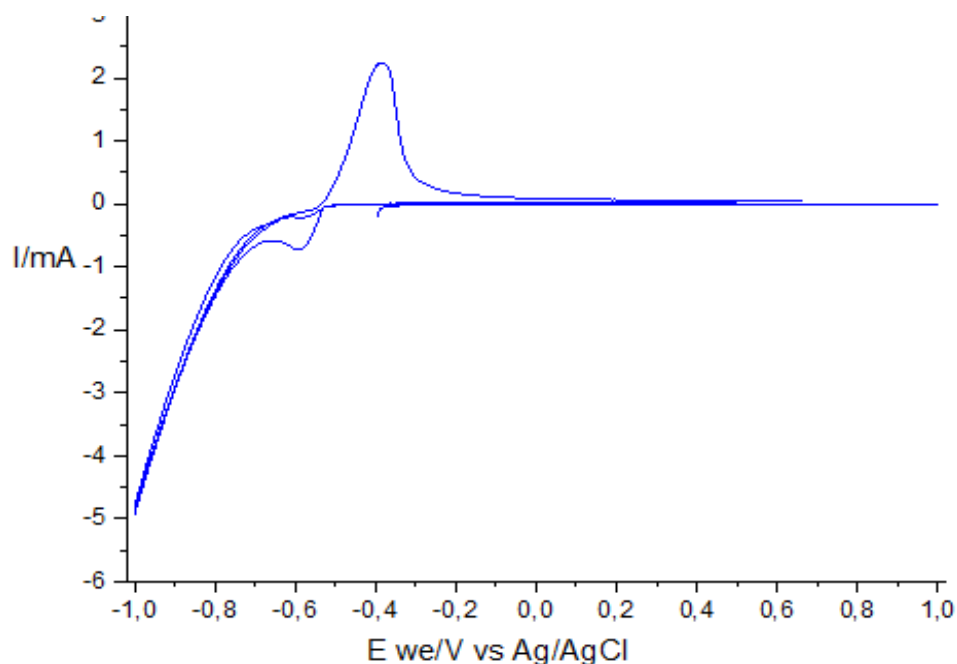
**Figure 1.3** : Spectre d'absorption Infrarouge mode ATR de PANI dans l'intervalle  $558 - 3731 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 3.2.2. Analyse par voltamperometrie cyclique

La voltamétrie cyclique consiste à mesurer la variation du potentiel en fonction de l'intensité de courant à un courant imposé. Lorsque le courant est appliqué, le cycle obtenu représente l'évolution du potentiel spontané en fonction de l'intensité de courant. Le potentiel comporte, dans ce cas plusieurs dénominations selon les auteurs que représente la formation de dépôt.

La courbe de La voltamétrie cyclique de ITO/PANI-Mt-CTA+ obtenu dans une solution aqueuse contenant 0.03 M de HCl entre une gamme de potentiel de -1.2 0 V a -0.35 V/ECS et avec une vitesse de balayage différente est représentée dans la **figure 3.2**.

La figure 3.2 montre lors du balayage cathodique l'apparition d'un pic de réduction intense à un potentiel  $E_{pc} = -0.4$  V. Au balayage retour, un pic d'oxydation vers  $-0.6$  V est observé. L'intensité des pics sont très proche ce qui indique que la quantité réduite est proche à celle oxydé.



**Figure 3.2** : Voltammogramme de ITO/PANI-Mt-CTA+ 0.03 M HCl

### 3.2.3. Analyse par chronoampérométrie et chronopotentiométrie

#### 3.2.3.1. Analyse par chronoampérométrie

La chronoampérométrie consiste à mesurer la variation de l'intensité de courant en fonction du temps à un courant imposé de -0.35 mA. Lorsque le courant est appliqué, la courbe obtenue représente l'intensité spontanée en fonction du temps.

Dans la **figure 3.3**, la variation de chronoampérométrie de ITO/Mt – Fe Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M en fonction de temps est présentée. Nous pouvons clairement remarquer d'un part que l'intensité augmente dans l'intervalle de temps de dans cette figure L'intensité augmente avec l'augmentation

du temps dans l'intervalle de 0 à 1.5 min, au-delà de 1.5 min l'intensité commence à se stabilise jusque a une valeur de 0.9 eV pour une période supérieur à 2 min.

