

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE DE BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Option : Génie des procédés des matériaux

Intitulé du mémoire :

**Elaboration et caractérisation des électrodes à base
d'argile par deux méthodes (étude comparative)**

Présenté par :

M^{elle} Tazi Asma

M^{me} Zegrar Manel

Encadré par :

Dr Z.Chennouf

M^{me} B.Bahria

Promotion 2023/2024

ملخص

إن توليد الرواسب النانوية ذات أهمية كبيرة في مجموعة متنوعة من التطبيقات (الإلكترونية والشمسية والبيئية وما إلى ذلك). هناك العديد من الاستراتيجيات لإنشاء مثل هذه الطلاءات. أكثر الإجراءات شيوعاً هي السحق، وطريقة الفصل (دكتور بليد)، والوضع الكهربائي. تُعرف هذه الإجراءات باسم تقنيات التشكيل الرطبة. تستخدم طلاءات الجسيمات في مجموعة واسعة من التطبيقات. في مجالات الفضاء الجوي والمواد الحيوية وأدوات القطع، يمكن تكوين طبقات واقية لمنع التدهور الكيميائي أو الفيزيائي للمواد.

(Mt/Pani) وترسيب الغشاء الرقيق للجسيمات النانوية (Mt/Pani) يستكشف بحثنا تحقيق تركيبات المركبات النانوية عن طريق تقنيات الطلاء الكهربائي وطريقة الكشط (دكتور بليد) على ركائز زجاجية مغطاة بأكسيد القصدير شبه الطبقي الذي يتم التحكم في خصائصه بواسطة استخدام طرق التحليل الفيزيائي الكيميائي .

كلمات مفتاحية: مركب النانو، أكسيد قصدير الانديوم، الترسيب الكهربائي، الطين، المونتموريوليت، دكتور بليد

Résumé

La génération de dépôts nanostructurés est d'un grand intérêt dans une variété d'applications (électroniques, solaires, environnementales, etc.). Il existe plusieurs stratégies pour créer de tels revêtements. Les procédures les plus courantes sont la pulvérisation, la méthode de séparation (Doctor Blade) et la position de l'électrode. Ces procédures sont connues sous le nom de techniques du dépôt par voie humide.

Les revêtements de particules sont utilisés dans un large éventail d'applications. Dans les domaines de l'aérospatiale, des biomatériaux et des outils de coupe, des couches protectrices peuvent être formées pour prévenir la dégradation chimique ou physique des matériaux.

Nos recherches explorent la réalisation des synthèses des nanocomposites (Mt/Pani) et des dépôts de couches minces de nanoparticules (Mt/Pani) par la technique d'électrodéposition et la méthode de raclage (Doctor Blade) sur des substrats de verre recouverts d'une couche semiconductrice "oxyde d'indium à l'étain" ITO dont les propriétés sont contrôlées par méthodes d'analyses physico-chimiques.

Mots clés: Doctor Blade, nanocomposite, ITO, électrodéposition, argile, montmoriollite.

Abstract

The generation of nanostructured deposits is of great interest in a variety of applications (electronic, solar, environmental, and so on). There are several strategies for creating such revêtements. The most common procedures are pulverization, the separation method (Doctor Blade), and electrodeposition. These procedures are known as moist moulting techniques.

Particle coatings are used in a wide range of applications. In the fields of aerospace, biomaterials, and cutting tools, protective layers can be formed to prevent chemical or physical degradation of materials.

Our research explores the realization of syntheses of nanocomposites (Mt/Pani) and thinfilm deposition of nanoparticles (Mt/Pani) by electroplating techniques and the scraping method (doctor Blade) on glass substrates covered with a semi-layer conductor "indium tin oxide" ITO whose properties are controlled by physical-chemical analysis methods.

Keywords: Doctor Blade, nanocomposite, ITO, electrodeposition, clay, montmoriollite

REMERCIEMENTS

Nous rendons grâce à notre Dieu Tout- Puissant qui par sa volonté guide nos pas vers les portes de la réussite et nous permis de réaliser ce modeste travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Physique Interfaciale des Matériaux Appliqués à l'Environnement, Université Blida 1, à cette occasion nous tenons à remercier Mme F. Zermane, de nous avoir accueilli dans son laboratoire.

*En premier lieu, nous remercions notre promotrice Dr **Z.Chennouf**, pour avoir accepté de diriger ce mémoire, la confiance qu'elle nous a accordée, l'aide précieuse, les conseils éclairés et les encouragements continus qu'elle nous a apportés tout au long de ce travail.*

*Nous exprimons toute notre gratitude à notre Co-promotrice, Mme **B. Bahria**, pour son encadrement, sa disponibilité, son aide, les conseils qu'elle nous a généreusement prodigués et bien sûr ses compétences scientifiques remarquables.*

Nous tenons également à remercier les membres du jury.

Par ailleurs, la réalisation de ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien moral et effectif de nos familles, nos parents pour leur appui et leur soutien durant toutes nos années d'étude.

Enfin, nous remercions aussi tous ceux qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ce travail.

Merci à toutes et à tous !

DIDICACES

Je dédie cet humble travail avec grand amour, sincérité et fierté : à mes parents

A MA TRES CHERE MERE

Source inépuisable de tendresse, de patience et de sacrifice, qui m'a donnée son amour et sa bénédiction tout au long de ma vie. Ta prière et ta Bénédiction m'ont été d'un grand secours tout au long de ma vie. Quoique je puisse dire et écrire, je ne pourrais exprimer ma grande affection et ma profondeur connaissance.

A MON TRES CHER PERE

De tous les pères, tu es le meilleur. Tu as été et tu seras toujours un exemple pour moi par tes qualités humaines, ta persévérance et perfectionnisme. mon père qui ma soutenue moralement et financièrement. En témoignage de brut d'années de sacrifices, de sollicitudes, d'encouragement et de prières.

En ce jour, j'espère réaliser l'un de tes rêves.

Pourriez-vous trouver dans ce travail le fruit de toutes vos peines et tous de vos efforts.

Puisse ALLAH vous préserver et vous procurer santé et bonheur.

A MON FRERE ET MA SŒUR

qui mon aider surtout moralement et encouragement durant la période de mes études, je n'oublierai jamais ces merveilleux moments que nous avons passés ensemble. je demande à Dieu de vous préserver un avenir meilleur. Que Dieu vous protégé.

A TOUTE MA FAMILLE.

A TOUS MES AMIS ET MES COLLEGUES.

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS.

Asma

DIDECACES

Louange et merci à Dieu d'abord... et enfin... Louange à Dieu pour son succès et sa facilitation... Louange à Dieu qui a insufflé en moi une énergie que je n'avais jamais ressentie auparavant. Je remercie particulièrement mon grand-père et ma défunte grand-mère, dont j'ai toujours fait partie des rêves... et ils ont été la raison de tous mes rêves... et je remercie mes parents pour leurs prières qui ne m'ont pas échappé, même pour un instant, et mon mari, qui m'a soutenu et participé avec moi à la dernière et la plus belle étape de mon parcours académique... Me voici aujourd'hui en train de vous présenter mon honorable réussite dans un bouquet de fleurs... pour vous. ..Louange et merci à Dieu.

Manes

TABLES DES MATIERES

Résumé

Remerciements

Dédicaces

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des symboles et abréviations

Introduction générale

CHAPITRE I : RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

introduction.....	3
I.1. Partie A : Aperçu sur les argiles	3
I.1.1. Généralité :.....	3
I.1.2. Définition :.....	4
I.1.3. Origine de la Bentonite :	4
I.1.4. Classification des minéraux argileux :	5
I.1.4.1. Les argiles de type 1/1 (T-O) :	5
I.1.4.2. Les argiles de type 2/1 (T-O-T) :.....	6
I.1.4.3. Les argiles de type 2/1/1 (T-O-T-O) :.....	7
I.1.5. Structure des argiles :	7
I.1.5.1. Couche tétraédrique :	7
I.1.5.2. Couche octaèdres :	8
I.1.6. La Montmorillonite :.....	8
I.1.6.1. Capacité d'échange cationique (CEC) :.....	9
I.1.6.2. Capacité de gonflement :.....	9
I.1.6.3. Surface spécifique :	9
I.1.7. Argiles modifiées :	10
I.1.7.1. Famille des Complexes Organo-Argileux :	10
I.1.7.2. Famille des Complexes Inorgano-Argileux :.....	10
I.1.7.3. Famille des complexes inorgano-argileux :	10
I.1.8. Propriétés physico-chimiques des argiles :.....	11
I.2. Partie B : Les polymères conducteurs	12
I.2.1. Historique :	12
I.2.2. Définition :.....	12
I.2.3. Les polymères conducteurs composites ou extrinsèques (PCE) :.....	13
I.2.4. Les polymères conducteurs intrinsèques (PCI) :	13

I.2.4.1 Classification des polymères conducteurs intrinsèques :	14
I.2.5. La polymérisation :	14
I.2.5.1. Synthèse par voie chimique :	14
I.2.5.2. Synthèse par voie électrochimique :	15
I.2.6. Le mécanisme de polymérisation :	16
I.2.6.1. Etude de la polyaniline :	17
I.2.6.2. dérivés de la polyaniline :	19
I.2.7. Applications de la polyaniline :	20
I.3. Partie C : Les nanocomposites	20
I.3.1. Définition:	20
I.3.2. Nanocomposites à matrices polymères, céramiques et métalliques:	21
I.3.3. Historique des nano composite Les nano composites:	21
I.3.4. Méthode de préparation de nano composites:	22
I.3.5. Propriétés et avantages des nano composites:	22
I.3.5.1. Propriétés des nano composites à base d'argile:	22
I.3.5.2. Propriétés thermiques et la résistance au feu :	22
I.3.5.3. Propriétés barrières:	23
I.4. Partie D : Technique de dépôt	23
I.4.1. L'électrodéposition :	23
I.4.1.1. Définition :	23
I.4.1.2. Avantages de l'électrodéposition :	23
I.4.1.3. Les atouts de l'électrodéposition par rapport à d'autres procédés :	24
I.4.2. Mécanisme de l'électrodéposition :	24
I.4.2.1. Transfert de charge :	24
I.4.2.2. Transfert de masse Le transport de masse vers l'électrode :	25
I.4.3. Loi de faraday et le principe de l'électrodéposition :	25
I.4.3.1. Anodisation :	26
I.4.3.2. Le dépôt chimique :	26
I.4.4. Dépôt par Doctor Blade ou « roull-coating » :	27
I.4.4.1. Généralité sur l'oxyde d'indium à l'étain :	27
I.4.4.2. Présentation d'ITO:	28
I.4.4.3. Structure de l'ITO :	29

CHAPITRE II : MATERIES ET METHODES

Introduction	30
II.1. Réactifs utilisés :	30
II.2. Purification de la bentonite :	31

II.3. Modification de l'argile par CTAB	34
II.4. Description des expériences des synthèses	35
II.4.1. Synthèse chimique des polymères semi-conducteurs (La polyaniline) :	35
II.4.2. Synthèse des nanoparticules de polyaniline /Mt-Na :	36
II.4.3. Synthèse de Pani / Mt-CTAB :	38
II.5. Méthode de dépôt :	39
II.5.1. Préparation de surface de dépôt :	39
II.5.2. Dépôt par la méthode d'étalement « Doctor Blade » :	40
II.5.3. Dépôt électrochimique (électrodéposition) par trois électrodes :	41
II.6. Caractérisation physico-chimique :	44
II.6.1. Spectrométrie à transformée de fourrier (IRTF) :	44
II.6.2. Le microscope électronique à balayage (MEB) :	45
II.6.3. Diffraction des rayons X (DRX) :	46
II.6.4. La voltamétrie cyclique :	48
II.6.5. Chronoampérométrie	48
II.6.6. Chronopotentiométrie :	49
Conclusion	50

CHAPITRE III :RESULTATS ET DISCUSION

Introduction	51
III.1 Caractérisation des nanocomposites Mt-polyaniline et des couches minces déposés :	51
III.1.1 Analyse par diffraction de rayons X :	51
III.1.2 Analyse par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR-ATR) :	54
III.1.3 La voltamétrie cyclique :	56
III.1.4 La chronoampérométrie.....	57
III.1.5 Analyse par rayons X a dispersion d'énergie (EDX)	58
III.1.6 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	62
Conclusion	63

CONCLUSION GENERALE

REFERENCES BIBLIGRAPHIES

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Représentation des empilements de tétraèdres et d’octaèdres (cas de la kaolinite).....	5
Figure I.2 : Représentation des empilements de tétraèdres et d’octaèdres (cas de la Montmorillonite).....	6
Figure I.3 : Représentation de la couche tétraédrique	8
Figure I.4 : Représentation de la couche octaédrique.....	8
Figure I.5 : Exemples des polymères conducteurs π -conjugués à l’état neutre.....	13
Figure I.6 : Exemples de polymères conducteurs avec des hétéroatomes.....	14
Figure I.7 : Schéma de cellule électrochimique courante.....	15
Figure I.8 : Mécanisme de polymérisation de l’aniline, proposée par Wei et al.....	17
Figure I.9 : Les principaux états d’oxydation de la polyaniline.....	18
Figure I.10 : Exemple de PANI auto-dopée contenant des dopants sulfoniques.....	19
Figure I.11 : Polyaniline substituée par un anneau sous forme semi-oxydée.....	20
Figure I.12 : Schéma représentative de potentiostat.....	24
Figure I.13 : Image représente les plaques de ITO.....	28
Figure II.1 : Image représenté l’agitateur mécanique.....	32
Figure II.2 : Image représente le surnagent.....	33
Figure II.3 : Image représente le lavage de montmorillonite avec la centrifugeuse.....	33
Figure II.4 : Schéma de la modification d’argile.....	34
Figure II.5 : (a) :L’agitation de la suspension de CTAB (b) : Mt-CTAB obtenu avant le séchage.....	34
Figure II.6 : Schéma représentative des étapes de polymérisation.....	35
Figure II.7 : les étapes à suivre pour la préparation de la polyaniline (PANI).....	36
Figure II.8 : Résumé graphique des étapes de Synthèse des nanoparticules de polyaniline /Mt-Na.....	37
Figure II.9 : Les différentes étapes de la synthèse et la filtration des nanocomposites.....	37
Figure II.10 : résumé graphique de procédé de synthèse et de filtration des nanocomposites.....	39
Figure II.11 : Des photos montrent les étapes de la synthèse du Pani/Mt-CTAB.....	39
Figure II.12 : Appareil de bain à ultrason utilisé.	40
Figure II.13 : image représentative les plaques ITO après étalement.....	40
Figure II.14 : Image représente : A/le four utilisé – B/Les plaques dans le four.....	41
Figure II.15 : Les plaques ITO après le séchage.....	41
Figure II.16 : schéma représentative l’électrodéposition par trois électrodes.....	42
Figure II.17 : La cellule électrochimique.....	43
Figure II.18 : Le montage du système électrochimique.....	44
Figure II.19 : L’appareille spectroscopie infrarouge.....	45
Figure II.20 : Représentation schématique de la diffraction des rayons X par des cristaux selon la condition de Bragg.....	47
Figure II.21 : Appareillage de la Diffractomètre DRX.....	47

Figure II.22 : Allure générale d'une courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.....	48
Figure II.23 : Chronopotentiogramme typique d'un système électrochimique réversible.....	49
Figure III.1 : Diffractogramme de DRX des nanocomposites Mt-CTA ⁺ -PANI.....	51
Figure III.2 : Diffractogramme de DRX de Mt/CTA ⁺	52
Figure III.3 : Diffractogramme de DRX de la couche mince sur ITO (Mt-CTA ⁺ /PANI).....	52
Figure III.4 : Diffractogramme de DRX des nanocomposites Mt-PANI.....	53
Figure III.5 : Diffractogramme de DRX de couche mince sur ITO (ITO/ Mt-PANI).....	53
Figure III.6 : Spectres IR des nanocomposites Mt/Polyaniline.....	54
Figure III.7 : Spectres IR de film déposé sur ITO (ITO-Mt/Polyaniline).....	55
Figure III.8 : Spectres IR de film déposé sur ITO (ITO-Mt-CTA ⁺ /Polyaniline).....	55
Figure III.9 : Voltagramme de la couche mince ITO/mt/Polyaniline.....	56
Figure III.10 : Voltagramme de la couche mince ITO/mmt-CTA ⁺ /Polyaniline.....	57
Figure III.11 : Variation de l'intensité de courant en fonction du temps (ITO/NC-Mt-CTA ⁺ /PANI) HCL.....	58
Figure III.12 : Variation de l'intensité de courant en fonction du temps (ITO/NC-Mt/PANI) H ₂ SO ₄ 1M.....	58
Figure III.13 : EDX du nanocomposite à base de montmorillonite sidique Mt-Na.....	59
Figure III.14 : EDX du nanocomposite à base de l'argile modifiée au CTAB (Organophile).....	60
Figure III.15 : EDX du support verre revêtu en dioxyde indium-étain de la couche mince en nanocomposite Mt-CTA ⁺ /PANI.....	6
Figure III.16 : Image MEB des nanocomposites a) et b) NC Mt-CTA ⁺ /PANI,.....	62

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces.....	7
Tableau I.2 : Surface spécifique et C.E.C de quelques minéraux argileux.....	11
Tableau II.1 : Compositions chimique de la bentonite brute utilisée.....	32
Tableau III.1 : Constituants de NC-Mt/PANI déterminés par EDX et exprimés en « % » de poids atomique.....	59

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

ITO : L'oxyde d'indium dope à l'étain.

Mt : montmorillonite.

T-O : Tétraédrique – octaédrique.

T-O-T : Tétraédrique - octaédrique – tétraédrique.

T-O-T-O : Tétraédrique - octaédrique – tétraédrique – octaédrique.

CEC : Capacité d'échange cationique.

PCE : polymères conducteurs composites ou extrinsèques.

PCI : Les polymères conducteurs intrinsèques.

PANI : polyaniline.

H₂SO₄ : acide sulfurique.

HCl : acide chlorhydrique.

(NH₄)₂S₂O₈ : persulfate d'ammonium.

pH : Potentiel hydrogène.

CTAB : Bromure de cetyltriméthylammonium.

INTRODUCTION GENERALE

Durant les dernières années, les nanocomposites à base de polymères ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs propriétés remarquables en comparaison avec les polymères classiques [1] telles que la rigidité, la ténacité, la résistance chimique, les propriétés barrière et la stabilité thermique [2]. Diverses charges minérales et organiques ont été utilisées pour accéder à ces nanocomposites : les nanoparticules de silice [3], les nanotubes de carbone[4], les particules métalliques...

Les argiles restent toutefois, de loin les plus utilisées pour accéder à ces matériaux [5]. Ce minéral répandu et disponible permet d'améliorer sensiblement les propriétés mécaniques [6], thermiques [7], barrière [8] ainsi que les propriétés retardatrices de flamme des nanocomposites sans augmenter leur densité ou réduire leur transparence et ce, relativement aux matériaux originaux. Des taux de charges faibles de l'ordre de 1-5% en poids par rapport à la matrice de base sont suffisants pour accéder aux performances souhaitées.

L'amélioration des propriétés des nanocomposites polymère-argile s'explique par le haut facteur de forme des argiles ainsi que leurs surfaces spécifiques élevées [2].

L'argile par sa structure bidimensionnelle expansible, est aussi connue pour être un matériau hôte de choix qui permet d'accueillir diverses molécules organiques notamment les molécules tensioactives cationiques. Les matériaux hybrides résultants sont utilisés dans diverses applications comme adsorbants, membranes artificielles, catalyseurs et supports pour l'élaboration de nanocomposites...

L'objectif de ce travail est de préparer de nouveaux nanocomposites argile-polyaniline en utilisant des argiles purifiées et des argiles modifiées en CTAB par la suite vont être déposer par deux méthodes sur des substrats en verre revêtu d'une couche mince de dioxyde indium étain méthode d'étalement (Doctor Blade) et la méthode d'électrodéposition.

Avant d'entamer l'étude, nous présenterons dans le premier chapitre de ce mémoire, une vue globale sur les nanocomposites polymère-argile (synthèse, classification, structures et propriétés) et plus particulièrement sur les systèmes nanocomposites polystyrène-argile décrits dans la littérature.