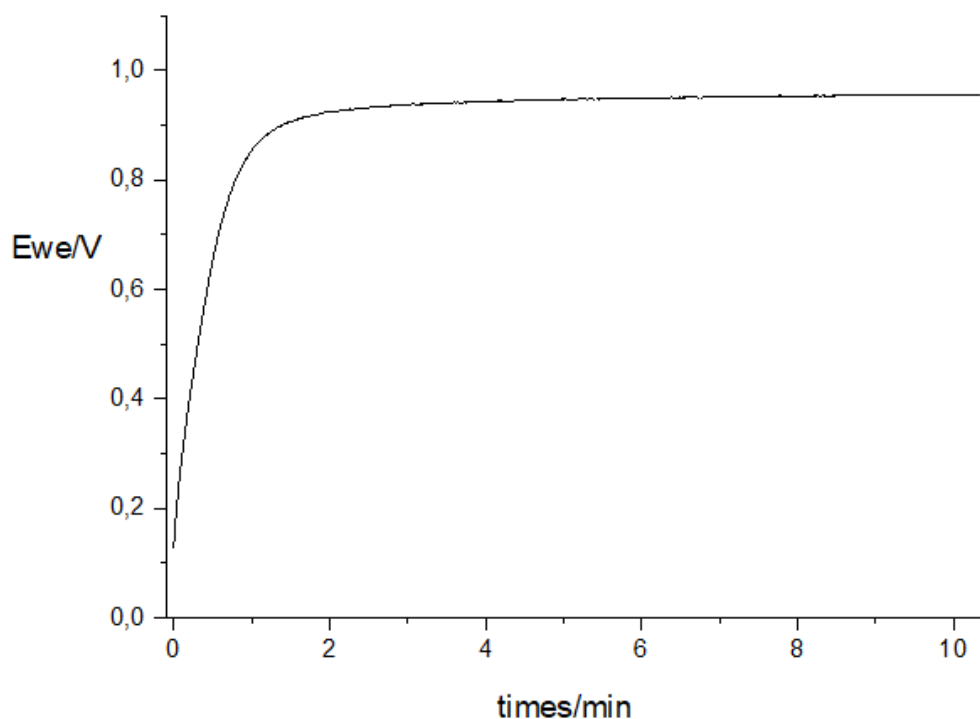


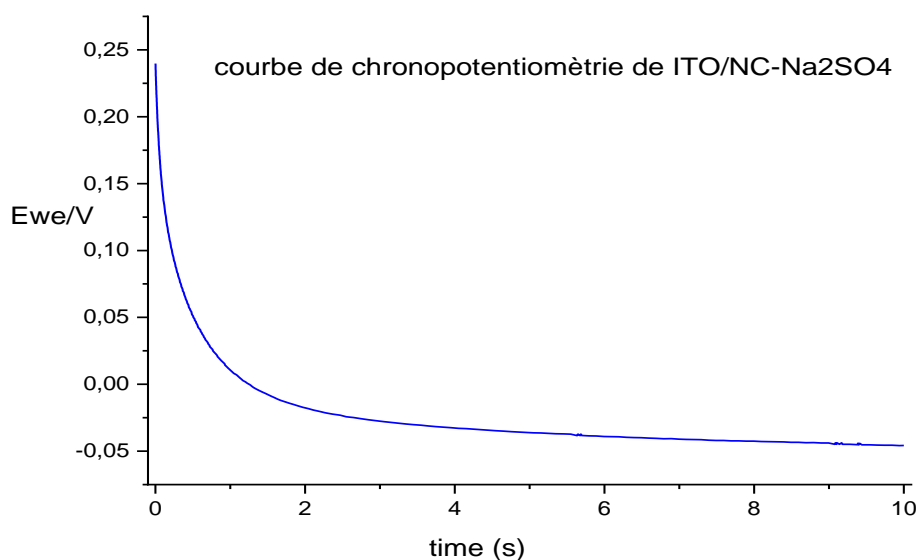
Figure 3.3 : chronoampérométrie de ITO/Mt – Fe Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M.

### 3.2.3.2. La chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie consiste à mesurer la variation de potentiel en fonction du temps à un courant imposé. Lorsque le courant est appliqué, la courbe obtenue représente le potentiel spontané en fonction du temps.

La **figure 3.4** montre la variation chronopotentiométrie pour différent valeur de temps. Comme nous avons le voir, l'intensité décroît d'une façon remarquable, ou nous remarquons une baisse de 0.2 eV pour une gamme de temps varie de 0 à 10 s.

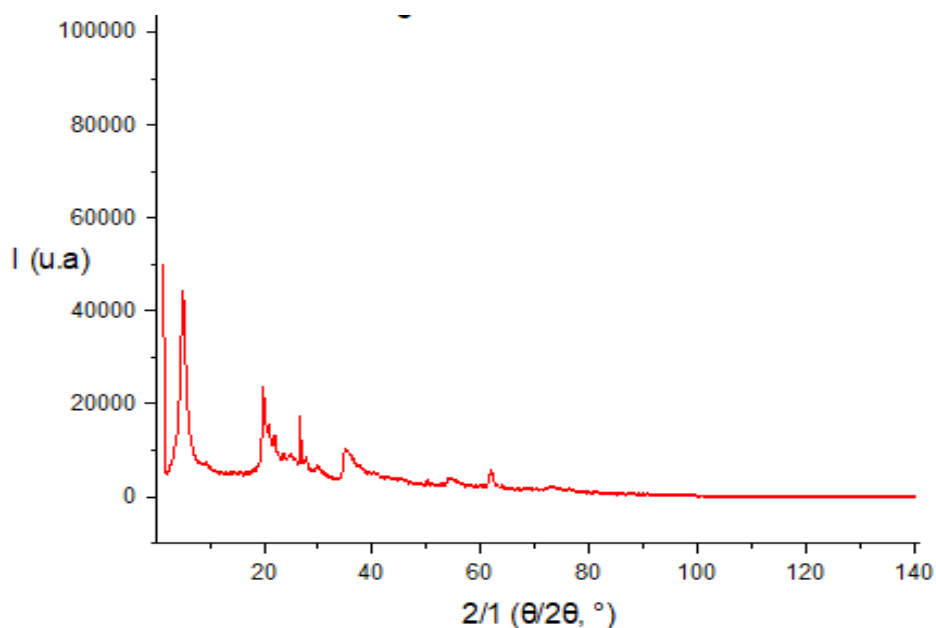
Nous pouvons conclure d'après les résultats obtenue dans la figure 3.4 et 3.5, que nous avons un bon dépôt.



**Figure 3.4** : Courbe de la chronopotentiométrie de ITO/Mt – Fe Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M.

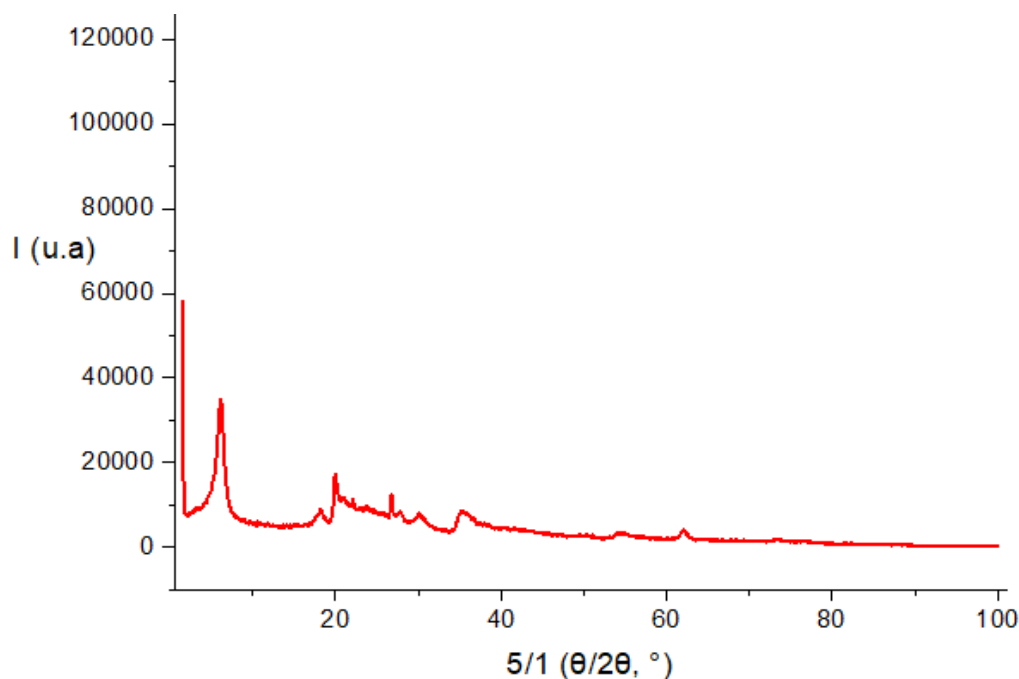
### 3.2.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Analyse par diffraction des rayons x est une technique non destructive très efficace pour l'analyse en phase directe d'échantillons de moins de 1 mm contenant des constituants cristallins. Les diffractogrammes obtenus relatifs aux différentes polyanilines, nanocomposite et l'argile organomodifiée sont donnés respectivement dans les **figes 3.5 et 3.6**. Les enregistrements ont été effectués entre 0° et 140° en 2θ (8378 points mesurés).



**Figure 3.5** : Diffractogramme du NC-Mt/PANI.





**Figure 3.6 :** Diffractogramme de la Mt-CTA<sup>+</sup>.

### 3.2.5. Analyse par Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) a été utilisée dans le seul but d'examiner la morphologie des différentes matrices adsorbantes préparées. Au terme de cette caractérisation, nous avons fait l'analyse sur plusieurs produits Mt-Na<sup>+</sup>-CTA<sup>+</sup>, polyaniline, nanocomposite et la plaque de ITO sur laquelle la polyaniline et nanocomposite sont déposés dans les conditions de polymérisation citées précédemment (chapitre II). Le squelette de la polyaniline commence à se plier, se replier et à former une structure nanofibre d'une manière aléatoire en raison de l'effet des interactions de van der Waals, la morphologie de nanocomposite est presque identique à celle du polyaniline. L'image de la montmorillonite sodique Mt-Na<sup>+</sup> et la Mt-CTAB<sup>+</sup> montre une microstructure hétérogène de forme irrégulière et contiennent de nombreux bords de différentes tailles. La plaque de ITO sur laquelle on a déposé le nanocomposite et le polyaniline représente dans les figures des nanosphères de structure dense de tailles différentes en raison de la polymérisation en solution aqueuse de HCl. Il est communément considéré que la tendance des dérivés d'aniline à former des sphères est liée à la formation de gouttelettes en contact avec la solution aqueuse, ce qui donne ce que l'on appelle une « matrice nanosphère ».

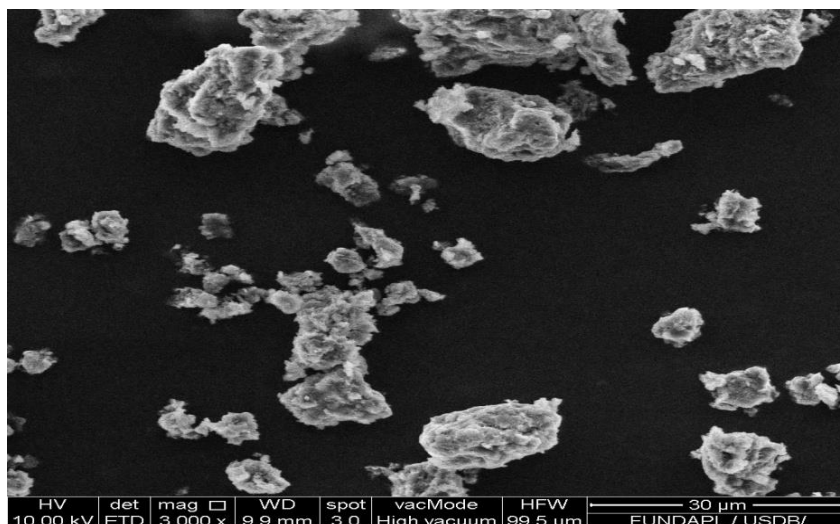


Figure 3.7 : images MEB de (Mt-CTA<sup>+</sup>)