Le deuxième chapitre sera divisé en deux parties. Dans une première partie, nous présenterons la synthèse de différentes méthodes de polymérisation.

Nous évaluerons en deuxième partie les méthodes envisager de dépôts afin d'élaborés des électrodes argile/polymère conducteur.

Le troisième et dernier chapitre de ce manuscrit sera consacré à caractériser les matériaux obtenus par différentes techniques : spectroscopie infrarouge (IR), et diffraction de rayons X (DRX), la voltamétrie cyclique, EDX et MEB et nous terminerons par une conclusion.

CHAPITRE I

Recherche bibliographique

Introduction :

Ces dernières années, de nombreux laboratoires à travers le monde se sont intéressés à l'étude des argiles en raison de leur abondance dans la nature, de l'importance des surfaces qu'elles offrent, de la présence de charges électriques sur cette surface et surtout de l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, également connus sous le nom de cations compensateurs, jouent un rôle essentiel dans l'hydratation, le gonflement, la plasticité et la thixotropie. De cette façon, ils donnent aux argiles des caractéristiques hydrophiles [9].

Les substances argileuses se trouvent partout à la surface de la terre. Les minéraux argileux sont des phases minérales pures qui représentent des proportions variables du matériau global.

En raison de leurs propriétés micro et macroscopiques, les argiles jouent également un rôle crucial dans le stockage. Elles peuvent être utilisées pour diverses applications. Elles sont employées en plus de la production de matériaux de construction, par exemple pour la création de matériaux polymères, le raffinage d'huile alimentaire, la cosmétique ou la médecine [10].

Dans ce chapitre, nous nous concentrons d'abord sur les argiles, en particulier la montmorillonite. Ensuite, nous avons effectué une recherche bibliographique sur les principales caractéristiques des matériaux polymères conducteurs, en particulier la polyaniline. Finalement, une étude a été réalisée sur la création de nanocomposites en utilisant un polymère et de l'argile purifiée. Nous avons déposé ces matériaux sur des plaques ITO pour les caractériser en utilisant deux méthodes de dépôt, à savoir l'électrodéposition et le dépôt par doctor Blade.

I.1. Partie A : Aperçu sur les argiles

I.1.1. Généralité :

Les argiles sont parmi les minéraux les plus communs sur la surface de la terre et utilisées depuis longtemps dans différents domaines, le terme argile fait référence aux minéraux naturels, qui sont présents dans de petites particules minérales (de l'ordre du μm), principalement des poudres, qui sont plastiques lorsqu'elles contiennent suffisamment d'eau ou durcissent lorsqu'elles sèchent. Les argiles en feuillets de silicate sont souvent assimilées aux composés phyllosilicates [11].

Cette argile est une poudre minérale, principal constituant des argiles bentonitiques (famille des smectites ou phyllosilicate), largement utilisées dans de nombreux secteurs industriels (pharmacie, cosmétique, chimie, génie civil, agroalimentaire ...). L'argile la plus étudiée dans l'industrie de la recherche est la montmorillonite (MMT) [12]. Elle est utilisée sous forme

pâteuse ou à l'état de poudre pour la réalisation de barrières étanches pour les déchets industriels et ménagers (géomembranes bentonitiques) et les déchets radioactifs (barrières ouvragées ; poudre compactée). À l'état liquide, la boue de bentonite se définit comme une suspension eau-argile [13].

I.1.2. Définition :

Au tant que matière première brute, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. Le comportement des argiles dépend d'une manière générale de leur minéralogie, granulométrie et de leur histoire géologique. Une argile peut être définie en fonction de critères minéralogiques et granulométriques :

✚ Du point de vue minéralogique, les argiles sont des roches sédimentaires, silicoalumineuses, constituées de variétés de minéraux très fins. Les constituants fondamentaux de cette roche sont les phyllosilicates en plus de divers autres composés tels que le quartz, les carbonates, les oxydes [14][15].

✚ Du point de vue granulométrique, en pédologie et mécanique des sols, une argile (ou fraction argileuse d'un sol) est définie comme étant la fraction inférieure à 2 microns.

Cependant, dans tout matériau argileux, les fractions granulométriques supérieures (de 2 à 20 microns) contiennent également des minéraux argileux (phyllosilicates : mica, chlorite, vermiculite) [9].

I.1.3. Origine de la Bentonite :

c'est une argile en partie amorphe avec une composition variable. Elle contient plus de 75 % de montmorillonite, mais d'autres minerais d'argile telles que l'illite et la kaolinite peuvent être présents, aussi bien qu'une quantité variable de minerais détritiques non-argileux. Bien que certaines bentonites semblent relativement pures, la teneur des minerais non argileux est très rarement en dessous de dix pour cent. La cristobalite est fréquemment présente en bentonite. La composition de la montmorillonite elle-même change d'une bentonite à l'autre, dans son treillis ou en forme d'ions échangeables. En conséquence, les caractéristiques de la bentonite peuvent changer d'un produit à l'autre [14].

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie).

I.1.4. Classification des minéraux argileux :

La classification des minéraux argileux dépend de plusieurs paramètres tels que la combinaison de feuillets (T-O, T-O-T, T-O-T-O), le type de cations dans l'octaèdre et le tétraèdre, la charge de la couche et la nature des espèces dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau

...). Le critère le plus simple et le plus employé pour la classification est le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres constitutifs des argiles. En effet, deux grandes classes des argiles sont définies :

- Les argiles phylliteuses.

- Les argiles fibreuses.

- Les argiles phylliteuses sont les plus répandues et les plus étudiées. Il s'agit de phyllosilicates minéraux formés par l'empilement de feuillets, chaque feuillet (épaisseur de 7, 10 et 14Å) est lui-même constitué de plusieurs couches.
- Les argiles fibreuses (interstratifiés) sont des minéraux dans lesquels les feuillets sont alternés ou, le plus souvent, les espaces interfoliaires sont différents [16].

On distingue ainsi trois principaux types d'argiles phyllosilicates :

I.1.4.1. Les argiles de type 1/1 (T-O) :

Ils sont constitués de feuillets comprenant une couche tétraédrique, accolée à une couche octaédrique. La distance basale est de l'ordre de 7Å. Dans la couche tétraédrique, chaque tétraèdre SiO_4^{4-} est lié aux tétraèdres voisins par trois de ses sommets. Le quatrième sommet assure le lien avec le cation de la couche octaédrique (Figure I.1) [17,18].

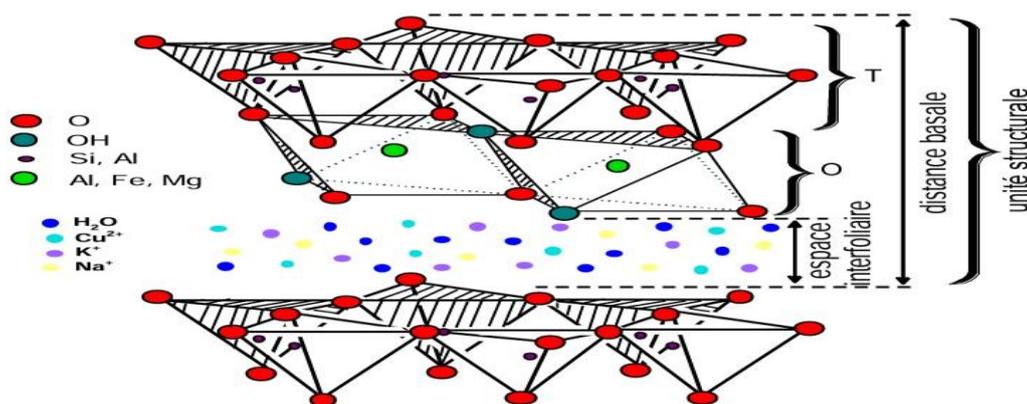


Figure I.1 : Représentation des empilements de tétraèdres et d'octaèdres (cas de la kaolinite).

I.1.4.2. Les argiles de type 2/1 (T-O-T) :

Les feuillets des argiles minéraux de type 2/1 sont constitués de deux couches tétraédriques séparés par une couche octaédrique (Figure I.2) [19]. L'équidistance caractéristique varie de 9 à 15 Å selon le contenu de l'interfeuille, elle est de :

- 9 Å si l'espace est vide (groupe à pyrophyllites-talcs).
- 10 Å si les cations interfoliaires sont anhydres (cas de K^+ pour le groupe des micas et micas durs).
- 12,5 Å si les cations échangeables interfoliaires sont entourés d'une couche d'eau (cas de Na^+ pour le groupe des smectites et celui des vermiculites).
- 15 Å si les cations échangeables interfoliaires sont entourés de deux couches d'eau (cas de Ca^{2+} pour le groupe des smectites et celui des vermiculites) [20].

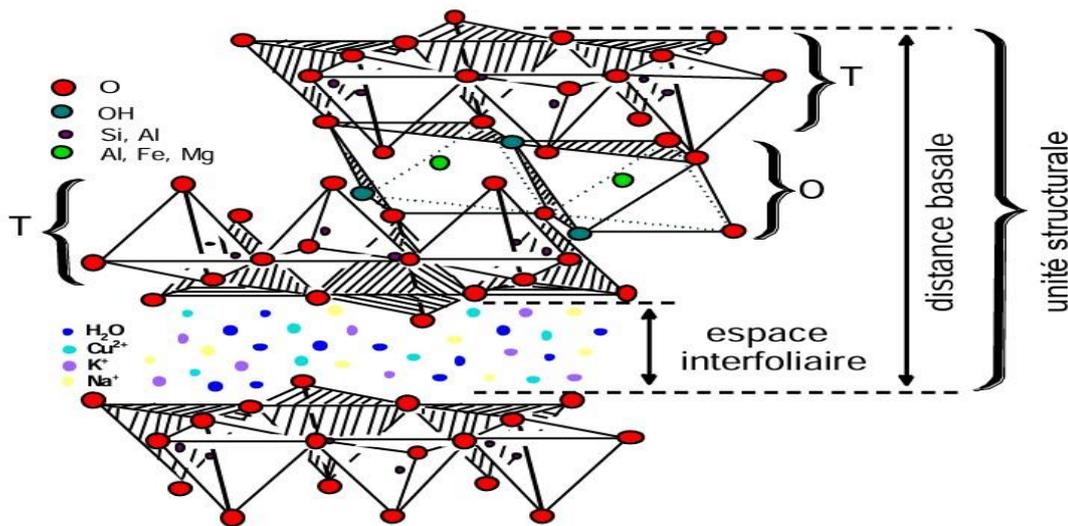


Figure I.2 : Représentation des empilements de tétraèdres et d'octaèdres (cas de la Montmorillonite).

Les unités élémentaires restent en cohérence les uns aux autres sous l'effet des interactions électrostatiques les forces de Van der Waals ainsi que la formation des liaisons hydrogènes [19].

En l'absence de substitution cationique, le déficit de charge est nul et il n'y a pas de cations dans l'espace interfoliaire. Souvent, cependant, dans les minéraux de type 2/1, des substitutions cationiques sont observées. Dans les tétraèdres, elles correspondent au remplacement de Si^{4+} par Al^{3+} et/ou Fe^{3+} . Dans les octaèdres, Al^{3+} est remplacé par Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} et Fe^{2+} ou Mg^{2+} par Li^+ . Cette substitution entraîne un déficit de charge positive au niveau du feuillet [17].

I.1.4.3. Les argiles de type 2/1/1 (T-O-T-O) :

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T :O :T et de couches octaédriques interfoliaires. Dans ce type des minéraux l'épaisseur est d'environ 14 Å [21].

Le tableau I.1 montre la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces.

Tableau I.1 : Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces[22].

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

I.1.5. Structure des argiles :

La cellule de base des minéraux argileux est appelée cristallite, elle est constituée d'un feuillet et d'un inter-feuille appelée aussi espace interfoliaire. Chaque feuille est lui-même formé de la superposition de deux ou plusieurs couches cristallisées. L'interfeuille est constitué d'eau assurant une liaison électrochimique entre les feuilles. Ces feuillets élémentaires constitués par deux types de plans. Il s'agit du plan de tétraèdres et du plan d'octaèdres.

I.1.5.1. Couche tétraédrique :

Le plan de tétraèdres, noté Te, est composé de tétraèdres d'atomes d'oxygène autour de chaque atome de silicium (Figure I.3). Un tétraèdre est lié à un autre par le biais d'une liaison hautement covalente grâce au partage d'atomes d'oxygène, le cation tétraédrique généralement Si⁴⁺, peut être substitué par Al³⁺ ou Fe³⁺ [23,24].

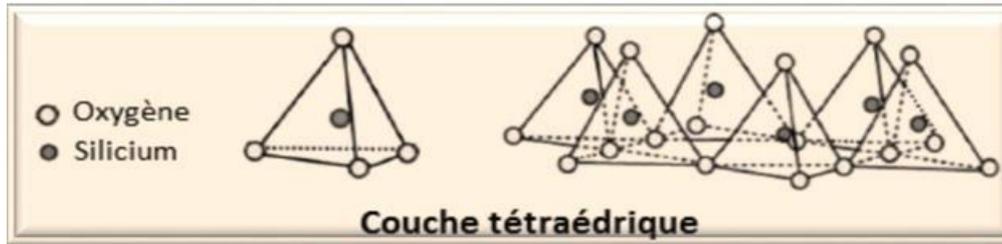


Figure I.3 : Représentation de la couche tétraédrique [25].

I.1.5.2. Couche octaèdres :

Le plan d'octaèdres, noté Oc, est formé par des atomes d'oxygènes et des groupements hydroxyles autour de chaque atome d'aluminium (Figure I.4), les cations octaédriques sont généralement Al^{3+} , Mg^{2+} ou Fe^{3+} [26,27].

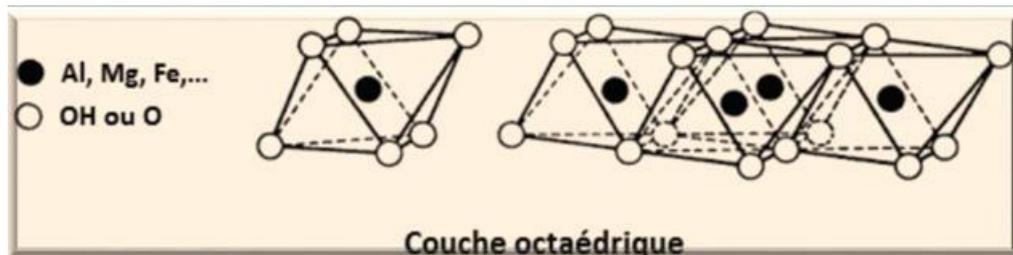


Figure I.4 : Représentation de la couche octaédrique [25].

I.1.6. La Montmorillonite :

Le terme de Montmorillonite donnée en 1847 par DAMOU et SALVETAT dérive d'une roche trouvée à « MONTMORILLON » dans la Vienne-France. Ce minéral argileux est commercialisé sous le nom « BENTONITE » qui dérive d'une roche trouvée dans le FORT BENTON dans le WYOMING-USA en 1883 [28].

La Montmorillonite c'est une argile très répandue et là plus couramment utilisée pour la préparation de polymère-nano composite [29].

La Montmorillonite est un phyllosilicate de type T : O : T, appartenant à la famille des smectites. Les feuillets de la montmorillonite sont formés par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques, ces trois couches sont liées entre elles par des atomes d'oxygène (Figure I.2) [30].

La Montmorillonite se disperse facilement dans l'eau. On obtient une suspension dont les propriétés sont en fonction des caractéristiques suivantes :

I.1.6.1. Capacité d'échange cationique (CEC) :

La capacité d'échange cationique d'une argile résulte de la substitution iso-morphique des atomes d'aluminium de la couche octaédrique par des atomes de Mg^{2+} et Fe^{3+} et de la substitution de Si^{4+} par Al^{3+} dans la couche tétraédrique induisant un déficit en charge du feuillet qui est compensé par la présence des cations compensateurs [31].

Les liaisons entre les feuillets sont faibles et encore plus avec la présence des molécules d'eau, ce qui permet aux cations compensateurs interfoliaires ou superficiels de s'échanger avec les cations des solutions mises en contact avec l'argile, ces cations sont appelés « cations échangeables »[32].

I.1.6.2. Capacité de gonflement :

L'une des propriétés les plus remarquables de la montmorillonite est son pouvoir d'être gonflé dans un milieu aqueux. La structure cristallographique et l'interaction très faible créée entre les feuillets par les ions compensateurs vont entraîner une forte réactivité avec l'eau, l'argile va avoir un caractère hydrophile, ce qui conduit à une importante capacité de gonflement qui est un paramètre clef pour la dispersion d'argile dans les matrices organiques [33]. Il faut distinguer le gonflement interfoliaire du gonflement inter-particulaire, le premier mode est indépendant du type d'argile, puisque l'eau ne pénètre pas à l'intérieur des feuillets d'argile mais bien entre elles [34].

Contrairement, le gonflement interfoliaire est très dépendant du type d'argile.

I.1.6.3. Surface spécifique :

La surface spécifique de l'argile minérale est augmentée sous l'effet de la pénétration des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire. Contrairement aux argiles de type T-O, la montmorillonite qui a une capacité de gonflement élevé présente une surface spécifique interne importante, fournit par chaque feuillet faisant partie du réseau. La montmorillonite présente une surface spécifique d'environ $800 \text{ m}^2/\text{g}$, avec $750 \text{ m}^2/\text{g}$ pour les feuillets internes et $50 \text{ m}^2/\text{g}$ pour les feuillets externes. Les smectites présentent alors une surface spécifique largement supérieure à celles des autres groupes d'argiles, ce qui en fait les candidates idéales pour la réalisation de nanocomposites [35].

I.7. Argiles modifiées :

Les premiers travaux sur la synthèse et les propriétés texturales des argileux modifiées inorganiques et similaires à celles des zéolites ont été réalisés par quelques laboratoires pionniers [36][37].

A cause de leur grande performance et surtout leurs stabilités thermiques et dans une dynamique de recherches scientifiques pluridisciplinaires, de nombreux laboratoires de recherches scientifiques de différents horizons et de différentes spécialités se sont intéressés aux argiles modifiées.

La modification des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire.

De nombreux travaux sur les argiles modifiées rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation texturales.

On peut donc classer les argiles modifiées en trois grandes catégories : les complexes organoargileux, les inorgano-argileux et les organo-inorgano-argileux [38].

I.1.7.1. Famille des Complexes Organo-Argileux :

Les argiles modifiées par des composés organiques décrites initialement par Barrer qui introduisit dans l'espace interfoliaire des ions alkylammoniums et qui ont ensuite été développées par d'autres auteurs à partir du 1,4 diazobicyclo (2, 2,2) octane. Leur utilisation comme catalyseurs a été restreinte à des réactions effectuées à des températures inférieures à 300°C, au-delà de laquelle, les intercalaires organiques sont décomposées, conduisant à l'effondrement de la structure microporeuse [38][39].

I.1.7.2. Famille des Complexes Inorgano-Argileux :

Les argiles modifiées par des composés organométalliques, particulièrement intéressant en catalyse, ont été développées par Pinnavaia et al. Selon une méthode qui consiste à immobiliser dans l'argile des espèces cationiques de type catalyseurs de Wilkinson telles que par exemple : $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Ir}(\text{CO})_{12}$. Ils conduisent à des activités et des sélectivités particulières dans les réactions d'hydrogénation et d'isomérisation [38][40].

I.1.7.3. Famille des complexes inorgano-argileux :

De nombreux travaux ont été réalisés dans ce sens selon la nature des polycations métalliques. Tous les matériaux résultants, appelés communément argiles intercalées soumis à

des calcinations donneraient des argiles pontées bien expansées par les piliers de grappes d'oxydes métalliques [40].

Ces argiles pontées qui sont très stables thermiquement se caractérisent généralement par de grandes distances basales, de fortes acidités et des propriétés texturales très importantes (surfaces spécifiques et réseaux microporeux importants). Cette nouvelle classe de matériaux bidimensionnels, que nous désignerons par la suite par Complexes Inorgano- Argileux en Poudre (CIAP) a connu une très large application dans plusieurs domaines comme la séparation, la catalyse hétérogène et l'adsorption notamment envers les polluants inorganiques (métaux lourds en particulier) [42].

I.1.8. Propriétés physico-chimiques des argiles :

les minéraux argileux peuvent être classés selon des propriétés suivantes [19] :

- La surface spécifique.
- La capacité d'adsorption d'eau.
- La charge de leurs surfaces.
- La structure microscopique .
- La capacité d'échanges ioniques.
- Le pouvoir de gonflement dans des milieux aqueux et organiques.
- La possibilité de greffage des molécules organique.

Tableau I.2 : Surface spécifique et C.E.C de quelques minéraux argileux [43].

Minéral	Surface interne (m ² /g)	Surface externe (m ² /g)	Surface totale (m ² /g)	C.E.C (m éq/100g)
Kaolinite	0	10-30	10-30	5-15
Illite	20-22	80-120	100-175	10-40
Smectites	600-700	80	700-800	80-150
Vermiculite	700	40-70	760	100-150
Chlorite	-	100-175	100-175	10-40

D'après les données de ce tableau, la surface spécifique semble être un paramètre important dans la caractérisation précise d'une famille d'argiles. En effet, plus le sol est fin plus la surface spécifique est élevé.

I.2. Partie B : Les polymères conducteurs

I.2.1. Historique :

Avec la production du nitrate de cellulose (1833) et la création de la première matière plastique : le « celluloïd » en 1865, le développement industriel des polymères a commencé. De nouvelles substances, comme la « bakélite » (Baekeland, 1909), furent créées à partir des goudrons d'huile et des produits de pyrolyse du bois à la fin du XIXe siècle. Les polymères étaient perçus jusqu'en 1920 comme des ensembles de petites molécules reliées entre elles par des liaisons faibles. En 1922, Staudinger (prix Nobel 1953), le fondateur de la chimie des hauts polymères et inventeur du terme « macromolécule », condamna cette hypothèse en affirmant que ces liaisons étaient covalentes. Ces résultats furent confirmés par Carothers en 1926, avec la fabrication des polyamides (nylon 6.6). De cette manière, naquit « la chimie macromoléculaire ». Les études se poursuivirent ensuite, parfois pour élaborer des théories (Flory et Huggins, 1942), parfois pour élaborer de nouvelles méthodes de synthèse (Ziegler et Natta, Chauvin, Schrock et Grubbs, etc.)

(Tableau I.3). De nos jours, on se concentre sur l'exploration de nouvelles méthodes de polymérisation afin d'obtenir des polymères avec une architecture diversifiée et une structure bien définie. En outre, on utilise de plus en plus des polymères biodégradables ou issus de la biomasse dans certaines applications [44].

I.2.2. Définition :

Le mot polymère vient du grec « poly » signifiant plusieurs et « meros » parties ou unités. Un polymère est un composé de masse moléculaire élevée formé à partir de petites molécules appelées monomères. Leur nombre peut varier de 100 à 100 000 unités. Les propriétés d'un polymère ne varient pas si l'on fait varier ce nombre, en plus ou en moins, de quelques unités [45][46].

Les polymères sont considérés comme matériaux révolutionnaires à cause de leur légèreté, leur résistance, leur faible coût de production et leur facilité de transformation. Les polymères sont des macromolécules constituées par l'enchaînement d'un grand nombre de molécules de taille beaucoup plus petite. Les petites molécules qui se combinent les uns aux autres par des liaisons covalentes sont appelées monomères, et les réactions par lesquelles elles se combinent sont appelées polymérisation. Ils peuvent être classés en polymères naturels, synthétiques ou de synthèse et en artificielles [47].

I.2.3. Les polymères conducteurs composites ou extrinsèques (PCE) :

Ils sont composés d'une matrice constituée d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice constituée soit de particules métalliques, soit de polymères conducteurs intrinsèques, soit 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 hôte, sont de l'ordre de 10 S/cm. Ce type de composite trouve des applications dans les encres conductrices pour circuits imprimés, les protections anticorrosion, l'emballage ou encore les supports antistatiques [21].

I.2.4. Les polymères conducteurs intrinsèques (PCI) :

Les polymères conducteurs intrinsèques sont constitués d'une chaîne principale conjuguée, avec une alternance de liaisons simples et doubles. Cette conjugaison permet l'établissement d'un réseau π délocalisé, responsable de la conductivité électrique. La conductivité étant de type polaronique, la mobilité des porteurs majoritaires (électrons ou trous suivant le type de conductivité n ou p) est généralement faible. C'est donc l'ajout de charges qui permet d'obtenir de fortes conductivités [48].

On peut classer les polymères conducteurs intrinsèques en différentes familles : les systèmes polyéniques, les systèmes aromatiques, les systèmes hétérocycliques aromatiques, les systèmes mixtes (par exemple aromatiques vinyléniques), etc. (voir Figure I.5) [49][50].

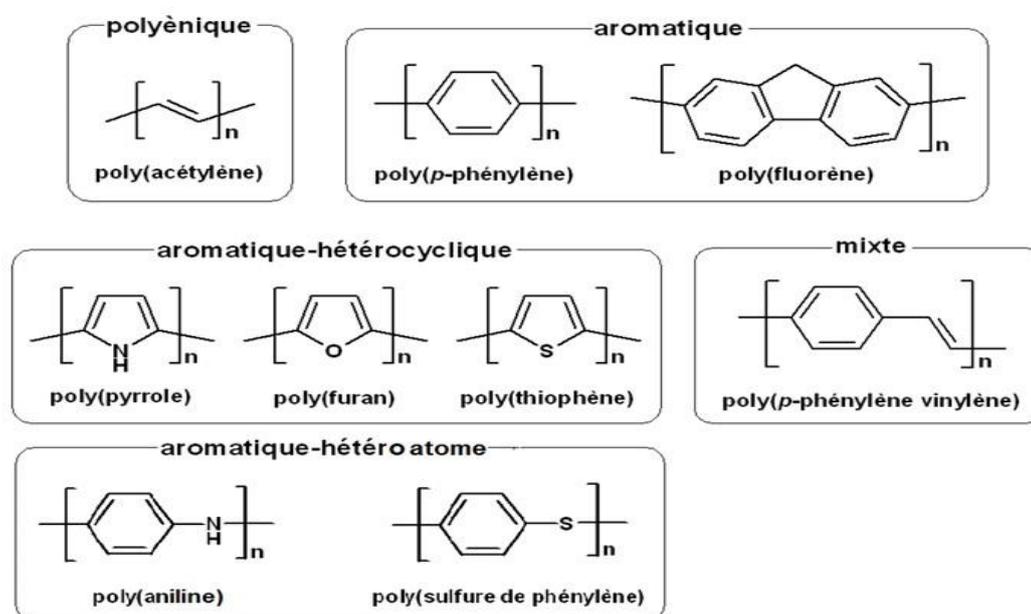


Figure I.5 : Exemples des polymères conducteurs π -conjugués à l'état neutre [51].

I.2.4.1 Classification des polymères conducteurs intrinsèques :

La grande majorité des polymères conducteurs appartient au groupe dit « polymères conjugués ». Ils sont classés par familles [52]:

- les systèmes polyéniques, comme le polyacétylène ;
- les systèmes aromatiques, comme le pol(p-phénylène) ;
- les systèmes mixtes aromatiques-vinyléniques, comme le poly(p-phénylène-vinylène) ;
- les systèmes hétérocycliques aromatiques, comme le polythiophène, le polypyrrole, le Polyfurane .

Les systèmes conjugués ne sont pas restreints à des structures linéaires, mais peuvent également être des molécules en étoile ou en réseaux tridimensionnels [53].

Certains polymères conducteurs, dont la chaîne principale contient des hétéroatomes, ne peuvent pas être considérés comme conjugués au sens strict. Les exemples les plus importants sont le polysulfure de p-phénylène et la polyaniline avec ses dérivés respectifs (Figure I.6).

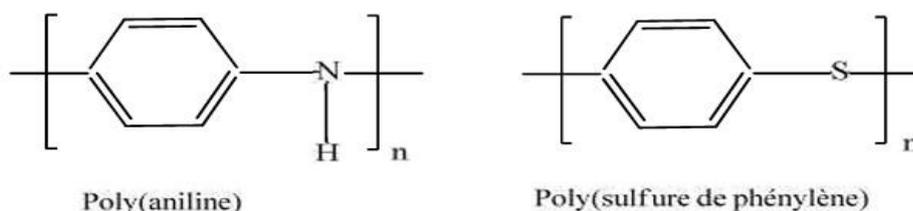


Figure I.6 :Exemples de polymères conducteurs avec des hétéroatomes.

I.2.5. La polymérisation :

Les techniques de synthèses les plus utilisées pour la préparation des polymères conducteurs sont :

I.2.5.1. Synthèse par voie chimique :

Initialement, les polymères conducteurs ont été synthétisés par voie chimique. Ce type de synthèse est généralement réalisé en présence des catalyseurs métalliques fortement réducteurs et nécessite un contrôle rigoureux des paramètres de synthèse.

La structure et les propriétés du composé obtenu sous forme de poudre ou de film dépendent fortement de la concentration, la composition du catalyseur, le solvant, la température et de la présence de traces d'oxygène ou d'humidité. Un grand nombre de polymères conducteurs ont été synthétisés par voie chimique (oxydation catalytique).

Les principaux polymères conducteurs tels que la polyaniline, le polypyrrole, le polythiophène ainsi que leurs dérivés sont généralement synthétisés par voie chimique. Le principal avantage de cette méthode de synthèse est la possibilité d'une production de grande quantité du polymère à faible coût de revient (le rendement assez élevé). Cependant, cette méthode présente plusieurs inconvénients tels que l'utilisation fréquente de solvants organiques toxiques, l'emploi dans certains cas de catalyseurs, de plus cette méthode de synthèse nécessite une étape de purification pour éliminer les traces de catalyseurs et des produits secondaires [54].

I.2.5.2. Synthèse par voie électrochimique :

L'électropolymérisation a été particulièrement utilisée ces dernières années comme procédé de synthèse de polymères isolants ou de polymères semi-conducteurs d'une manière satisfaisante. La plupart des polymères conducteurs peuvent être synthétisés électrochimiquement, le monomère ayant un potentiel d'oxydation dans un solvant approprié forme généralement un radical cationique qui à son tour, réagit avec un autre radical ou avec une autre molécule de monomère pour aboutir au polymère [55].

Cette technique consiste à déposer un film de polymère par oxydation (polymérisation anodique) à la surface d'une électrode de métal noble (or, platine) ou d'autres matériaux conducteurs (carbone vitreux, ITO). Les films obtenus par polymérisation électrochimique sont des films dont les propriétés et la structure sont mieux définies et contrôlées [56].

La synthèse électrochimique des polymères est généralement réalisée en différents modes : ce sont notamment le mode galvano statique en imposant un courant constant à l'électrode de travail, le mode potentiostatique en imposant un potentiel constant à l'électrode de travail, ou le balayage de façon cyclique dans un domaine de potentiel convenablement choisi.

L'électrosynthèse est effectuée soit dans une solution électrolytique comprenant un solvant organique anhydre et un électrolyte indifférent soit dans une solution électrolytique aqueuse. Pour la synthèse et l'étude électrochimique, on utilise la cellule suivante :

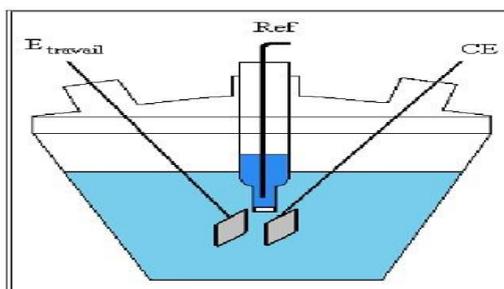


Figure I.7 : Schéma de cellule électrochimique courante.

Le système (Figure I.7) est constitué de trois électrodes : une électrode de travail, une contre électrode et une électrode de référence. L'ensemble est plongé dans l'électrolyte et relié électriquement à un appareillage de commande et à un microordinateur.

La synthèse électrochimique lorsqu'elle est réalisable, conduit généralement à des films de polymères à la surface de l'électrode. Les réactions ont lieu généralement sur des électrodes d'or, de platine ou de carbone vitreux. Les films de polymères ainsi obtenus sont des films dont les propriétés et la structure sont mieux définies et contrôlées.

En effet, cette technique présente les avantages suivants :

- une relative facilité de mise en œuvre,
- l'obtention de films d'épaisseur et de structure reproductibles,
- des réactions secondaires minimales et une grande spécificité des couplages donnant une bonne définition stérique et chimique des films,
- une adhérence et une homogénéité des films greffés,
- la possibilité d'étude de la croissance et de la caractérisation des films par des techniques spectroscopiques et électrochimiques [55].

I.2.6. Le mécanisme de polymérisation :

Le mécanisme de la réaction de synthèse de la PANI est schématisé sur la figure I.8. C'est une polymérisation radicalaire en chaîne qui implique trois étapes : initiation ou amorçage, propagation et terminaison. L'initiateur qui provient de la décomposition de l'agent oxydant $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ en deux radicaux libres, réagit avec le monomère en produisant une espèce réactive qui peut réagir avec un autre monomère et résulter en une nouvelle espèce réactive. Le processus de propagation continu jusqu'à ce que le monomère soit épuisé. Le polymère précipite lorsque les bouts de chaînes réactifs sont désactivés par couplage, c'est l'étape de la terminaison[57].

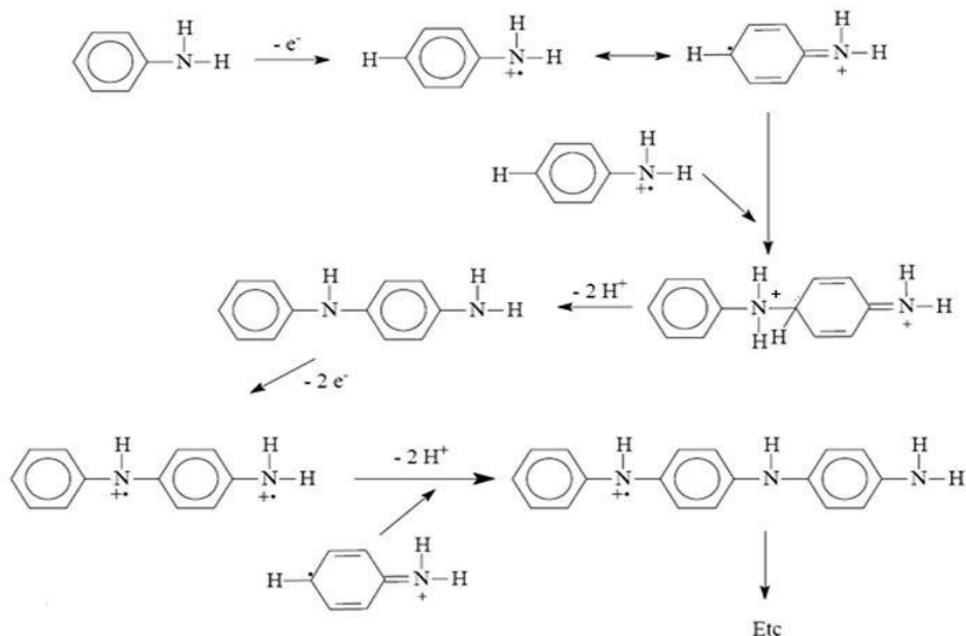


Figure I.8 : Mécanisme de polymérisation de l'aniline, proposée par Wei et al [58].

I.2.6.1. Etude de la polyaniline :

La polyaniline (PANI) est principalement synthétisée par polymérisation oxydante soit par voie chimique ou électrochimique [59][60], à partir de l'aniline (monomère). Bien qu'un grand nombre d'agents d'oxydations aient été testés, le persulfate d'ammonium ((NH₄)₂S₂O₈) reste toujours le plus utilisé. Selon le degré d'oxydation des atomes d'azote, la PANI existe sous différents états d'oxydation (Figure I.9), les 3 états principaux formes sont :

- la leucoéméraldine : c'est l'état la plus réduit de la PANI (100% de motifs à l'état réduit de type benzène diamine), elle est sous forme d'un solide blanc qui s'oxyde à l'air.
- l'éméraldine : un solide bleu constitué de 50% de motifs réduits benzène diamine et 50% de motifs oxydés de type quinone diimine, c'est la forme stable de la PANI.
- la pernigraniline : un solide rouge composé d'enchaînements de 100% de motifs oxydés de type quinone diimine. Ce solide est facilement hydrolysé en milieu acide [19].

Sous sa forme éméraldine sel, la PANI est un matériau conducteur qui peut être obtenu par dopage redox à partir de la forme leucoéméraldine lors de réactions d'oxydation chimiques ou électrochimiques.

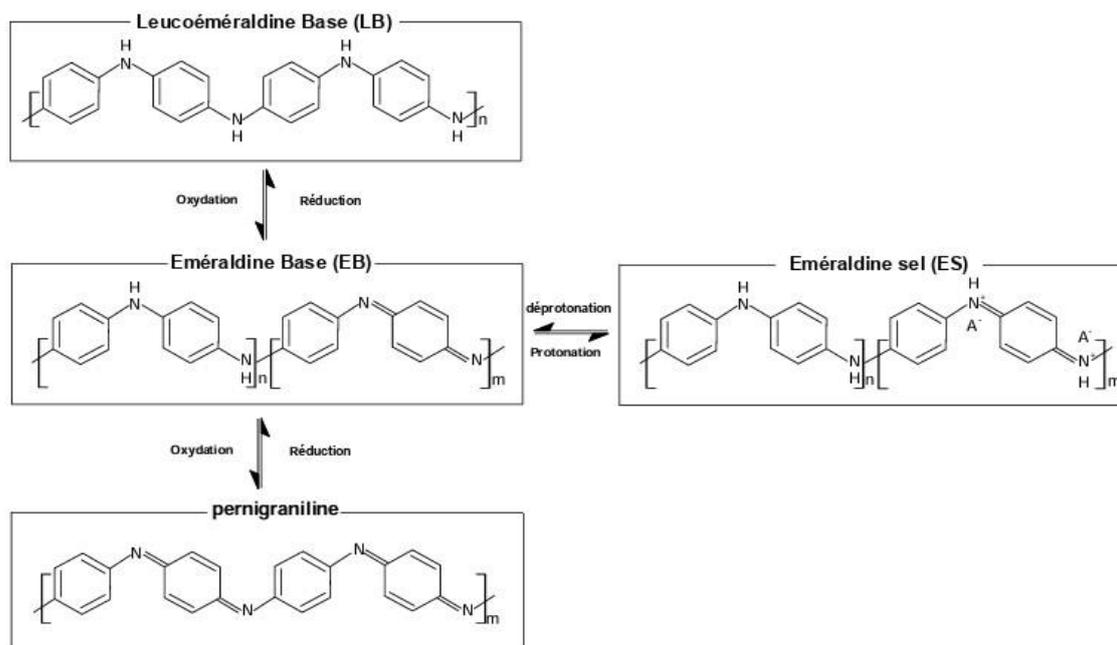


Figure I.9 : Les principaux états d'oxydation de la polyaniline [19].

Différemment aux autres polymères aromatiques, la PANI présente la particularité par la présence des atomes d'azote qui permettent l'obtention de la forme éméraldine sel, soit par oxydation de la forme leucoéméraldine base (dopage type p) par un acide de Lewis [61][62] ou par une simple protonation de la forme éméraldine base par un acide de Brönsted [63].

Le dopage protonique conduit à une forte souplesse de PANI car un grand nombre de réactions peut être envisagé à partir du moment où les chaînes polymères présentent plusieurs sites fonctionnels. Lorsque la PANI a subi un dopage par des acides inorganiques comme H₂SO₄ ou HCl la structure obtenue est infusibles et insolubles dans les solvants usuels [19].

Afin d'améliorer la solubilité de la PANI dopée elle doit être greffées par des groupements pendants alkyles et alkoxy ou par des réactions de copolymérisation [64], ainsi possible par l'ajout d'un dérivé d'aniline [65]. La solubilité fut en effet améliorée mais les propriétés de transport électronique demeurèrent médiocres [66].

En gardant le squelette σ , le processus de dopage entraîne différents changements dans la structure de PANI notamment le système π -conjugué, dans cet état instable, les chaînes cherchent l'équilibre structurale, elles se réarrangent ainsi en raison de l'insertion des contre ions, et l'ordre de certaines liaisons diminue, influençant les propriétés vibrationnelles du système qui peuvent être caractérisé par spectroscopie Raman ou infrarouge. Sous l'influence de dopage, les états énergétiques créés peuvent être étudiées par la spectroscopie UV-visible [19].