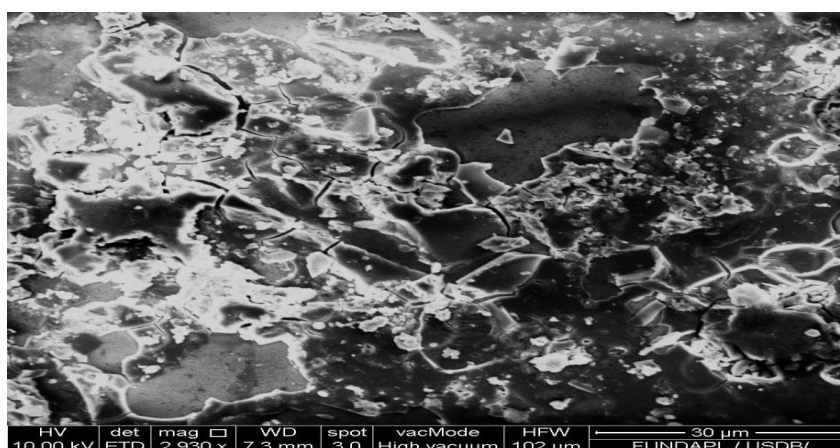


Figure 3.8 : images MEB de Mt- Na<sup>+</sup>

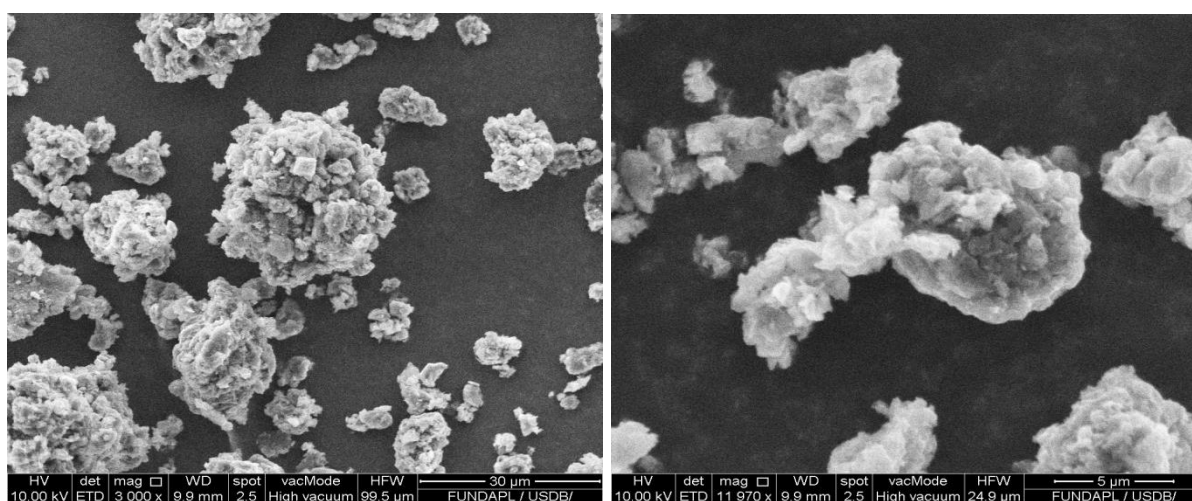
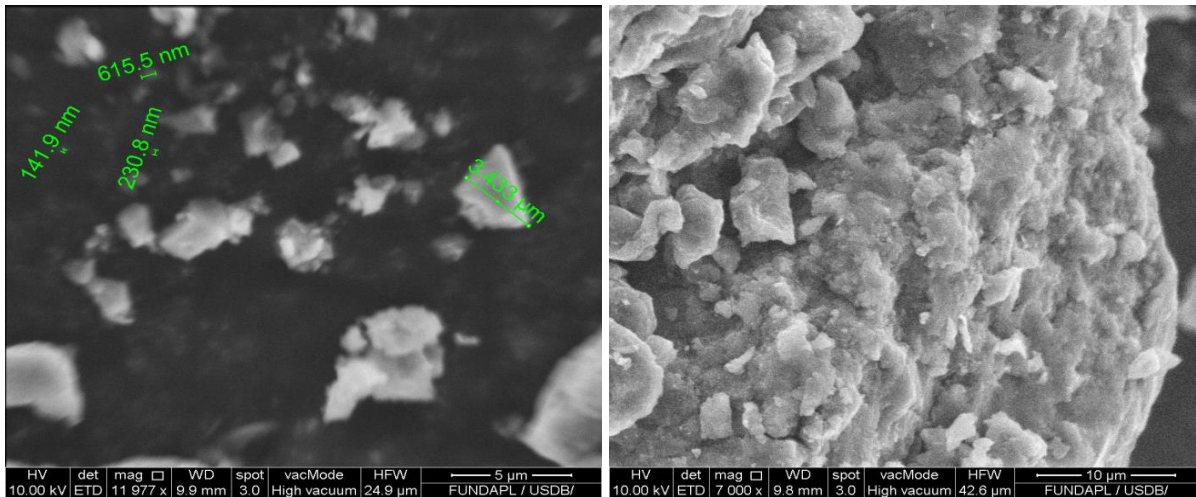
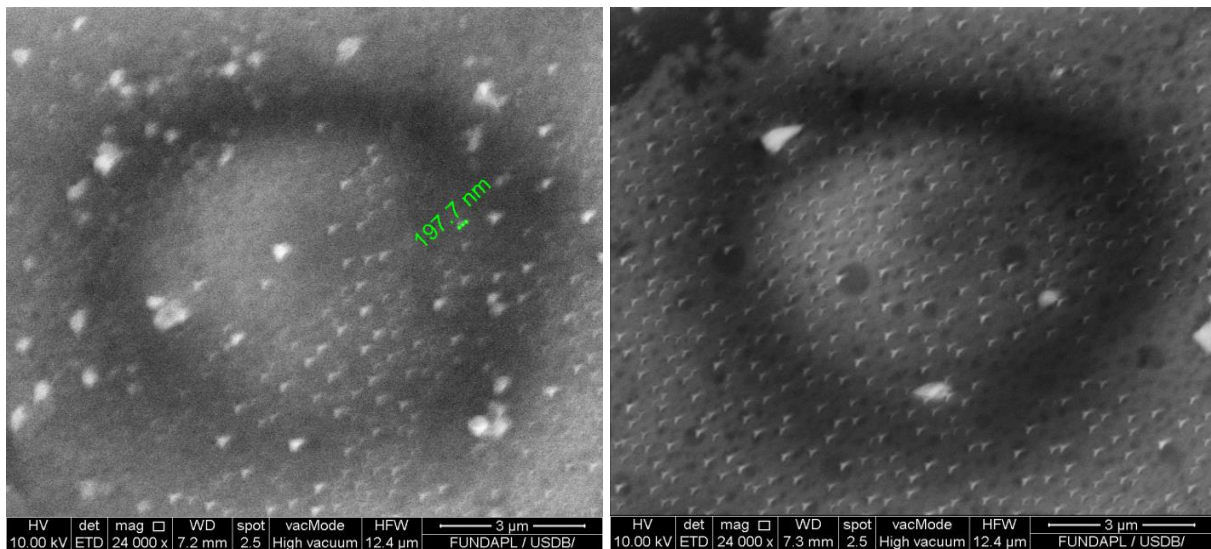