On peut également citer le cas des PANI auto-dopées (Figure I.10), dans ce cas des groupements dopants notamment les acides sulfoniques [67], phosphoniques [68] ou boroniques [69] peuvent être greffées sur les chaînes de polyaniline. La PANI autodopée s'offre une solubilité meilleure avec l'avantage d'être soluble dans l'eau [70], et surtout reste conductrice sur une large gamme de pH. La différence entre la PANI auto-dopée et dopée par un dopant extérieur est que la première série reste dopée jusqu'aux des pH très basiques alors que la deuxième se dédope vers des pH de 4~5.

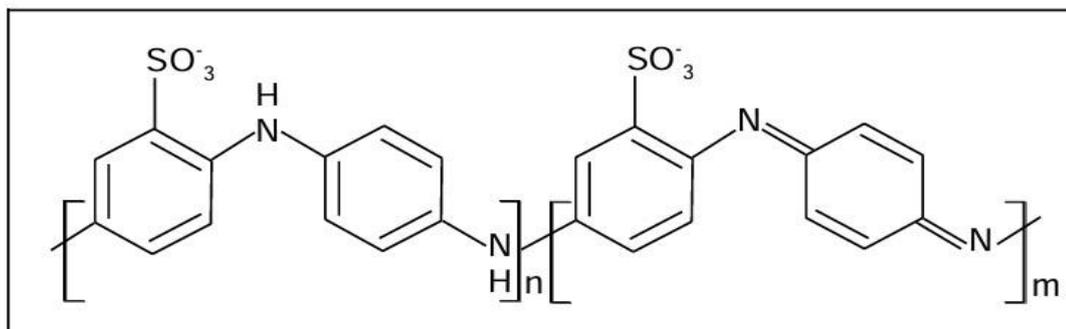


Figure I.10 : Exemple de PANI auto-dopée contenant des dopants sulfoniques [19].

Finalement, les propriétés des PANI dopées dépendent non seulement de la qualité de la PANI (selon le mode de synthèse et de purification) et des propriétés du dopant associé, mais également au solvant utilisé, au mode de mise en œuvre et des interactions spécifiques entre les différents composants [19].

I.2.6.2. dérivés de la polyaniline :

Les dérivés substitués par des anneaux de polyaniline sont connus depuis le début du XXe siècle. En 1910, Green et Woodhead ont étudié la synthèse de polyaniline substituée par du 2-méthyle, c'est-à-dire de la poly(o-toluidine) [71]. Ces polymères (Figure I.11) peuvent être obtenus en utilisant de l'aniline substituée « ortho » ou « méta ». Les structures des chaînes des polymères obtenus par polymérisation des dérivés de l'aniline, qui ne diffèrent que par la position du groupe latéral (comme l'ortho-toluidine et la méta-toluidine), semblent être presque identiques, que la synthèse chimique ou électrochimique soit appliquée [72][73]. Les petites différences sont principalement dues au fait que dans le cas des anilines o-substituées, l'une des positions « ortho » est bloquée – ce qui diminue le pourcentage de couplage « ortho » indésirable. Le produit a une structure plus régulière, ce qui permet d'obtenir des rendements de polymérisation plus élevés. Les anilines substituées « para » ne polymérisent pas [74], car la formation de longues chaînes est bloquée par le substituant « para » ; la formation d'oligomères est observée dans ce cas.

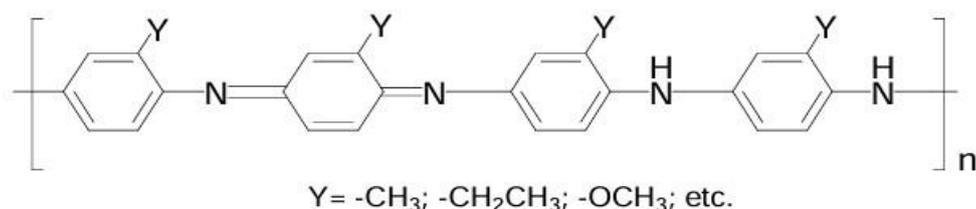


Figure I.11 : Polyaniline substituée par un anneau sous forme semi-oxydée.

Les propriétés des polymères obtenus dépendent principalement du type et de la taille du substituant. L'amélioration de la solubilisation étant l'un des principaux objectifs de cette recherche, des groupes alkyle et alcoxy relativement flexibles ont été choisis. La polymérisation de monomères avec des groupes latéraux volumineux améliore la solubilité, mais diminue considérablement le poids moléculaire [75].

I.2.7. Applications de la polyaniline :

La polyaniline (PANI) fait partie d'une grande famille de polymères conducteurs utilisés dans différentes applications, grâce à sa synthèse simple et à sa grande disponibilité. Grâce à un nouvel intérêt pour les caractéristiques conductrices de la polyaniline, la recherche a été renouvelée et de nouvelles applications ont été développées ; on peut mentionner [76] :

- Le stockage d'énergie : batteries et piles au lithium (piles commercialisées).
- Les afficheurs électrochromes (écrans plats, diodes).
- Les capteurs à gaz, biocapteurs (analyse d'ADN, de protéines, antipollution).
- Les textiles conducteurs (chauffants par effet Joule).
- L'optique non linéaire ; les transistors organiques, les supercondensateurs et les Cellules photovoltaïques.
- La protection contre la corrosion (remplaçant des phosphates ou chromates) et les Peinture conductrice.

I.3. Partie C : Les nanocomposites

I.3.1. Définition:

Le terme de nano composite décrit un matériau biphasé dont la phase de renfort présente une dispersion de taille nanométrique. La matrice peut être métallique, céramique ou polymère ; dans le cadre de ce dossier, seul le dernier type sera considéré. D'un point de vue général, il est couramment admis de classer les nano composites suivant le facteur de forme de la charge incorporée (rapport entre la longueur et l'épaisseur ou le diamètre).

C'est notamment grâce à un rapport surface/volume élevé de leur renfort que les nano composites intéressent chercheurs et industriels. De fait, une petite quantité de renfort peut suffire à obtenir un effet observable sur les propriétés macroscopiques du matériau composite. Ainsi, un renfort de nanotubes de carbone améliore les conductivités électrique et thermique [77].

I.3.2. Nanocomposites à matrices polymères, céramiques et métalliques:

Comme c'est le cas pour les matériaux composites classiques qui se rangent en trois catégories - les matériaux composites à matrice organique (CMO), les matériaux composites à matrice céramique (CMC) et les matériaux composites à matrice métallique (CMM) -, les matrices des nano composites peuvent être polymères, céramiques ou métalliques.

Dans la famille des nano composites à matrice céramique, le SiO₂/Fe pourrait servir de catalyseur haut performance. Dans celle des nano composites à matrice métallique, Ni/PZT pourrait servir à la conception de revêtements résistant à la chaleur. Enfin, dans celle des nano composites à matrice polymère, le polycaprolactone (un polyester biodégradable)/SiO₂ pourrait être utile à la mise en œuvre d'os biodégradables pour la réparation de tissus du squelette [77].

I.3.3. Historique des nano composite Les nano composites:

Ont un concept très ancien mais le terme lui-même est récent. En effet, une large variété de nano composites existe déjà dans la nature comme les os, coquillages, les toiles d'araignée, les épines d'oursins, les dents ... Ces nanostructures sont fabriquées par les organismes biologiques (bactéries, cellules...) et présentent un degré de complexité supérieur à celui des nanomatériaux synthétisés par l'être humain [77]. La plupart de ces nano composites naturels sont d'origine organique ou inorganique. Au cours des siècles précédents, les exigences de la vie courante ont poussé l'être humain à améliorer les propriétés de certains matériaux en combinant deux phases aux propriétés différentes. Pas seulement à l'échelle micrométrique, mais même au niveau nanométrique. On retrouve à travers l'histoire des exemples de matériaux très anciens que l'on peut considérer comme des nano composites même si cette approche n'a bien évidemment pas été voulue initialement. On peut citer à titre d'exemple, certaines colorations de peintures mayas qui ont été faites sont dues aux inclusions de nanoparticules métalliques et d'oxyde dans un substrat de silicate amorphe. Plus encore, certaines poteries de la renaissance italienne base de nanoparticules métalliques de cuivre et d'argent de 5 à 100 nm obtenues par un processus de réduction [78]. Plus récemment, en 1917, le noir de carbone a été introduit dans la composition

des pneumatiques dont la durée d'utilisation a été ainsi multipliée par cinq. Cette poudre de carbone fabriquée par pyrolyse contrôlée d'hydrocarbures en phase vapeur est constituée de particules de 0,01 à 0,4 micromètres tandis que le diamètre moyen des agrégats varie de 0,1 à 0,8 microns. Le noir de carbone est utilisé comme agent de renforcement dans les produits à base de caoutchouc tels que les pneus, bandes transporteuses, câbles ou encore de pigments noirs dans des encres, peintures, enduits, céramiques, plastiques. Il sert également à la fabrication de matériaux isolants résistants aux hautes températures ou à des produits antistatiques [79].

I.3.4. Méthode de préparation de nano composites:

De nombreuses techniques permettant de fabriquer des nano-objets, pour lesquels plusieurs paramètres doivent être maîtrisés : particulièrement la taille et la forme. Deux grandes approches coexistent dans le domaine des nanomatériaux. La première qualifiée de « Top-Down » c'est-à-dire de haut en bas consiste à miniaturiser par les moyens de réduction de taille des dispositifs existants. Une approche inverse qualifiée de « Bottom-up » ou du bas vers le haut consiste à assembler des motifs atomiques ou moléculaires afin de constituer des objets nanométriques.

I.3.5. Propriétés et avantages des nano composites:

Les nano composites ont montré un intérêt particulier dans l'amélioration des propriétés mécaniques face aux composites traditionnels. On observe principalement en présence de charges lamellaires : une augmentation du module d'Young et de la limite élastique une augmentation de la conductivité thermique et de diverses propriétés notamment les propriétés optiques qui ne s'expliquent pas par les approches classiques des mélanges de composants [80].

I.3.5.1. Propriétés des nano composites à base d'argile:

Nano composites utilisant comme renforts des microplaquettes d'argile permettent une approche originale de ce problème de la fragilité du fait de la taille des renforts, de leur dispersion, de leur surface spécifique élevée et des possibilités de fonctionnalisation des surfaces.

I.3.5.2. Propriétés thermiques et la résistance au feu :

La maîtrise du comportement au feu des polymères est un enjeu très important puisqu'elle est intimement liée à la sécurité des personnes et des biens placés en situation d'incendie. L'utilisation de nanoparticules comme constituants de systèmes retardateurs de flamme constitue une méthode d'amélioration du comportement au feu des polymères. La réaction au feu des nano composites dépend du type de particules incorporées et de la qualité de leur dispersion dans la matrice. Les principaux effets observés sont une augmentation de la stabilité thermique et une réduction du pic de débit calorifique.

I.3.5.3. Propriétés barrières:

Les propriétés de gonflement d'un film polymère par un liquide ou une vapeur, ou les propriétés de barrière aux gaz, sont des problématiques importantes, notamment pour des applications dans le domaine de l'emballage. Pour assurer une fonction d'emballage, un matériau doit présenter des propriétés mécaniques, optiques et barrières adaptées. Si les propriétés mécaniques de la nano cellulose sont étudiées depuis de nombreuses années, ce n'est que très récemment que ses propriétés barrière ont suscité l'intérêt. La plupart des matériaux utilisés pour les emballages, notamment alimentaires, sont essentiellement issus de polymères pétrochimiques non biodégradables. La principale raison de leur utilisation est liée à leur facilité de mise en forme, leur faible coût, et leurs excellentes propriétés barrière, notamment vis-à-vis des liquides. Ces performances ne sont, cependant, pas toujours valables pour la vapeur d'eau, les odeurs, arômes et parfums. En outre, la faible perméabilité de la cellulose peut être accentuée par la nature hautement cristalline des nanomatériaux cellulosiques et leur capacité à former un réseau percolant dense. De plus, si des interactions particule/polymère fortes existent, ces petites particules ont une plus grande capacité de liaison avec le polymère matriciel, réduisant ainsi la mobilité des chaînes segmentaires interraciales, et donc la diffusivité du pénétrant [81].

I.4. Partie D : Technique de dépôt

I.4.1. L'électrodéposition :

I.4.1.1. Définition :

Procédé d'obtention d'un dépôt ou d'une pièce mince par électrolyse (Lar. encyclop.).
Emploi de substances isolantes dans l'électrodéposition du nickel (J. Phys.,1930, p. 833).

I.4.1.2. Avantages de l'électrodéposition :

- Un procédé additif qui permet de construire la pièce atome par atome garantissant ainsi une précision micrométrique inégalée
- La possibilité de réaliser des formes extrêmement complexes, des barreaux ultrafins et des ouvertures de très petite taille
- Une technique offrant une absence totale de bavure, d'amorce de rupture et de zone affectée thermiquement
- Des outillages photographiques peu coûteux
- Une grande flexibilité en cas de modification de la pièce
- Des délais de réalisation courts

- Un procédé réalisable en nickel ou en cuivre avec la possibilité d'y associer un traitement noir optique.

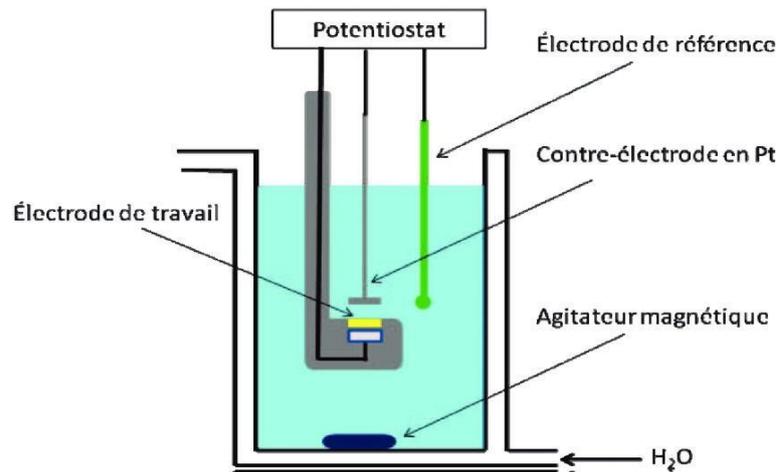


Figure I.12 : Schéma représentative de potentiostat.

I.4.1.3. Les atouts de l'électrodéposition par rapport à d'autres procédés :

A côté de l'électrodéposition et de la découpe chimique, il existe d'autres procédés de découpe des métaux : la découpe laser, l'emboutissage, la découpe au fil ou encore celle au jet d'eau. Certains procédés conviennent à des feuillards très fins et d'autres à des tôles plus épaisses. Les uns sont compatibles avec la production en grande série, les autres sont plus adaptés pour des faibles volumes. La précision et la qualité de découpe varient également d'une technique à l'autre. L'électroformage offre une précision hors pair et une qualité de découpe parfaite. Aucun autre procédé ne permet de réaliser des ouvertures aussi petites.

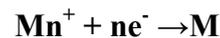
I.4.2. Mécanisme de l'électrodéposition :

L'électrodéposition est un processus dans lequel une différence de potentiel est appliquée à une électrode en contact avec un électrolyte aboutissant à un transfert électronique entre l'électrode et une espèce ionique dans électrolyte et la déposition ultérieure des atomes de cette espèce sur l'électrode.

I.4.2.1. 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 solvates, situés proches de l'interface électrode-électrolyte sont alors adsorbés.

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:



Mn⁺: Ion métallique.

M: Atome métallique.

n : Charge de l'ion métallique.

e⁻: Électron.

Le métal se dépose sur la cathode dans le cas d'un dépôt électrochimique. Interaction des électrons métalliques avec les ions métalliques présents une surface conductrice.

I.4.2.2. 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.

I.4.3. Loi de Faraday et le principe de l'électrodéposition :

En physique, la loi de Lenz-Faraday, ou loi de Faraday, permet de rendre compte des phénomènes macroscopiques d'induction électromagnétique. Elle exprime l'apparition d'une force électromotrice (tension) dans un circuit électrique, lorsque celui-ci est immobile dans un champ magnétique variable ou lorsque le circuit est mobile dans un champ magnétique constant ou permanent.

À l'origine empirique, cette loi est fondée sur les travaux de Michael Faraday en 1831 et sur l'énoncé de Heinrich Lenz de 1834. Elle est aujourd'hui déduite de l'équation locale de Maxwell Faraday.

Il s'agit d'une loi de modération, c'est-à-dire qu'elle décrit des effets qui s'opposent à leurs causes.

La quantité de charge Q est exprimée en fonction de I et de t comme suit :

$$\mathbf{Q = I \times t}$$

Avec : **t** : le temps de dépôt (de saturation).

Lorsqu'on dépose un élément de masse molaire M par électrolyse à partir de ses ions de valence n , la masse m déposée pendant le temps t peut être calculée par la loi de Faraday.

m: Masse déposée (en g).

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

I : Intensité de courant de l'électrolyse imposé pour déposer le métal M (en A).

t : Durée de dépôt (en s).

i : Densité de courant en (A/cm^2)

S : Superficie de l'électrode (en cm^2).

F: constante de Faraday.

V : la vitesse d'électrodéposition peut être déduire de la formule précédente et donc 3 l'épaisseur du film métallique appliqué au cours de temps.

$$V = \frac{3}{t} m$$

$$F = S \mathcal{E}$$

$$\text{Donc } V = \frac{MI}{nF}$$

I.4.3.1. Anodisation :

L'anodisation, également connue sous le nom d'oxydation anodique ou dépôt anodique, est un processus électrochimique qui forme des dépôts d'oxydes métalliques impurs. Représente le processus d'anodisation (génération d'oxydation anodique). En raison de la compétition entre la formation du film d'oxyde et sa dissolution chimique [95]. Deux méthodes différentes peuvent être utilisées pour le dépôt anodique. Les métaux d'électrode contenant des oxydes produiront des oxydes. Une autre méthode consiste à oxyder les atomes de la solution d'un état d'oxydation inférieur à un état d'oxydation supérieur, y compris les produits oxyde d'éthylène, oxyde de manganèse, oxyde de nickel, oxyde d'iridium.

I.4.3.2. Le dépôt chimique :

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est un procédé qui permet de déposer par épitaxie des films de matières solides à la surface d'un substrat durant la phase vapeur d'une

réaction chimique contrôlée. Cette technique, aussi appelée dépôt de film ou couche mince, est utilisée principalement en électronique, en optoélectronique, en catalyse et dans les applications énergétiques, telles que les semi-conducteurs, la préparation de plaquettes de silicium et les cellules solaires imprimables.

Le CVD est une méthode rapide et polyvalente de support de la croissance des films, permettant de générer des revêtements purs d'épaisseur uniforme et de porosité contrôlée, même sur les surfaces complexes ou profilées. De plus, il est possible d'appliquer le CVD de manière sélective et sur de grandes zones, sur les substrats à motifs. Le CVD constitue une méthode de croissance transposable, contrôlable et rentable pour la synthèse ascendante de matériaux bidimensionnels ou de films minces du type métaux (silicium, tungstène, par exemple), carbone (graphène, diamant notamment), arséniures, carbures, nitrures, oxydes, et déchets cogneurs de métaux de transition (TMDC pour transition métal dichalcogénide). La synthèse de films minces bien ordonnés nécessite des précurseurs métalliques de grande pureté.

I.4.4. Dépôt par Doctor Blade ou « roull-coating » :

Dépôt d'une encre conductrice organique sur un substrat plastique dans un 'Doctor Blade' utilisé pour la préparation de films polymères à partir d'encres ou dispersions de particules de polymères. L'objectif est de former des substrats flexibles conducteurs, dont on peut moduler la transparence en fonction de l'épaisseur et de la concentration des encres. Ces matériaux trouvent des applications comme électrodes transparentes souples dans le photovoltaïque, l'éclairage, l'affichage ou l'électronique organique au sens large. Le 'Doctor Blade' utilise un racloir qui se déplace à une vitesse et une hauteur définie par le manipulateur sur un support dont on contrôle la température. La hauteur et la vitesse de déplacement du racloir permettent notamment de contrôler l'épaisseur des films généralement comprise entre quelques centaines de nanomètres et quelques micromètres.