Figure 3.9 : Images MEB de PANI.



**Figure 3.10 :** Images MEB de Nanocomposite.



**Figure 3.11 :** Les plaques ITO/NC Mt-Na -PANI.

### 3.3. Teste de solubilité

Le test de solubilité dépend fondamentalement des propriétés physicochimiques du soluté et du solvant ainsi que de la température, de la pression. Pour le test de contrôler de la solubilité, nous avons utilisé une variété de solvants.

L'étude de la solubilité de PANI et de nanocomposite a montré que, d'une part, le PANI à se solubilise partiellement dans les solvants comme le NMP, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCL et le NHO<sub>3</sub>, d'autre parte le nanocomposite est aussi se solubilise partiellement dans les même solvant que le PANI sauf dans le NMP. Au contraire, le PANI et Le nanocomposite obtenus sont insolubles dans les solvants comme DMF, Toluene, Acetone Ethanol et le Méthanol. Dans ces matériaux, la variation de solubilité dépend également de la fraction de groupes imides dans les chaînes de polymère.

Le **Tableau 3.1** récapitule la variation de solubilité des deux solutions obtenues (PANI et nanocomposite). Cette analyse est faite pour les solvants suivants : N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) ; N,N-diméthyl formamide (DMF) ; Toluène; Ethanol; acétone; acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), Acide chlorhydrique (HCL), Acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) et le méthanol.

**NB** : dans ce tableau, PS pour Partiellement Soluble et IS pour Insoluble.

**Tableau 3.1** : Teste de solubilité des matériaux hybrides

Concentration	NMP	DMF	Toluène	Acétone	Ethanol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCL	HNO <sub>3</sub>	Méthanol
Polyaniline	PS	IS	IS	IS	IS	PS	PS	PS	IS
nanocomposite	IS	IS	IS	IS	IS	PS	PS	PS	IS

### 3.4. Conclusion

L'argile purifiée et l'organomodifiée obtenu ainsi que le polymère et le nanocomposite étaient synthétisés avec succès dans un milieu d'acide chlorhydrique, qui a joué le rôle d'un dopant très efficace, ce qui reflète les bonnes propriétés physicochimiques avec différentes tailles moléculaires, ce qui est justifié par les résultats de FTIR, voltametrie cyclique, chronoamperometrie, chronopotentiométrie, DRX et la et MEB.

**Conclusion GENERALE**

Notre travail a permis de contribuer au développement et à la compréhension de l'interface physique, chimique, mécanique et a des sciences de matériaux nanocomposites à base d'argile et de polymères, allant de l'élaboration, la mise en œuvre, passant par la caractérisation et concluant par l'étude de propriétés. Ils présentent plusieurs approches et techniques pour obtenir de nouveaux matériaux nanocomposites de hautes performances structurales, thermiques et mécaniques en particulier la production d'une nouvelle électrode de travail en ITO.