I.4.4.1. Généralité sur l'oxyde d'indium à l'étain :

L'oxyde d'indium-étain (ITO, pour l'anglais indium tin oxide), ou oxyde d'indium dopé à l'étain, est un mélange d'oxyde d'indium(III) In_2O_3 et d'oxyde d'étain (IV) SnO_2 , dans la proportion massique typique de 90 % du premier et 10 % du second. Ce composé est incolore et transparent en couches minces, de jaunâtre à gris sous forme massique.

La caractéristique principale de l'oxyde d'indium-étain est sa combinaison de conductivité électrique et de transparence optique. Cependant, un compromis doit être atteint lors du dépôt de

films, l'augmentation de la concentration de porteurs de charges induisant une hausse de conductivité du matériau, mais une perte de sa transparence.

Les couches minces d'ITO sont le plus souvent déposées sur des surfaces par évaporation par faisceau d'électrons, dépôt physique par phase vapeur ou autres techniques de dépôt sous vide.

En raison du coût et de la quantité limitée disponible d'indium, de la fragilité et du manque de flexibilité des couches minces d'ITO, et du vide requis et onéreux pour le dépôt des couches, des alternatives sont recherchées. Par exemple des films minces de nanostructures de carbone (graphène ou nanotubes de carbone) conducteurs figurent ainsi dans les matériaux activement étudiés pour ce remplacement. D'autres alternatives sont envisagées comme les nanofils métalliques (argent et cuivre) qui possèdent des performances égales à l'ITO, le coût des matières premières et le procédé en voie chimique permettant d'atteindre un prix largement inférieur.

I.4.4.2. Présentation d'ITO:

Le dépôt chimique en phase vapeur est un processus dans lequel les ions métalliques sont réduits. Substrats contenant des agents réducteurs chimiques. Ce processus n'a rien à voir avec le courant électrique. La réaction est contrôlée par la surface du substrat pour la réduction du fer en catalyse métallique. Une réduction catalytique et d'autres formes de dépôt se produisent si la surface du substrat est entièrement recouverte par le métal déposé.



Figure I.13 : Image représente les plaques de ITO.

I.4.4.3. Structure de l'ITO :

La caractéristique principale de l'oxyde d'indium-étain est sa combinaison de conductivité électrique et de transparence optique. Cependant, un compromis doit être atteint lors du dépôt de films, l'augmentation de la concentration de porteurs de charges induisant une hausse de conductivité du matériau, mais une perte de sa transparence.

Les couches minces d'ITO sont le plus souvent déposées sur des surfaces par évaporation par faisceau d'électrons, dépôt physique par phase vapeur ou autres techniques de dépôt sous vide.

En raison du coût et de la quantité limitée disponible d'indium, de la fragilité et du manque de flexibilité des couches minces d'ITO, et du vide requis et onéreux pour le dépôt des couches, des alternatives sont recherchées. Par exemple des films minces de nanostructures de carbone (graphène ou nanotubes de carbone) conducteurs figurent ainsi dans les matériaux activement étudiés pour ce remplacement. D'autres alternatives sont envisagées comme les nano fils métalliques (argent et cuivre) qui possèdent des performances égales à l'ITO, le coût des matières premières et le procédé en voie chimique permettant d'atteindre un prix largement inférieur. Des couches de PEDOT ou de PEDOT:PSS sont déjà utilisées bien qu'ils se dégradent lorsqu'ils sont exposés aux radiations ultraviolettes, entre autres défauts. D'autres remplaçants possibles sont les oxydes de zinc dopés à l'aluminium .

PARTIE
PRATIQUE

Chapitre II :

Matériels et Méthodes

Introduction:

Le but de ce travail est de synthétiser et de caractériser des électrodes ITO/nano composites via des méthodes d'électrodéposition à base d'argile tout en conservant le mélange de propriétés électriques et nanométriques du polymère. Les argiles utilisées pour fabriquer des nano composites à matrice polymère sont des argiles montmorillonites organiquement modifiées, où la liaison entre les deux entités « organique/inorganique » est importante. Ceci est accompli en utilisant un tensioactif (surfactant) appelé bromure de cétyltri méthyl ammonium (CTAB). Outre les méthodes analytiques, ce chapitre utilise également le protocole expérimental utilisé dans cette étude.

II.1. Réactifs utilisés :

- **Aniline:**

L'aniline est un composé organique qui agit souvent comme réactif dans diverses réactions chimiques, notamment en synthèse organique. C'est un composé aromatique dérivé du benzène dans lequel un atome d'hydrogène a été remplacé par un groupe amino (-NH₂). Son caractère basique lui confère des propriétés intéressantes pour diverses réactions, telles que la formation de colorants, la synthèse de médicaments, ou encore la production de polymères comme le nylon. Elle est également utilisée dans la fabrication de certains pesticides et produits pharmaceutiques. Son utilisation comme réactif est donc très variée et dépend du contexte de la réaction chimique envisagée.

- **Les solvants :**

Sont des substances liquides utilisées pour dissoudre d'autres substances et former des solutions. Les solvants peuvent être classés en différentes catégories en fonction de leur composition chimique et de leurs propriétés. Certains solvants courants comprennent l'eau, l'éthanol, l'acétone, le toluène, le chloroforme, le benzène, etc. Ils jouent un rôle essentiel dans de nombreux processus industriels et sont souvent nécessaires pour dissoudre des substances qui ne se mélangeraient pas autrement. Cependant, certains solvants peuvent être dangereux pour la santé humaine et l'environnement, c'est pourquoi leur utilisation est parfois réglementée. et les solvants utilisés dans notre travail sont :

- **L'eau distillé :**

L'eau distillée est de l'eau qui a été purifiée par un processus de distillation, généralement par évaporation suivie de condensation pour séparer les impuretés et les minéraux. Ce processus élimine la plupart des contaminants et des substances dissoutes, produisant ainsi une eau très pure.

- **Acétone :**

L'acétone est un solvant organique couramment utilisé dans divers domaines industriels, commerciaux et domestiques. Chimiquement, elle est un composé organique de la famille des cétones, avec la formule chimique CH_3COCH_3 . À température ambiante, l'acétone est un liquide incolore, inflammable et volatil avec une odeur caractéristique.

- **Ethanol :**

L'éthanol, ou alcool éthylique ou plus simplement alcool, est un alcool de formule semi-développée $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$. C'est un liquide incolore, volatil, inflammable et miscible à l'eau en toutes proportions. C'est un psychotrope, et l'une des plus anciennes drogues récréatives, sous la forme de boisson alcoolisée. L'éthanol est utilisé par l'industrie agroalimentaire (pour la production de spiritueux notamment), la parfumerie et la pharmacie galénique (comme solvant) ainsi qu'en biocarburant (bioéthanol). Il est en outre utilisé dans les thermomètres à alcool.

- **Acide sulfurique :**

L'acide sulfurique est également utilisé dans les batteries de voiture, où il est dilué pour obtenir une concentration moins corrosive. Il est également utilisé dans la fabrication de produits de nettoyage et dans l'industrie alimentaire pour la production de sucre et d'autres produits.

- **Acide chlorhydrique :**

Acide chlorhydrique ou acide chlorhydrique, qui s'exprime en acide chlorhydrique ; Jabir bin Hayyan l'appelait l'esprit du sel. Il s'agit d'un acide minéral fort, qui est une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène gazeux (HCl). L'acide chlorhydrique est le composant principal du suc digestif, qui aide l'organisme à bénéficier des aliments.

II.2. Purification de la bentonite :

L'argile utilisée dans ce travail provient du même lot prélevé dans le gisement de Roussel Maghnia –Algérie.

Tableau II.1 : Compositions chimique de la bentonite brute utilisée. [41]

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

PAF: perte au feu à 900 °C.

Dispersez 500 grammes d'argile bentonite brute dans 5 litres d'eau distillée et remuez pendant 8 heures jusqu'à ce que la suspension soit complètement homogénéisée.



Figure II.1 : Image représenté l'agitateur mécanique.

Après décantation pendant environ 8 heures, remplacer le liquide surnageant par un même volume d'une solution de chlorure de sodium (1M).

Répéter cette opération 5 fois sous agitation 4 heures pour assurer une homogénéisation complète de la bentonite et le chlorure de sodium [41].

Ceci est suivi d'une série de lavages à l'eau distillée successif pour éliminer tous les ions chlorure restants dans la solution d'argile. Dans ce cycle de fonctionnement, 4 heures d'agitation après chaque lavage et compte à rebours de 24 heures.

La suspension de montmorillonite résultante est placée dans plusieurs éprouvettes de 2 L lors d'une troisième étape, afin de séparer humidement la taille des particules. Après 8 heures de repos, on a prélevé des fractions de moins de 2 mm à une profondeur de 10 cm de la surface libre à l'aide d'une pipette. Cette opération est répétée autant que nécessaire jusqu'à ce que la montmorillonite ait disparu totalement.



Figure II.2 : Image représente le surnageant.

On procède à la séparation solide-liquide en utilisant une centrifugeuse, et on peut récupérer la fraction montmorillonite elle-même. Afin de garantir une montmorillonite sodique sans chlorure, on effectue plusieurs lavages avec de l'eau distillée en utilisant une centrifugeuse, puis on effectue un test avec du AgNO_3 jusqu'à ce que le test de chlorure soit négatif.

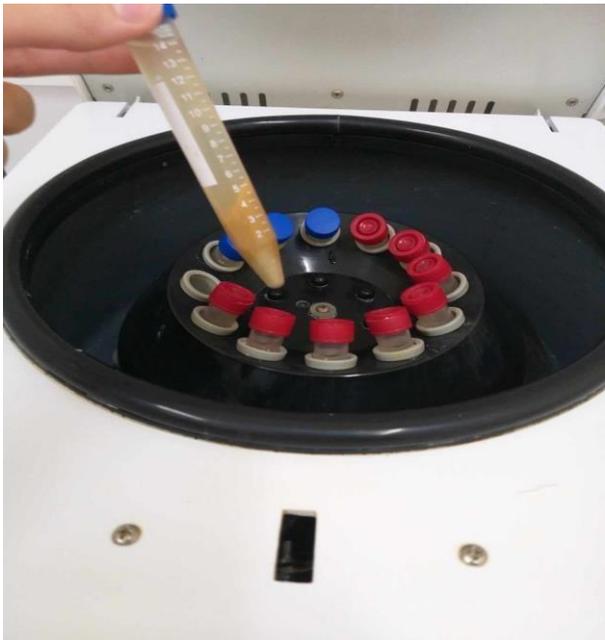


Figure II.3 : Image représente le lavage de montmorillonite avec la centrifugeuse.

II.3. Modification de l'argile par CTAB :

Pour obtenir une argile organomodifiée et augmenter leur espace interfoliaire, on procède à ces étapes :

On a dissous une masse de CTAB dans un volume d'eau distillée dans un système d'agitation magnétique pendant 24 heures, ce qui a donné lieu à une suspension de CTAB. On a ajouté cette dernière à 10 g de $Mt-Na^+$ « préparée précédemment », puis on a laissé le mélange sous agitation magnétique pendant 72 heures à la température de la salle. Après cette étape, le produit obtenu a été filtré, lavé avec de l'eau distillée et séché dans l'étuve.

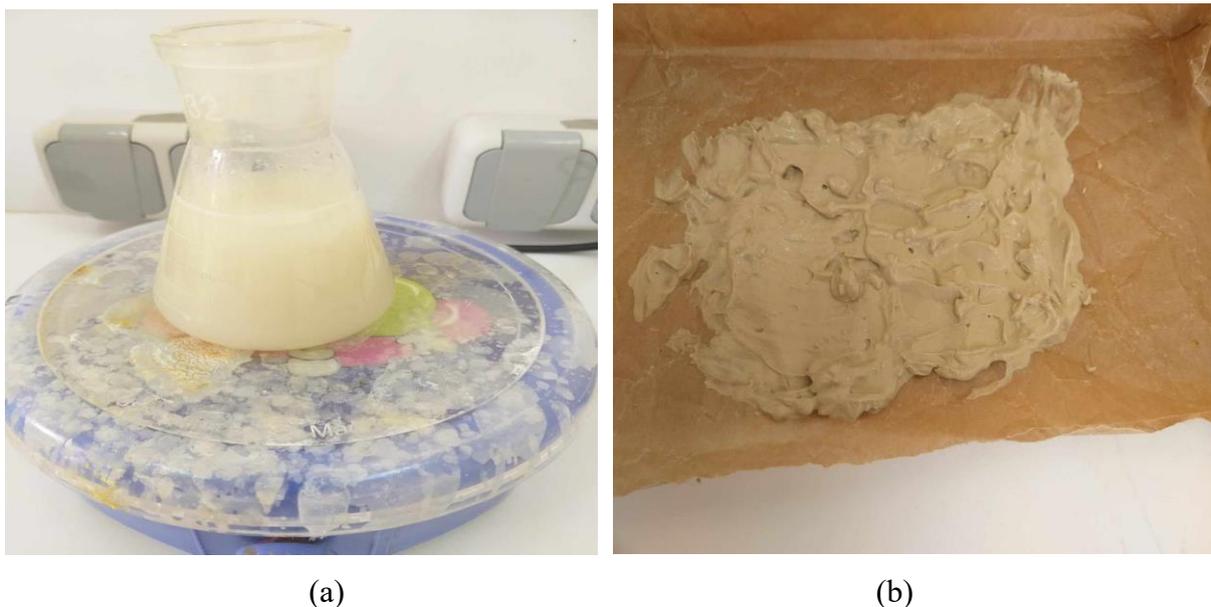


Figure II.5 : (a) :L'agitation de la suspension de CTAB (b) : Mt-CTAB obtenu avant le séchage.

II.4. Description des expériences des synthèses :

II.4.1. Synthèse chimique des polymères semi-conducteurs (La polyaniline) :

Différentes étapes ont été entreprises pour obtenir le polymère souhaité. Deux options (A) et (B) ont été élaborées pour cela. Tout d'abord, on a préparé une solution (A) de 0,022 M de monomère aniline dans 100 ml en utilisant 1 M d'acide chlorhydrique. Le mélange a été agité pendant 1 heure dans un ballon de 250 ml à la température ambiante. Par la suite, on n'ajoutait goutte à goutte 100 ml d'une solution (B) contenant de l'agent oxydant $(NH_4)_2S_2O_8$ avec un rapport équimolaire à la solution monomère à la solution (A) en utilisant une ampoule à décanté.

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

On a entamé la réaction de polymérisation en maintenant le mélange (solutions A et B) sous agitation magnétique pendant 24 heures à une température de froid de 273 à 278 k afin de favoriser la formation de polymères. Le produit obtenu à une couleur noire verdâtre.

On a procédé au filtrage du Polyaniline (précipité devenu noir verdâtre foncé), et on remarque que le filtrat de la solution est d'un rose. Il a ensuite été nettoyé avec de l'eau distillée, séché dans une étuve à 323 k pendant 24 heures, puis broyé.

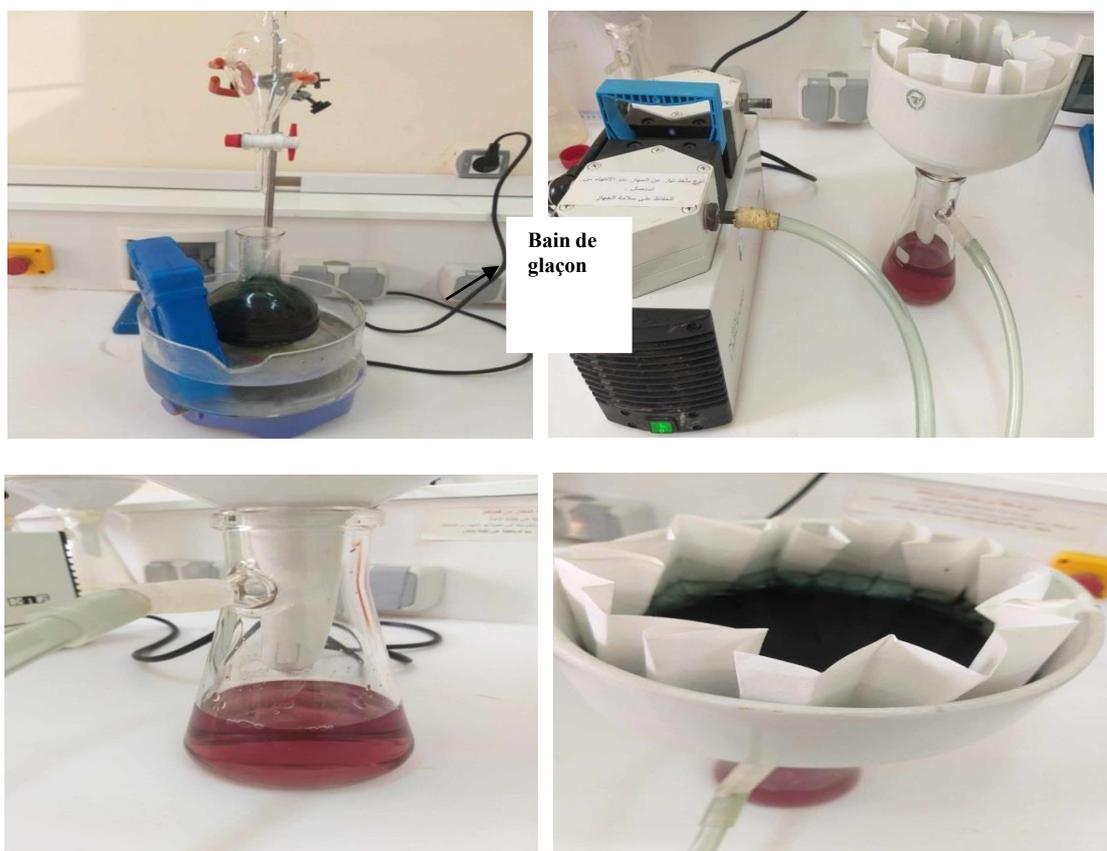


Figure II.7 : les étapes à suivre pour la préparation de la polyaniline (PANI).

II.4.2. Synthèse des nanoparticules de polyaniline /Mt-Na :

Les cations de la couche intermédiaire du Mt peuvent être échangés avec les monomères d'aniline et polymérisés électrochimiquement en PANI. En particulier, on a dispersé de manière homogène 1 g de poudres de Mt-Na dans 50 ml de solution contenant 0,5 M de H_2SO_4 et 0,20 M de monomère d'aniline. Afin de substituer entièrement les cations dans la couche intermédiaire du Mt par des monomères d'aniline, on a procédé à un traitement aux ultrasons de 10 minutes et à une agitation continue à température ambiante pendant 24 heures. Par la suite, on réalise la séparation solide-liquide à l'aide d'une centrifugeuse, 4000tr/min pendant 10min, cela vous

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

permet de récupérer la véritable fraction de nanocomposites, puis en les lavant à l'eau et en les séchant à température ambiante [19].

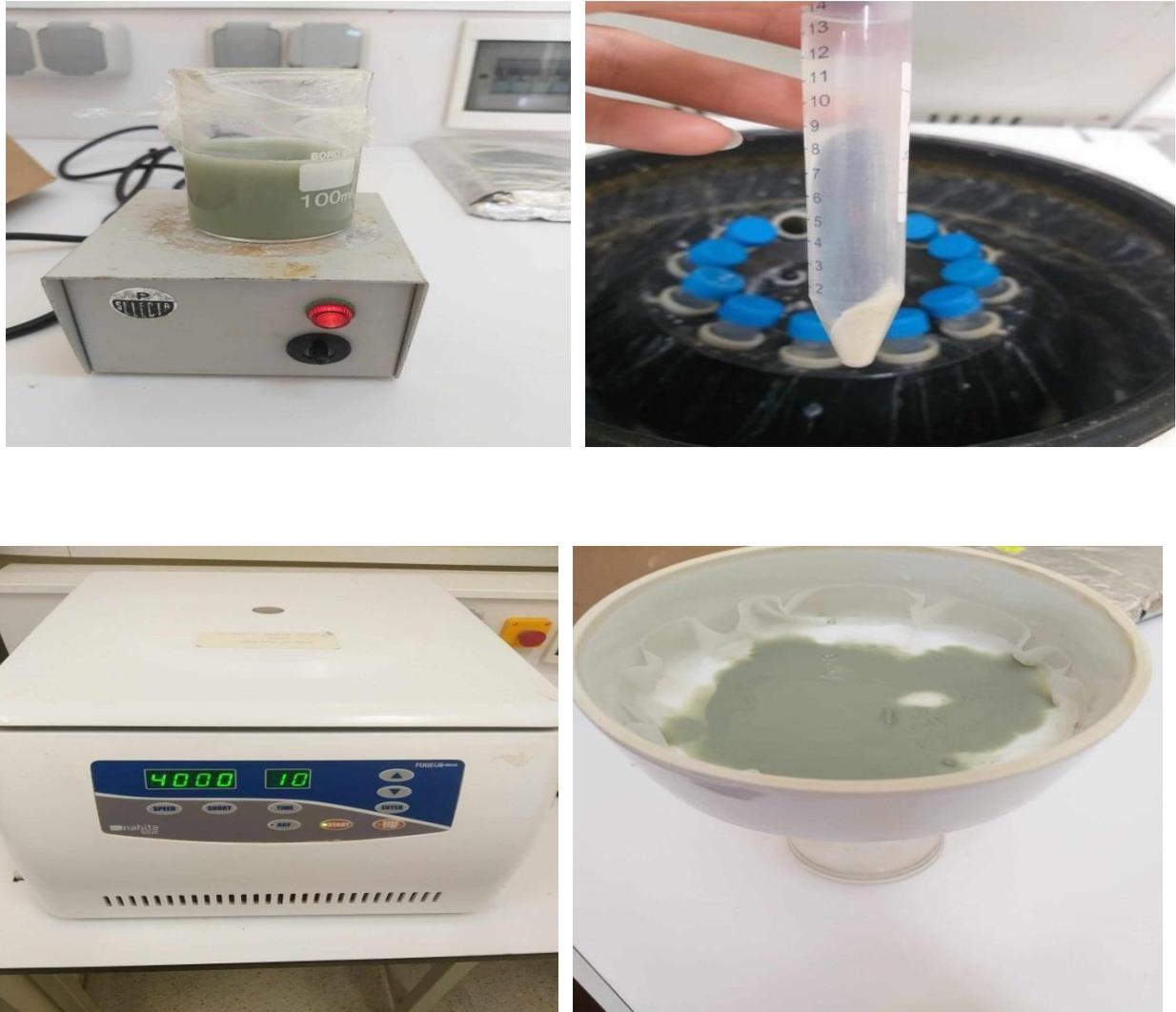


Figure II.9 : Les différentes étapes de la synthèse et la filtration des nanocomposites.

II.4.3. Synthèse de Pani / Mt-CTAB :

Les nanocomposites ont été élaboré en maintenant la concentration du monomère et de l'oxydant constante et en ajustant le pourcentage de masse de Mt-CTAB (0,5g - 0,75g - 1g -1,5g). Les étapes suivantes ont été utilisées pour réaliser cette synthèse.

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

Les étapes de la synthèse à suivre :

1\ Dans le but d'assurer un bon gonflement de l'argile, on ajoutait 100 ml d'eau distillé à (0,5g - 0,75g - 1g - 1,5g) de Mt-CTAB. Le mélange a été mélangé pendant une heure à la température ambiante.

2\ Il y avait ajouté 0,022 M d'aniline et 1M de HCl dans un 100ml d'eau distillé. Nous avons laissé l'ensemble sous agitation magnétique pendant 6 heures jusqu'à ce que le monomère soit complètement inséré dans l'espace interlamellaire de la montmorillonite organomodifiée.

3\ Ensuite, on a procédé à la polymérisation in-situ en ajoutant goutte à goutte 100 ml d'agent oxydant appelé persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0,022 M). Le mélange réactionnel a été laissé sous agitation magnétique pendant 24 heures à une température de froid de 273~278 k. Le précipité obtenu a été filtré et laver plusieurs fois avec de l'eau distillé, puis il a été séché dans une étuve 323 k pendant 24h.

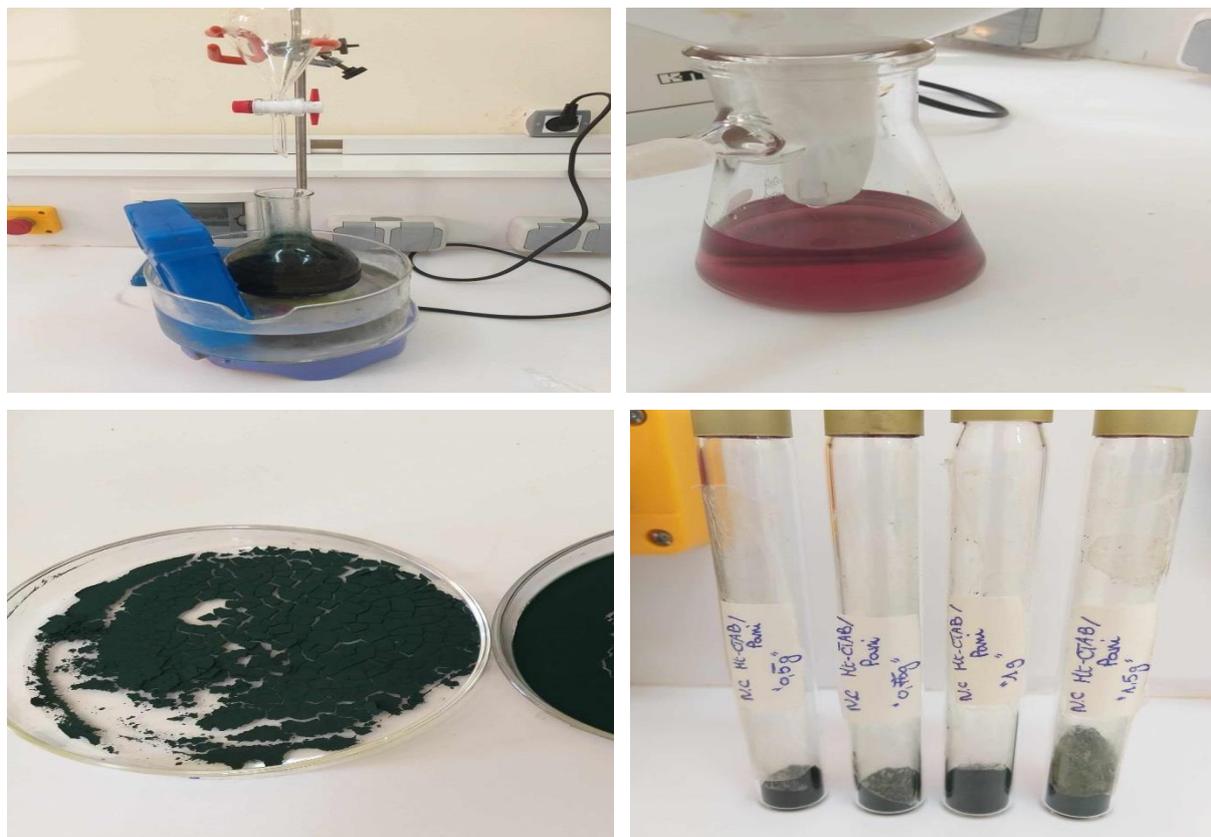


Figure II.11 : Des photos montrent les étapes de la synthèse du Pani/Mt-CTAB.

II.5. Méthode de dépôt :

II.5.1. Préparation de surface de dépôt :

Afin d'assurer une production efficace des expériences, il est essentiel de prendre en charge notre surface de dépôt, à savoir l'ITO. Dans cette optique, nous nous conformons aux étapes de préparation suivantes :

- Nettoyage des plaques à l'aide du savon pour éliminer les impuretés.
- Dégraissage des plaques avec du l'acétone pendant 20 min dans l'ultrason sous température 25°C.
- Elimination des traces de l'acétone avec du l'éthanol dans l'ultrason 20min avec température 25°C.
- Rinçage finale avec l'eau distillé.
- Le séchage des plaques d'ITO avec une plaque chauffante.

Une fois que cette préparation est terminée, les plaques sont prêtes à être utilisées pour le dépôt chimique selon la méthode de Doctor Blade, soit par l'électrodéposition.



Figure II.12 : Appareil de bain à ultrason utilisé.

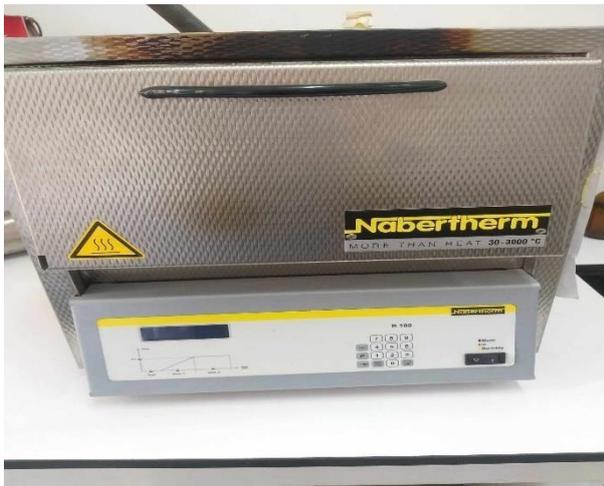
II.5.2. Dépôt par la méthode d'étalement « Doctor Blade » :

Dans un premier temps, on prépare le slurry pour l'étalement en mélangeant 0,16g de nanocomposite/Mt-Na, 0,02g de charbon noir, 0,02g de PVDF et 0,4ml de NMP. On agite jusqu'à ce que l'obtention de la pâte. Ensuite, on effectuera l'étalement sur la surface conductrice de la plaque, comme c'est illustré sur l'image.

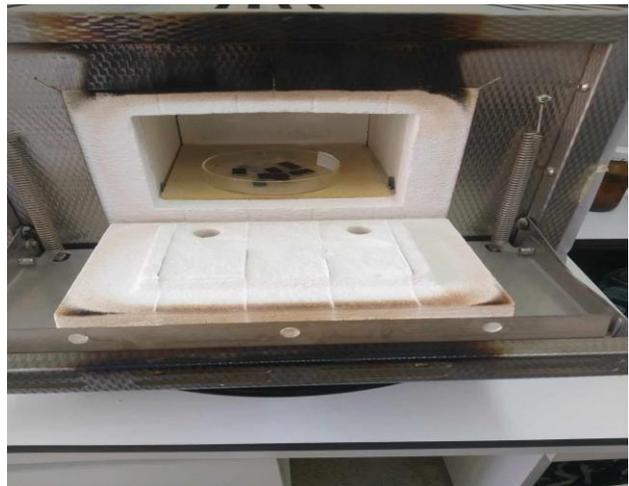


Figure II.13 : image représentative les plaques ITO après étalement.

Afin de sécher efficacement ces plaques, il est nécessaire de les laisser quelques minutes à l'air libre, puis de les placer dans le four à une température de 400°C pendant une heure.



A



B

Figure II.14 : Image représente : A/le four utilisé – B/Les plaques dans le four.

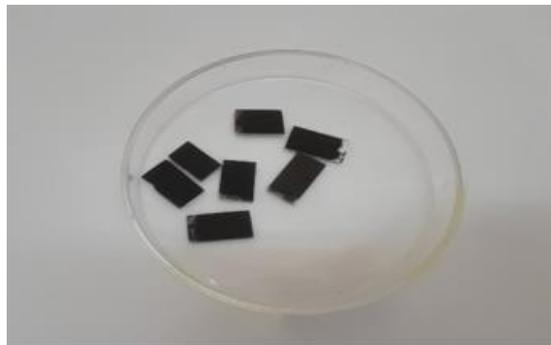


Figure II.15 : Les plaques ITO après le séchage.

II.5.3. Dépôt électrochimique (électrodéposition) par trois électrodes :

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

C'est une technique de dépôt qui peut être effectuée à partir d'un seul ou de deux bains électrolytiques. Dans notre travail, nous effectuons le dépôt à partir d'un seul bain électrolytique. La technique à un seul bain présente l'avantage de pouvoir être maîtrisée plus facilement par ordinateur, ce qui permet de contrôler efficacement le temps de dépôt et le potentiel appliqué.

L'électrodéposition est une technique peu coûteuse. Il est possible de procéder aux dépôts à température ambiante. L'utilisation de cette méthode nécessite un potentiostat, trois électrodes (une électrode de travail, une électrode de référence et une contre électrode), des bains chimiques, des substrats à surface conductrice et un ordinateur pour superviser la manipulation [82].

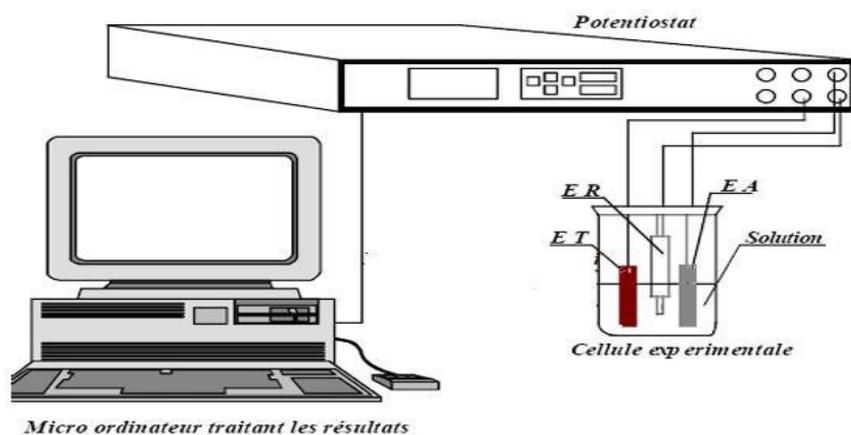


Figure II.16 : schéma représentative l'électrodéposition par trois électrodes.

- **L'électrolyte :**

La composition du bain d'électrolyte joue un rôle essentiel dans la préparation des films à base d'argile en utilisant l'électrochimie. Différents types de bains sont employés pour l'électrodéposition de nanocomposites et d'argile intercalée, de fer ou d'aluminium. Les supports utilisés pour les électrolytes peuvent être acides ou basiques (HCl , H_2SO_4 , CH_2O , Na_2SO_4). Ensuite, on fait l'analyse de volt-mètre cyclique est utilisé pour les différents électrolytes préparés afin de garantir un bon dépôt sur les plaques ITO.

- **Les électrodes :**

Comme nous avons décrit précédemment, ce système nécessite trois électrodes, ces électrodes sont les suivants [82][83] :

- **Electrode de référence :** En général, il est composé d'une électrode qui est idéalement non polarisable, ce qui est caractérisée par un potentiel constant, peu importe le courant qui la traverse. L'électrode de référence est placée très près de l'électrode de travail pour

réduire les erreurs de mesure, dans notre cas le (Ag(AgCl)) est utilisé comme électrode de référence.

- **Contre électrode (Electrode auxiliaire) :** Ce type d'électrode utilisé tout au long des essais électrochimiques est une contre électrode en fil de platine. Elle est placée en parallèle avec l'électrode de travail afin de garantir une distribution optimale des lignes de courant.

Cette position favorise une uniformité des dépôts.

- **Electrode de travail :** C'est l'endroit où se déroulent les réactions électrochimiques et le support de substrat. Dans notre situation, le support de dépôt utilisé est une plaque rectangulaire plane en verre dont une seule face est conductrice. Ces plaques sont de type ITO.

Remarque : Le contact électrique est assuré par des pinces d'acier liées ces trois électrodes avec des fils électriques connectant au potentiostat.



Figure II.17 : La cellule électrochimique.

- **Appareillage et montage électrochimique :**

L'ensemble des trois électrodes sont reliées à un potentiostat-galvanostat piloté par un microordinateur équipé d'un logiciel « EC LAB Express », spécialement conçu pour la commande du potentiostat. Ce potentiostat est un circuit électronique qui offre en général la possibilité de modification du potentiel et d'enregistrement du courant, ou vice versa.

La figure suivante représentée le montage électrochimique utilisé pour l'élaboration des films ainsi que leur étude électrochimique [82].



Figure II.18 : Le montage du système électrochimique.

II.6. Caractérisation physico-chimique :

II.6.1. Spectrométrie à transformée de fourrier (IRTF) :

La spectroscopie FTIR est une technique analytique employée dans le secteur industriel, les laboratoires de recherche scientifique et les laboratoires universitaires afin d'analyser et de saisir la structure des molécules individuelles (les interactions chimiques et les structures fonctionnelles des molécules) ainsi que la composition des mélanges moléculaires [19].

Pour interroger un échantillon, la spectroscopie FTIR utilise une énergie modulée dans le moyen infrarouge (4000-400 cm^{-1}). La molécule absorbe la lumière infrarouge à des fréquences particulières en fonction des énergies internes de liaison vibrationnelle des groupements fonctionnels. L'énergie lumineuse est absorbée à une fréquence de vibration moléculaire qui varie selon l'environnement chimique, la nature des liaisons et la masse des atomes impliqués, c'est-à-dire la structure chimique du matériau. On observe la formation d'un motif distinctif de bandes, qui correspond au spectre vibratoire de la molécule [84]. L'emplacement et l'intensité de ces bandes spectrales permettent d'obtenir une trace numérique de la structure moléculaire, ce qui fait de la spectroscopie FTIR une technique extrêmement adaptable et pratique.

Les mesures ont été réalisées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier Jasco ATR PRO 4X dans le domaine infrarouge correspondant à des longueurs d'onde allant de 400 à 4000 cm^{-1} .



Figure II.19 : L'appareille spectroscopie infrarouge.

II.6.2. Le microscope électronique à balayage (MEB) :

Le principal avantage du microscope électronique à balayage (MEB) est qu'il peut fournir une image morphologique de la surface. On peut visualiser la forme, les dimensions des particules en étudiant une image, ce qui permet d'obtenir une description morphologique et structurale de la surface. Les résultats obtenus grâce à cette méthode semblent être très efficaces [85].

Grâce aux coupes transversales, il a été possible de visualiser la section des échantillons et certaines interfaces, tout en permettant une estimation directe de certaines épaisseurs de couches. Cette méthode offre également la possibilité de réaliser une microanalyse d'un échantillon afin d'identifier et quantifier les composés chimiques présents à sa surface. Cette méthode repose sur le concept des interactions entre les électrons et la matière. Ces électrons qui irradiant la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons transmis, rayons X et électrons Auger. Ces différentes particules ou rayonnements apportent différents types d'informations sur la matière dont est constitué l'échantillon [86].

Un microscope électronique à balayage est constitué principalement par :

- Une colonne maintenue sous un vide secondaire.

- Une source d'électrons appelée canon et d'un dispositif de haute tension, accélérateur des électrons.
- Un ensemble de lentilles électromagnétiques appelés condenseurs destinés à former un pinceau fin et intense.
- Une lentille électromagnétique finale appelée « objectif » qui permet de focaliser le faisceau sur la surface à examiner un diaphragme objectif.
- Un dispositif de déflexion piloté par un générateur de balayage.
- Un platine porte-objet mobile.
- Des détecteurs.

Un système de visualisation d'image couplé de manière synchrone au même générateur de balayage.

II.6.3. Diffraction des rayons X (DRX) :

La découverte des rayons X était un évènement très important qui a bouleversé le sens des progressions scientifique, éventuellement dans le domaine de la cristallographie, car la diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différentes formes cristallines présentes dans un solide. La diffraction de rayons X est une méthode très puissante pour l'investigation des solides cristallins. A l'aide de cette technique on peut obtenir des informations structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille, distribution des atomes au sein de la maille élémentaire), texturales (dimensions des cristallites, tensions internes du réseau) et de composition (qualitatives et quantitatives, en comparant la position et l'intensité des raies de diffraction obtenues) [87].

La diffraction des rayons X consiste à envoyer un rayonnement de longueur d'onde compris entre 0,1 et 10nm, sur un échantillon de poudre solide orienté ou non. Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par les électrons. Dans les solides cristallins ou les objets diffusants sont disposés de façon périodique, ce rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions.

L'interaction des rayons X incidents avec l'échantillon produit une interférence constructive lorsque les conditions satisfont à la loi de Bragg(II.1) [88].

$$\lambda = 2 \sin(\theta) \text{ (II.1)}$$

avec :

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

n : Un entier représentant l'ordre du pic de diffraction.