Lors de ce travail, différents procédés de synthèse ont été utilisés simultanément, qui consistent principalement le traitement physicochimique de la montmorillonite : modification, intercalation et élaboration des polymères conducteurs et nanocomposites. Les conditions expérimentales des différentes synthèses ont été également optimisées en choisissant les monomères, le dopant, l'oxydant, l'agent de surface, le temps et la température de réaction. Le choix de ces réactifs n'est pas fortuit car notre objectif est la mise au point d'une électrode.

Les principales études menées dans cette thèse ont été présentées sous forme de trois grandes parties : la première partie présente, Le traitement physicochimique de la montmorillonite par l'intercalation de l'argile et modification par un tensioactif « CTAB » afin de convertir l'aspect organophile d'argile en caractère organophile pour faciliter la pénétration des substances organique lors de l'élaboration des nanocomposites. La deuxième partie s'est rapportée essentiellement sur la synthèse des polymères à base d'aniline par polymérisation chimique dans un milieu d'acide chlorhydrique, tandis que la troisième partie a été consacrée à la synthèse in-situ des matériaux hybrides à base de polyaniline, en utilisant la montmorillonite organomodifiée « Mt CTAB» comme dopant.

D'une manière générale, à travers les résultats de cette étude multidisciplinaire et vue Les hypothèses de bases de ce mémoire, il a été constaté que : premièrement, il est possible de faire des matériaux hybrides contenant de l'argile et du polymère ; deuxièmement, les protocoles de préparation de l'hybride argile et polymère peuvent être appliqué efficacement ; et finalement l'hybride d'argile et de polymère a fait l'objet de produire une nouvelle électrode de travail en ITO. Ces trois hypothèses ont été affirmées lors de ce travail expérimental.

Comme perspective de notre travail les stratégies menées au cours de cette thèse peuvent être aussi élargies pour d'autres nanocomposites, à base d'autres nanocharges, telles que les nanotubes de carbone ou de graphène etc., pour générer d'autres propriétés intéressantes sur les variétés argileux/polymères.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

1. Bergaya F and Lagaly G. 2013. Handbook of clay science, 5. Newnes.
2. Bergaya F and Lagaly G. 2006. « General introduction: clays, clay minerals, and clay science ». Handbook of clay science, vol. 1, p. 1-18.
3. BOUZIANE Nouzha. Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Université Mentouri de CONSTANTINE. P.3-13-20-24-73, 2007.
4. P. Chavanne, 200 remèdes à l'argile, éditions First, dépôt légal : aout 2011, ISBN : 978-2-7540-3136-3
5. Stéphane TESSON, Un champ de force polarisable pour l'étude des argiles à l'échelle moléculaire, Université Pierre et Marie Curie, France, 2016.
6. M. Rautureau, S. Caillere et S. Henin : Les argiles. AGS, septima édition, 1989, A. Meunier : Argiles. GB Science Publisher, éditions scientifiques gb édition, 2003.
7. S. Guggenheim et R. T. Martin : Definition of clay and clay mineral : joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. Clays Clay Miner., 43(2):255–256, 1995.
8. K. H. Strunz et E. H. Nickel : Nickel-strunz classification - primary groups 10th edition.
9. MEKKI Lakhdar. Méthodologie d'étude et techniques d'identification des paramètres de comportement des sols fins soumis à des cycles de sécheresse prolongée (application aux argiles expansives de m'sila) .Université Mohamed Boudiaf M'SILA. P .6-7-10 ,2006.
10. GAUTIER Mathieu. .Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes. Université D'ORLÉANS . P .24, 2008.
11. JOZJA N. Étude de matériaux argileux albanais. Caractérisation "multiéchelle" d'une bentonite magnésienne. Thèse de Doctorat de l'université d'Orléans France, 2003.
12. Charradi Khaled. Contribution des argiles ferrifères à l'élaboration de biocapteurs ampérométriques : Etude de l'interaction de l'hémoglobine avec des argiles et des hydroxydes doubles lamellaires. Université de GRENOBLE. P .5- 6, 2010.
13. AMIROUCHE Leila. Etude de pouvoir de sorption du cuivre II, du zinc II et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-onde. Université de Mouloud Mammeri de TIZI-OUZOU .P.3-5 ,2011.
14. Eddelmann, G and Favejee, J.C , "On the cristal structure of montmorillonite and hallosite", Ed, Kriste, 102, 417, 1940.
15. M.A.ELDIB et al .Removal of soluble aromatic hydrocarbons from drinking waters ,water Res ,12,1131-1137, 2007.