λ : La longueur d'onde du rayon X incident (nm).

θ : L'angle de diffusion ($^{\circ}$).

d : L'espacement entre deux plans de réseau parallèles(\AA).

Le matériau cristallin diffracte les faisceaux de rayons X incidents dans une direction spécifique (**figure II.20**). Ensuite, les intensités et les angles du faisceau diffracté sont mesurés pour identifier la structure cristalline.

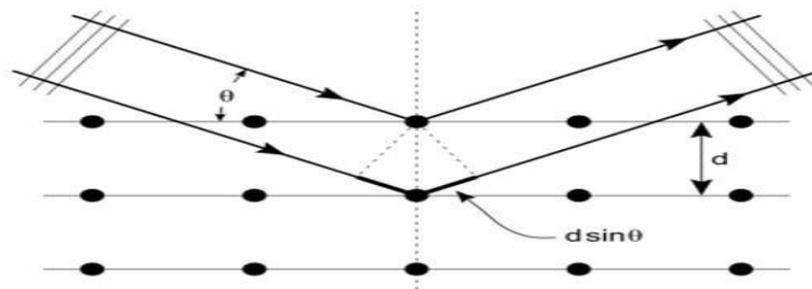


Figure II.20 : Représentation schématique de la diffraction des rayons X par des cristaux selon la condition de Bragg [11].



Figure II.21 : Appareillage de la Diffractomètre DRX.

II.6.4. La voltamétrie cyclique :

La mesure électrochimique la voltampérométrie cyclique repose sur une variation régulée du potentiel électrique appliqué à l'échantillon, c'est une méthode la plus efficace pour la

caractérisation des réactions de transfert de charges. Afin d'obtenir un diagramme de voltampérométrie cyclique, il est nécessaire de modifier le potentiel appliqué en fonction d'un cycle fermé, puis de mesurer le cycle.

On utilise ce genre de voltamétrie afin d'analyser les caractéristiques redox des structures d'interface et des composés chimiques présents à l'interface de l'électrode dans une solution [89].

La figure II.11 présente l'aspect global de la courbe voltammétrie, ainsi que ces grandeurs principales.

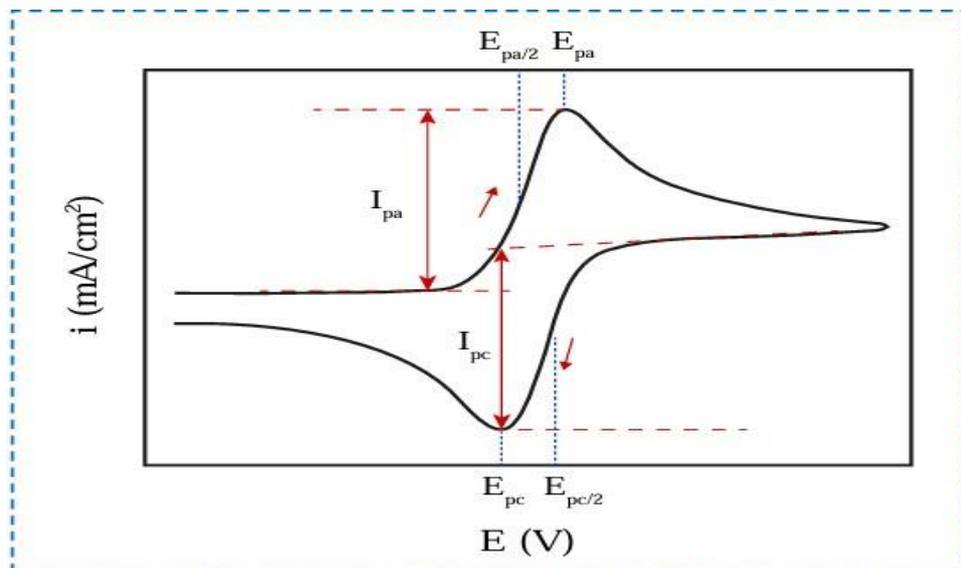


Figure II.22 : Allure générale d'une courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.

Ces grandeurs sont :

- I_{pa} , I_{pc} : Courants de pic anodique et cathodique.
- E_{pa} , E_{pc} : Potentiels de pic anodique et cathodique.
- $E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques.

II.6.5. Chronoampérométrie :

La technique électrochimique de la chronoampérométrie (CA) implique d'appliquer un potentiel constant à l'électrode de travail, et le courant produit par les processus faradiques qui se déroulent au niveau de l'électrode est surveillé en fonction du temps. L'intérêt de cette méthode réside dans sa capacité à mettre en évidence les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline du dépôt dans les processus où de nouvelles phases se forment sur l'électrode [90].

Les décroissances du courant avec le temps sont expliquées par l'équation de Cottrell (II.2) à une électrode plane dans le système rapide contrôlé par la diffusion.

$$I(t) = zFAC (D/ \pi t)^{1/2} \quad (\text{II.2})$$

Avec :

I : La densité du courant appliquée (A.cm^{-2}).

z : Le nombre d'électrons impliqués dans la réaction.

F : La constante de Faraday (96485 C.mol^{-1}).

A : la surface (cm^2).

C : La concentration (mol.cm^{-3}).

D : Le Coefficient de diffusion ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

t : Le temps (s).

II.6.6. Chronopotentiométrie :

Trois grandeurs (ou une fonction qui en découle, comme l'impédance électrochimique) sont utilisées dans les techniques électroanalytiques : le courant i , le potentiel E et le temps t . La chronopotentiométrie est, à l'origine, une évaluation du potentiel E en fonction du temps t . Dans la pratique, l'intensité de courant qui circule entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire est imposée à l'aide d'un ampérestat (générateur à courant contrôlé) et la différence de potentiel entre l'électrode indicatrice et une électrode de référence est mesurée. La forme de l'électrochimie à courant imposé varie en fonction du signal d'excitation imposé i , qu'il soit constant ou variable au fil du temps.

Généralement on se limite au signal non nul (ce qui implique au moins une réaction électrochimique) et constant (figure II.12).

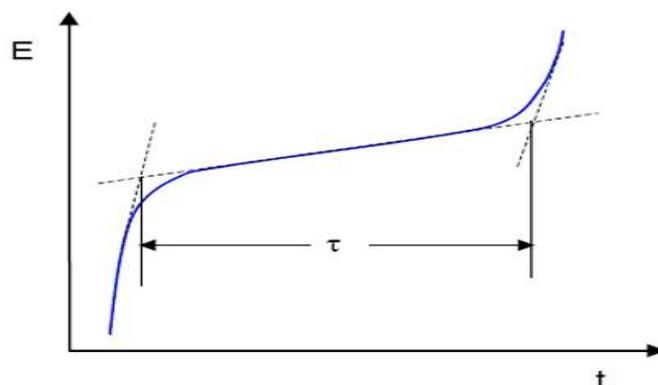


Figure II.23 : Chronopotentiogramme typique d'un système électrochimique réversible.

Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes méthodes de modification de la montmorillonite, que ce soit par intercalation avec du fer ou de l'aluminium, soit par organomodification avec le CTAB, ainsi que la méthode de la préparation de polymère et de nanocomposites. Ensuite, nous avons exposé les diverses techniques de caractérisation employées dans ce travail, ainsi que les dispositifs expérimentaux qui y sont associés. Les résultats obtenus dans ce travail en utilisant ces techniques seront exposés dans le chapitre suivant.

CHAPITRE III:
RESULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction:

Dans ce troisième, chapitre nous allons exposer et interpréter l'essentiel de nos résultats expérimentaux concernant l'élaboration des couches minces sur le verre conducteur ITO par différentes méthodes électrochimiques ainsi que leurs caractérisations. Nous allons nous intéresser plus particulièrement à la synthèse des nano-composites argiles /polyaniline en utilisant les organo-argiles obtenues à partir de la montmorillonite modifiée et les propriétés des nano-composites obtenus en utilisant la diffraction des rayons X, IR et MEB.

Nous avons eu recours à la préparation des films minces de ces matériaux sur un verre revêtu d'une couche semi-conductrice d'ITO (oxyde d'étain dopé à l'indium) de surface $S=1.5\text{cm}^2$ par électrodéposition. Nous avons opté pour ce faire pour deux techniques électrochimiques pour réaliser et caractériser nos dépôts la voltampérométrie cyclique et la coulométrie (chrono-ampérométrie).

III.1 Caractérisation des nanocomposites Mt-polyaniline et des couches minces déposés :

III.1.1 Analyse par diffraction de rayons X :

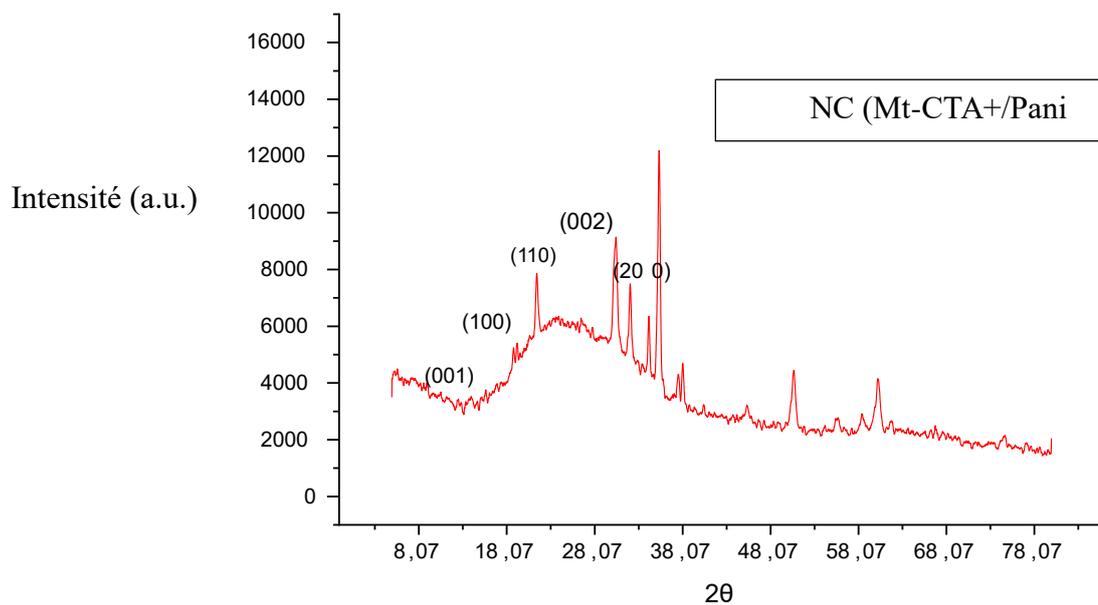


Figure III.1 : Diffractogramme de DRX des nanocomposites Mt-CTA⁺-PANI.

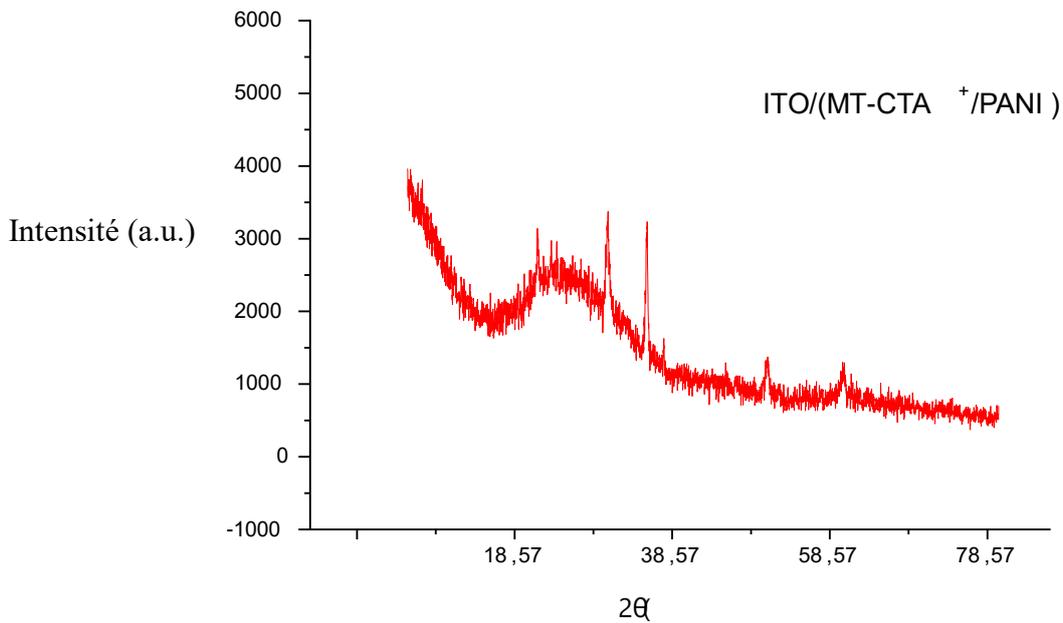


Figure III.3 : Diffractogramme de DRX de la couche mince sur ITO (Mt-CTA⁺/PANI).

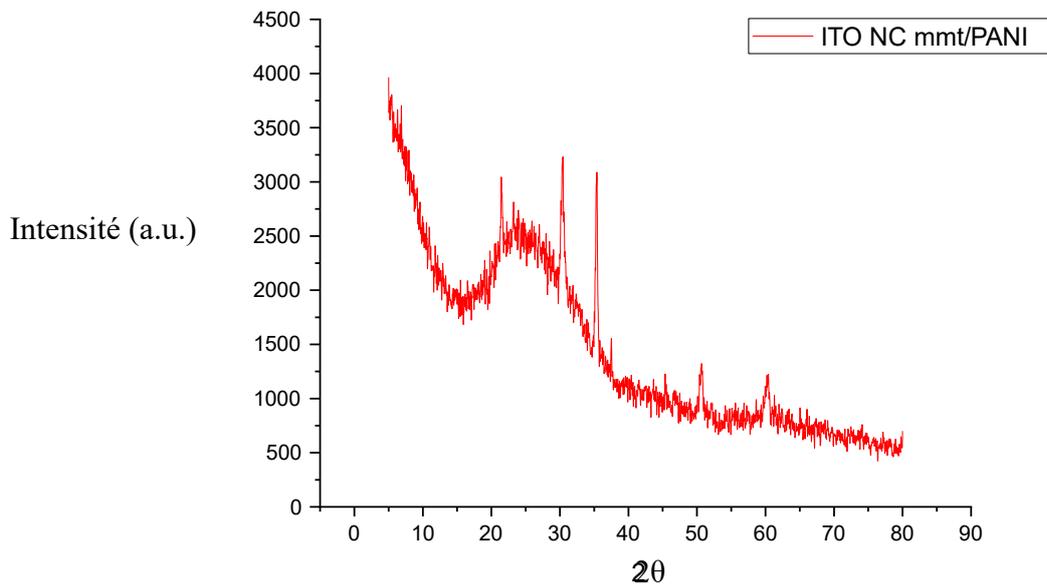


Figure III.5 : Diffractogramme de DRX de couche mince sur ITO (ITO/ Mt-PANI).

Le changement de la distance entre les couches du Mt tout au long de la préparation peut être observé en utilisant l'analyse XRD de poudre. Selon la (**Figure III. 2**), le pic de diffraction XDR de la Mt-CTA⁺ à 7,1° a été confirmé comme étant la réflexion du plan cristallin (001),

démontrant sa nature stratifiée. Les profils XRD des films électroactifs nanocomposites Mt/PANI ont également montré le même pic de diffraction, indiquant que la structure en couches du Mt a été effectivement conservée tout au long du processus de fabrication. Fait remarquable, lorsque l'on compare le Mt-CTA⁺ à la configuration XRD Mt/ANI, l'emplacement du pic a été significativement modifié à un 2θ inférieur ($6,3^\circ$), ce qui suggère que la distance entre les couches du Mt a augmenté selon la loi de Bragg.

Ce résultat devrait être obtenu par la jonction des monomères ANI avec les protons pour remplacer les cations dans la couche intermédiaire. En outre, il a été démontré que les monomères ANI avaient remplacé les cations dans le Mt par l'augmentation significative de la teneur en élément N et la diminution de la teneur en éléments Na, Ca et Mg dans le film électroactif du nanocomposite Mt/ANI (**Figure III.4**). En même temps, le pic de diffraction du film électroactif nanocomposite (001) Mt/PANI dans le modèle XRD s'est déplacé encore plus vers la direction 2θ inférieure, suggérant que la polymérisation des monomères ANI dans l'intercalaire Mt avait provoqué une augmentation de l'espace entre les couches.

III.1.2 Analyse par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR-ATR) :

Cette technique permet d'identifier les groupes fonctionnels présents dans les nanocomposites et confirmer ainsi la présence de l'argile purifiée et l'argile modifiée dans les composites finaux.

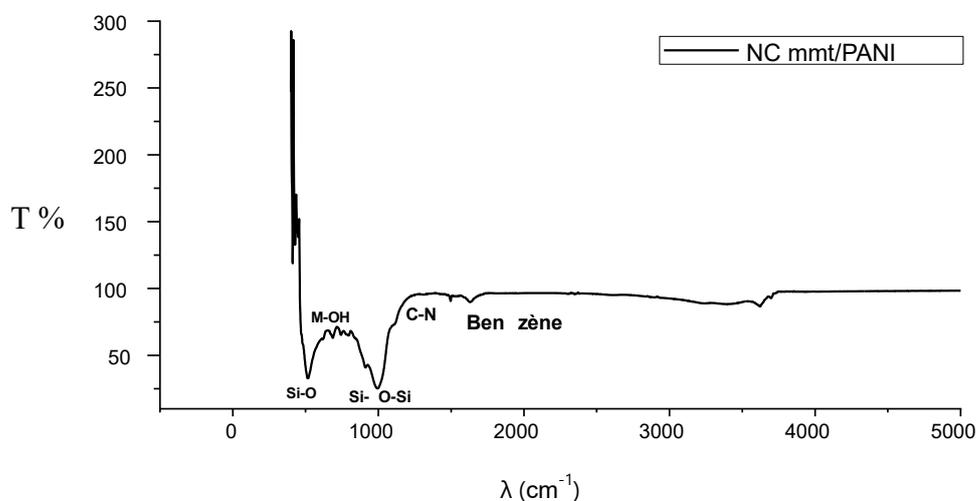


Figure III.6 : Spectres IR des nanocomposites Mt/Polyaniline.

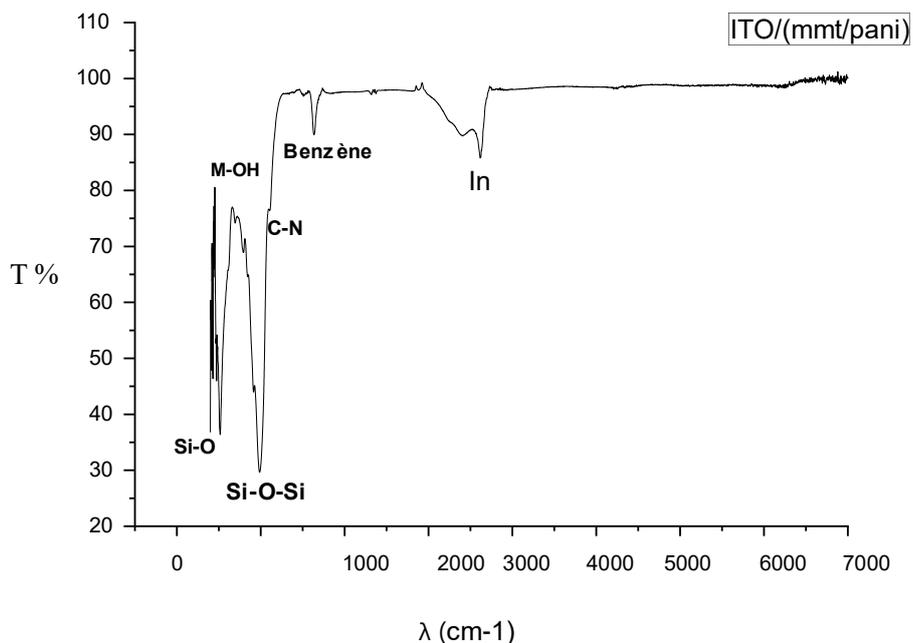


Figure III.7: Spectres IR de film déposé sur ITO (ITO-Mt/Polyaniline).