16. A. BENCHABANE , Etude comportement rhéologique de mélanges argiles –polymères. Effets de l'ajout de polymères, Thèse de doctorat en Sciences de l'ingénieur. Mécanique des fluides, université de Strasbourg 1, France, 2006 .
17. N. Tixier ,approche des propriétés rhéologiques de suspensions biologique floculées. Thèse de doctorat en Chimie et microbiologie de l'eau, Université de Limoges. Faculté des sciences et techniques, France, 2003.
18. X.S. Wang, J. Huang, H.Q. Hu, J. Wang, Y.Qin.,«Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni(II) from aqueous solutions by Namordenite», *Journal of Hazardous Materials* 142, 468–476, (2007).
19. H.Parab, S. Joshi, N. Shenoy, A. Lali, U.S. Sarma, M. Sudersanan., «Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Co(II), Cr(III) and Ni(II) onto coir pith, *Process Biochem*», 41,609–615, (2006).
20. J.Romero-Gonza'lez,JR.Peralta-Videa,E.Rodr'y'guez,M.Delgado,JL.GardeaTorresdey., «Potential of Agave lechuguilla biomass for Cr(III) removal from aqueous solutions: thermodynamic studies», *BioresourTechnol*, 97, 178–182,(2006).
21. TN. De castrodantas, AA. Dantasneto, A. MouraMCPDe., «Removal of chromium from aqueous solutions by diatomite treated with microemulsion», *Water Res*;35:2219–2224, (2001).
22. K.C. Sekhar, S. Subramanian, J.M.Modak, K.A. Natarajan., «Removal of metal ions using an industrial biomass with reference to environmental control, *Int. J. Miner*», *Process.* 53, 107–120,(1998).
23. R. Machado, J.R.M. Carvalho, J.N. Correia., «Removal of trivalent chromium (III) from solution by biosorption in cork powder, *J. Chem. Technol. Biotechnol*», 77, 1340–1349, (2002).
24. Ch .Gertz., Chemical change of oils and fats at elevated temperature .In: fat in the diet,proceedingofthe21thworldcongressofISFinthe Hague. PJ Barnes and associateds, Bridgewater (UK) 11-16, (1995).
25. L.Bouna., «Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO<sub>2</sub> en vue de l'élimination par photo catalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux», Thèse de doctorat de l'université de Toulouse, (2012).
26. A.M. Nikanorov, A.G. Stradomskaya., Chronic pollution of freshwater bodies : Data on accumulation of pesticides, oil products ,and othertoxic substances in bottom deposits .*JAOCS*,34,3,314-320, (2007).
27. J.Q. Jiang, C Cooper, S Ouki., «Comparision of modified montmorillonite adsorbents ,partI: preparation, characterization and phenol adsorption chemosphere»,47, 711-716,(2002).

28. AGENCE DE L'EAU & MINISTERE DE L'ENVIRENEMENT, L'assainissement des agglomération :  
Technique d'épuration actuelles et évolution-Etude inter-bassins n °27,1994 ,170p.
29. BELAID Abdelaali Préparation et caractérisation d'argile modifiée -Application à l'adsorption  
de colorants UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEM P :10 ;2018.
30. Mars G. Fontana, Corrosion Engineering, Third Edition, McGraw-Hill, USA. (1985).
31. J. Bockris, B.E. Conway, ElectrochimicaActa, 3 (1961), p. 340.
32. B. Bouzidi «dépôt par électrodéposition et c arac ferisation de materiaux destines a la  
fabrication de cellules photovoltaïques a base de couches minces ». Mémoire de Magister de  
l'université de Ferhat Abbas. Sétif.
33. Amirat Samia. Thèse de doctorat. Département de Chimie, Université BADJI MOKHTAR-  
Annaba, 2012.
34. VasileHeresanu. « Electrodeposition sous champ magnétique de zinc et de fer. Propriétés  
magnétiques des arborescences de fer ». Thèse de doctorat, Université JOSEPH FOURIER-  
Grenoble 1, 2003. Version 1 - 8 Jan 2004.
35. jeremy Mallet. « Electrodeposition et propriétés magnétiques de nanofils d'alliage CoxPt1\_x  
». Thèse de doctorat, Université de REIMS CHAMP AGNEA
36. S. Andreia J. Popescu,FILMS MINCES DE DIOXYDE DE TITANE DÉPOSÉS SUR TITANE PAR  
MOCVD : MICROSTRUCTURE ET BIOCOMPATIBILITÉ, Thèse de doctorat, l'Institut National  
Polytechnique de Toulouse, France, 2008.
37. Yang.H. Zhang j. , Zhang C, Chang J ,Lim ,G kang . Nano Energy,vol 28 P :,190,198-  
Saracco.E ,Bouthionon B ,Verilh J , P :1,5
38. Falco .a, Zaid.a.M ,Lugli. P ,Abdelh. a, Org. Electron . physics , P :186-192.
39. Jean-Claude Dubois, Philippe Michel, Polymères conducteurs Techniques de l'ingénieur, vol.  
1, noE1860, pp. E1860.1-E1860.12, 1993.
40. M. HESS et al, TERMINOLOGY OF POLYMERS CONTAINING IONIZABLE OR IONIC GROUPS AND  
OF POLYMERS CONTAINING IONS, Pure Appl. Chem., Vol. 78, No. 11, pp. 2067–2074, 2006.
41. Korsch H., Heymens N. C., Plumer j., et Decroly P. Matériaux polymères : propriétés  
mécaniques et physiques. Press Polytechniques et Universitaires Romandes, Lansomme,  
2001.
42. Neil.C ,Greenham,XiaogangPeng ,A. Paul Phys.Rev.B ,54(24),17628,17637
43. Querner .C,PeterReiss,JoeiBleuse,AdamPron J.Am.Chem.soc,126
44. MacDiarmid. A.G., Chiang. J.C,Richter. A.F. et Epstein. A.J., Polyaniline:a new concept in  
conducting polymers, Synthetic Metals,1987, 18, p.285-290.

45. Mounia Guergouri épouse Bensegueni. Synthèse, étude et applications potentielles de nouveaux polymères, Thèse de doctorat ès-sciences, Spécialité : Chimie Analytique et Physique, Université Mentouri de Constantine, 2012.
46. Geniès.E.M; A. Boyle; M. Lapkowski; C. Tsintavis, *Synthetic Metals*, 1990, 36, 139.
47. Zotti, G., Cattarin, S., and Comisso, N., Cyclic potential sweep electropolymerization of aniline : The role of anions in the polymerization mechanism. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1988. 239, p. 387-396.
48. Breitenbach, M. and Heckner, K.-H., Elektrochemischeuntersuchungen der bildungundeigenschaftenvonpolyanilinfilmenaufplatin-undkohleelektroden. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1973, 43, p. 267-286.
49. -Wessling.B, —Dispersion as the link between basic research and commercial applications of conductive polymers (polyaniline),|| *Synth. Met.*, Mar. 1998, 93, p. 143– 154.
50. - Cho. M. S, S. Y. Park, Hwang. J. Y, and Choi.H.J, —Synthesis and electrical properties of polymer composites with polyanilinenanoparticles,||*Mater. Sci. Eng*, 2004, 24, no. 1–2, p. 15.1.
51. DELLYS HANANE, AKKAL THILALI ; Synthèse, caractérisation et la complexation des cations métalliques Ag<sup>+</sup> par la polyaniline chimique. Etude de l'activité antibactérienne ; université Akil mohand Oulhadj Bouira .
52. Kelly A., *Concise Encyclopedia of Composite Materials*, New York, (1994).
53. CallisterW.D. , *Materials Science and engineering an introduction*, chapter 16, Wiley, (2003).
54. Sanchez C., *Design of organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry*, N. *J.Chem.*, 18:1007-1047, (1994)
55. A. Illaik. "Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères/hydroxydes doubles lamellaires (HDL)". Thèse de doctorat. Université Blaise Pascal. France, 2008,
56. D. M. Marquis, E. Guillaume, C. Chivas-Joly. "Properties of nano-fillers in polymer". In: J. Cuppoletti. " Nanocomposites and polymers with analytical methods". Rijeka, Croatia, InTech, 2011, p :261-284.
57. B. Friederich. "Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flammes à base de nanocomposites plus respectueux de l'environnement". . Thèse de doctorat. Université Paul Verlaine de Metz, 2011, France, p : 224
58. Zhu,Z.K ;Yang ,Y, Yin,J ;wang ,X.Y.Ke, Y.C ;Z.N ; préparation and properties of organosoluble montmorillonite / polymidehybridmaterials ;*J.Appl.polymerSci*,vol p :2063,2068,1999
59. Zhu,Z.K ;Yang ,Y, Yin,J ;wang ,X.Y.Qi ;Z..E ; préparation and properties of organosoluble montmorillonite / polymide and montmorillonite with various schemecail surface modification methode ,polymer p :4407 ;4414,1999.

60. Yano ,K ;Usuki ,A,Okada, A ;Kurauchi,T ;Kamigaito ,O ;Synthesis and properties of polyimide – clay hybrid. J.Polym.sci .Part A :pol. Chem.vol 31 p :2493 ;2498 ;1993
61. Yano K ; Usuki ,A,Okada, A ; ;Synthesis and properties of polyimide –clay hybrid Films . J.Polym.sci .Part A : pol. Chem.vo .l35 p :2289,2294,1997.
62. Hay, J.N. and Shaw , S.J « A review of Nanocomposite 2000 ».
63. J.M.Berthelot, Matériaux composite ,comportementmecanique et analyse des structure , 5<sup>eme</sup>edition, .
64. KENANE Abdel, Synthèse de matériaux hybrides conducteurs argile/polymère, université Mustapha SATMBOULI, mascara, Algérie, 2021.
65. Bouras, O., « Propriétés absorbantes d’argile pontées organophiles : synthèse et caractérisation », thèse de doctorat, université de Limoges, 2003.
66. Langford, A.O., Proffitt, M.H., VanZandt, T.E. and Lamarque, J.-F. Modulation of tropospheric ozone by a propagating gravity wave. Journal of Geophysical Research 101, 1996.
67. W. Xie, Z. Gao, K. Liu, W. Pan, R. Vaia et al., Thermal characterization of organically modified montmorillonite, Thermochimica Acta, vol.367, issue.368, pp.367-368, 2001.
68. Faiza ZERMANE, développement de nouveaux matériaux pour la dépollution combinée d’effluent contenant des métaux dans une matrice organique ; université Blida 1, Algérie.
69. Brügel.W. An Introduction to Infrared Spectroscopy. Methuen & Co. Ltd., 1962
70. Brown.J.M. Molecular Spectroscopy. Oxford University Press, 1998.
71. « Analyse Spectrochimique », Encyclopédie Universalis, Corpus 17, 25
72. CHEMISTRY LibreTexts, “Cyclic Voltammetry.” [Online]. Available: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/Supplemental\\_Modules\\_\(Analytical\\_Chemistry\)/Instrumental\\_Analysis/Cyclic\\_Voltammetry](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Instrumental_Analysis/Cyclic_Voltammetry)
73. Têko W. et al, Electrochemical Measurement Methods and Characterization on the Cell Level, Fuel Cells and Hydrogen,Elsevier,2018, Pages 175-214