Les spectres FT-IR ont été obtenus entre 400 et 6000 cm^{-1} pour les échantillons produits NC-(Mt/PANI), NC (Mt-CTA⁺/PANI) et leurs couches minces déposées sur ITO afin de déterminer la composition chimique des matériaux. La figure III.7 montre les pics distinctifs des nanocomposites (Mt-Na/PANI). Deux pics ont été observés pour les vibrations d'étirement des Si-O^{\sim} et benzène à 1560 et 1950 cm^{-1} . Les pics à 790 et 1090 cm^{-1} sont causés par le mode d'étirement de Si-O et les vibrations d'étirement de Si-O-Si, respectivement [31, 32]. De plus, un pic à 901 cm^{-1} montre des vibrations de déformation M-OH.

III.1.5 Analyse par rayons X a dispersion d'énergie (EDX) :

La méthode EDX a été utilisée pour une analyse qualitative et quantitative des éléments constitutifs de l'argile. Pour tous les échantillons, le signal a été collecté dans une zone bien délimitée photographiée par MEB. La valeur obtenue pour chaque élément est une concentration moyenne sur cette zone. **Les figures III.13, III.14 et III.15** représentent EDX du nanocomposite à base de montmorillonite sodique Mt-Na et les **tableaux III.1, III.2 et III.3** donnent les constituants NC-Mt/PANI

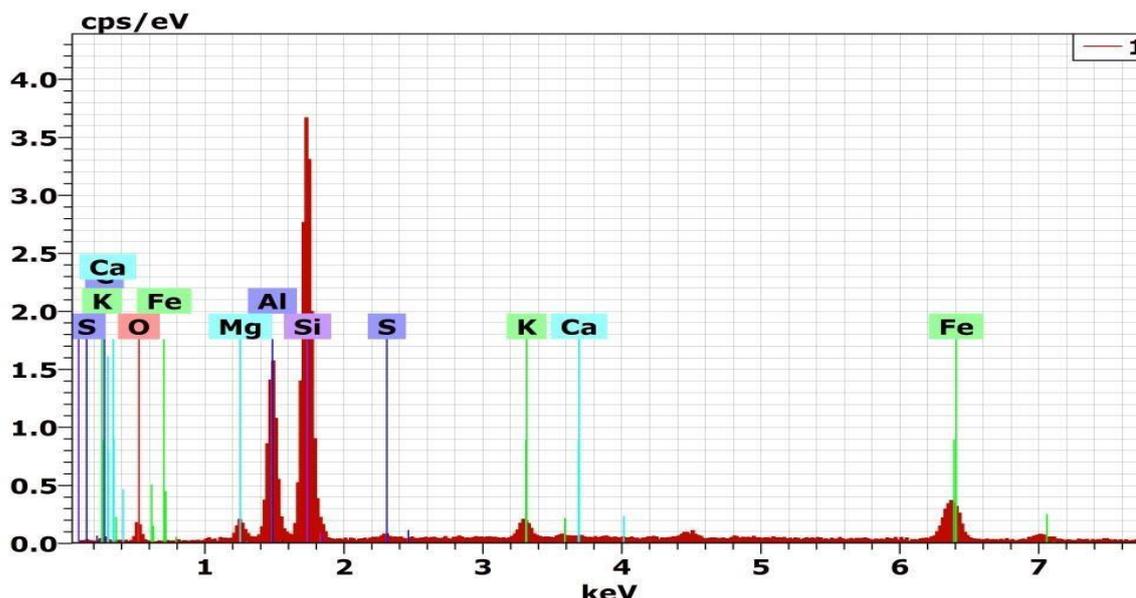


Figure III.13 : EDX du nanocomposite à base de montmorillonite sidique Mt-Na.

Tableau III.1 : Constituants de NC-Mt/PANI déterminés par EDX et exprimés en « % » de poids atomique.

Elément	Series	Net	unn.C [wt.%]	Norm. C [wt.%]	Atom. C [at %]	Error	(3 Sigma) [wt.%]
Silicium	K-series	3532	21,62	46,60	39,95		3,35
Oxygène	K-series	99	5,96	12,85	19,34		9,05
Aluminium	K-series	1370	7,53	16,24	14,49		1,51
Magnésium	K-series	97	0,71	1,54	1,52		0,38
Potassium	K-series	127	1,40	3,02	1,86		0,40
Fer	K-series	639	4,76	10,25	4,42		0,78
Carbon	K-series	21	4,18	9,01	18,06		12,36
Soufre	K-series	24	0,19	0,40	0,30		0,20
Calcium	K-series	6	0,04	0,08	0,05		0,12
Totale			46,39	100,00	100,00		

II.1.6 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) :

L'analyse d'observation MEB permet de caractériser la morphologie avant et après la modification de la montmorillonite comme il est montré sur les images suivantes. Selon la nature initiale des feuilles de silicate d'argile et les impuretés constitutives, des différentes formes apparaissent comme les bipyramides hexagonales d'hématite visibles en haut à gauche.

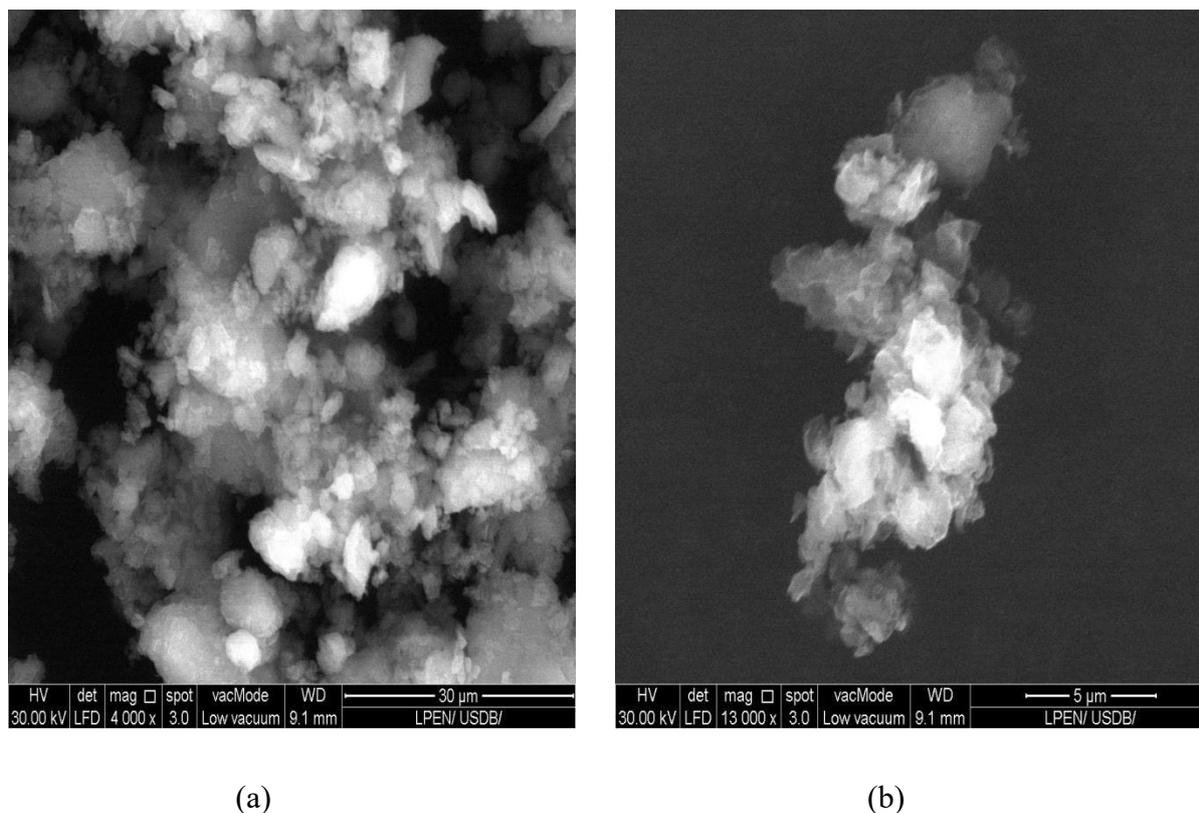


Figure III.16 : Image MEB des nanocomposites a) et b) NC Mt-CTA⁺/PANI.

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 de nanocomposites(Mt-Na⁺/Mt-CTA⁺) et leurs dépôts sur les plaques de ITO (**Figure III.16 a ; b et c**) sont déposés dans les conditions de polymérisation citées précédemment (**chapitre II**). La 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 celui du polyaniline. L'image de la montmorillonite sodique Mt-Na⁺ et la Mt-CTAB⁺ 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 et en solution aqueuse en H₂SO₄. 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 ».

Conclusion :

Les résultats de caractérisation se complètent. Les analyses FTIR ATR de Mt-CTA⁺ ont révélé l'apparition de nouvelles bandes CTAB sur la texture rugueuse de la montmorillonite, ce qui est confirmé par les résultats DRX.

La diminution du pic de diffraction (d001) indique l'intercalation de cations "agent de compatibilité" CTA⁺ sur la surface spécifique de l'argile, ce qui est confirmé par les résultats MEB.

L'analyse EDX révèle la présence d'atomes d'azote et de brome dans la composition élémentaire de l'argile après modification, indiquant la présence de montmorillonite et de tensioactifs.

CONCLUSION GENERALE

Ce manuscrit vise à créer des électrodes semi-conductrices en utilisant argile/polymère, tel que la montmorillonite, comme support pour les électrodes.

L'étude porte également sur l'élaboration de films minces à base de polyaniline modifiée par la montmorillonite sur un support transparent (ITO) en utilisant des techniques chimiques "Doctor Blade" et des techniques électrochimiques "l'électrodéposition".

Lors de ce travail, différents procédés de synthèse ont été utilisées 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.

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/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.

En perspectives et dans le but d'améliorer les caractéristiques physicochimiques, notamment l'aspect électrique et optique des polymères π -conjugués et des matériaux hybrides à base de polyaniline, nous envisageons d'étudier ces matériaux en utilisant différentes méthodes de déposition, telles que l'électrodéposition et le revêtement par étalement, aussi Les stratégies mises en œuvre dans ce manuscrit peuvent être appliquées à une gamme de nanocomposites, en utilisant différentes nanocharges comme les nanotubes de carbone, afin de générer un large éventail de propriétés fascinantes dans les combinaisons argile/polymère.

Pendant cette étude, on peut explorer d'autres perspectives, telles que l'amélioration de la technique de « Doctor Blade » pour obtenir un film homogène avec une épaisseur régulée.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIES

- [1] : M. Jaymand. *J. Polymer Research* 18 **2011** 957–963.
- [2]: A. Samakande, P. C. Hartmann, V. Cloete, R. D. Sanderson. *Polymer* 48 **2007** 1490-1499.
- [3]: M. Salami-Kalajahi, V. Haddadi-Asl, S. Rahimi-Razin, F. Behboodi-Sadabad, H. Roghani-Mamaqani, M. Hemmati. *J. Chemical Engineering*. 174 **2011** 368–375.
- [4]: K. H. Saeed, S. Y. Park. *J. Polymer Research* 17 **2010** 535–540.
- [5]: H. Roghani-Mamaqani, V. Haddadi-Asl, M. Najafi, M. Salami-Kalajahi. *J. Applied Polymer Science*. 120 **2011** 1431– 1438.
- [6]: Y. Yang, D. Wu, C.H. Li, L. Liu, X. Cheng, H. Zhao. *Polymer* 47 **2006** 7374–7381.
- [7]: B.N. Jang, M. Costache, C.A. Wilkie. *Polymer* 46 **2005** 10678–10687.
- [8]: S. Nazarenko, P. Meneghetti, P. Julmon, B.G. Olson, S. Qutubuddin. *J. Polymer Science B Polymer Physics* 45 **2007** 1733– 1753.
- [9] : Bouziane. N, «Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre», thèse de Magister, Université Mentouri Constantine, 2007.
- [10] : « Ben Rhaiem H. (1999) –Analyse multiéchelle de phyllosilicates tunisiens par diffraction aux petits angles des RX ».
- [11] : Bailey, S. W. Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee. *Clay Minerals*, 1980, vol. 15, no 1, p. 85-93.
- [12] : Brigatti, M. F., Galan, E., & Theng, B. K. G. 2006. « Structures and mineralogy of clay minerals ». *Developments in clay science*, vol. 1, p. 19-86
- [13] : Gul, S., Kausar, A., Muhammad, B., & Jabeen, S. Research progress on properties and applications of polymer/clay nanocomposite. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2016, vol. 55, no 7, p. 684-703.
- [14] : Scrano L., Transformations photochimiques des diphenyléthers en phase liquide et sur support solides. Doctorat Européen (chimie industrielle). (1997)
- [15] : Perrat C., Devenir des pesticides dans les sols : Validation des méthodes d'analyse et isothermes d'adsorption. Mémoire de DEA (2001).
- [16] : Tessier, D. Rôle de l'eau sur les propriétés physiques des sols. *Science et changements planétaires/Sécheresse*, 1994, vol. 5, no 3, p. 143-150.
- [17] : M. A. ZENASNI, «Synthèse et caractérisation des nanocomposites biodégradables élaborés par trois procédés (intercalation en solution, polymérisation in situ et par voie fondue) », Université de Lorraine, 2015.
- [18] : Y. Deng, G. N. White, and J. B. Dixon, “Effect of structural stress on the intercalation rate of kaolinite,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 250, no. 2, pp. 379–393, 2002.
- [19] : Kenane.A, «Synthèse de Matériaux Hybrides conducteurs Argile/Polymère», thèse de Doctorat, Université MUSTAPHA Stambouli Mascara, 2020.
- [20] : BOUKHATEM.S, «Etude de l'élimination d'un pesticide en solution aqueuse par une argile organophile», Mémoire de fin d'étude, Université Abdelhamid Ben Badis-Mostaganem,2018.
- [21] : BOUMEFTAHA.A, «Nanocomposites organique /inorganique: Préparation, caractérisation et propriétés électrochimique», Thèse de Doctorat, Université MUSTAPHA Stambouli Mascara, 2022.

- [22] : Jasmund, k and Lagaly, G. 1992, Ton-minerale und Tone. Strukturen, Eigenschaften, An Wendung und Einsatz in Industrie und Umwelt», Steinkopff Verlag, Darmstadt.
- [23] : Caillère, S., Hénin, S., Rautereau, M. 1982, Minéralogies des argiles : Structures et propriétés physico-chimiques. Tome 1, 2 ème édition Masson, Paris.
- [24] : Ruellon, A and Deletang, J. 1997, Les phénomènes d'échange de cations et d'anions dans les sols. Orstom. Paris.
- [25] : Morel, R. 1989, Les sols cultivés, Edition Technique et Documentation-Lavoisier, Paris, France.
- [26] : Ruellon, A and Deletang, J. 1997, Les phénomènes d'échange de cations et d'anions dans les sols. Orstom. Paris.
- [27] : Luckham, P. F., Rossi, S. 1999, Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions, Adv, Colloid Interface Sci, 82, 43-92.
- [28] : Bergaya, F., Beneke, K., & Lagaly, G. History and perspectives of clay science. ECGA Newsletter, 2001, vol. 4, p. 5-41.
- [29] : Benbayer, Chahinez. Nanocomposites à base d'argile et de surfactants polymérisables (surfmers): synthèse et propriétés. 2014. Thèse de doctorat. Université Nice Sophia Antipolis.
- [30] : Gautier, Mathieu. Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes. 2008. Thèse de doctorat. Université d'Orléans.
- [31] : Ruellan, A., Deletang, J. Les phénomènes d'échange de cations et d'anions dans les sols, Orstorm, Paris (1997).
- [32] : Mering, J. gonflement, dispersion et hydratation des argiles, Ints-Nations, de recherche chimique appliquée, France, bull. Gr. Fr. Argiles. 14 (1978) 115.
- [33] : R. Kouser, A. Vashist, M. Zafaryab, M. A. Rizvi, and S. Ahmad, "Na Montmorillonite-Dispersed Sustainable Polymer Nanocomposite Hydrogel Films for Anticancer Drug Delivery," ACS Omega, vol. 3, no. 11, pp. 15809–15820, 2018.
- [34] : Y. Yang, T. Chen, H. Li, H. Yi, and S. Song, "Can carboxymethyl cellulose molecules bind swelling montmorillonite layers in Water ?" Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., vol. 553, pp. 515–519, 2018.
- [35] : Normand, "Nanocomposites à matrice polypropylène renforcée par argile lamellaire - Etude de la relation procédé-structure," Université de recherche Paris Sciences et Lettres, 2016.
- [36] : « Brindley G. W., Yamanaka S. (1979)- A study of hydroxy-chromiummontmorillonites and the form of the hydroxy-chrom ».
- [37] : « Lahodny S., Khalaf H. (1994)- Some considerations of the influence of source clay material and synthesis condition ».
- [38] : DAHMANI.K, «Préparation des argiles modifiées par des liquides ioniques, Applications à l'adsorption des polluants toxiques. », thèse de Magister, Université Ibn Khaldoun Tiaret, 2015.
- [39] : « Mortland M. M., Shaobai S., Boyd S. A. (1986)- Clays organic complexes as adsorbents **for phenols and chlorophenols** ».
- [40] : « Choudary B.M., Prasad A. D., Bhuma V., Swapna S. (1992)- Chromium pillared clay as a catalyst for benzylic oxidat ».
- [41] : Bouras, O., « Propriétés absorbantes d'argile pontées organophiles : synthèse et caractérisation », thèse de doctorat, université de Limoges, (2003).

- [42] :ZERMANE.F, « Développement de nouveaux matériaux pour la dépollution combinée d'effluent contenant des métaux dans une matrice organique », thèse de doctorat, université Saad Dahleb BLIDA.
- [43] : Morel. R: Les sols cultivés. Edit Lavoisier, Paris, (1996).
- [44] : C.Chssanieux,S.Pascal,L'indispensable en polymères ;Eds.G.M.L.Dumas et R.L.Ben-Ain ,presse Bréal, Saint-Etienne(2008).p194
- [45] : R.MILCENT, Chimie organique : Stéréochimie ;entités réactives et reactions , EDP Sciences , les Ulis)2007)p124
- [46] : S.Etienne, L.David ,Introduction à la physique des polymères ,Dunod ,Paris(2002)
- [47] :Coulibaly.M, Mama.El Rhazi, « Les polymères conducteurs », Les technologies de laboratoire, p17, 2008
- [48] :Fan, Benhui. Propriétés diélectriques des composites à matrice PVDF comportant des renforts hybrides nano/micro-échelles (nanotubes de carbone et BaTiO₃). 2015. Thèse de doctorat. Université Paris-Saclay (ComUE).
- [49] : Greenham, N. C., Peng, X., & Alivisatos, A. P. Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity. Physical review B, 1996, vol. 54, no 24, p. 17628.
- [50] : Querner, C., Reiss, P., Bleuse, J., & Pron, A. Chelating ligands for nanocrystals' surface functionalization. Journal of the American Chemical Society, 2004, vol. 126, no 37, p. 11574 11582.
- [51] : LE, Hien Nguyen Thi. Elaboration de films de polypyrrole par electropolymerisation sur un substrat fer et caractérisation de leurs propriétés de protection contre la corrosion. 2002. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie (Paris 6).
- [52] :HATTAB.Y, « Etude de l'évolution des propriétés électriques et thermiques de nanocomposites polymères argiles en milieux agressifs.
- [53] : J. Bras, S. Guillerez, B. Pépin-Donat, Chem. Mater., 12, 8, 2372–2384 (2000).
- [54] : Yamamoto, T., Sanechika, K. I., & Yamamoto, A. Preparation and characterization of poly (thienylene) s. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1983, vol. 56, no 5, p. 1497 1502.
- [55] : MEZHOUD.F, CHELBABI.I, « Polymères conducteurs »,Mémoire de fin d'étude de licence, Université Mohamed El Bachir Elibrahimi .Bordj Bou Arreridj, 2013.
- [56] : Guillerez, S., & Bidan, G. New convenient synthesis of highly regioregular poly (3 octylthiophene) based on the Suzuki coupling reaction. Synthetic metals, 1998, vol. 93, no 2, p. 123-126.
- [57] : .A.G.MacDiarmid, synthetic metals: A novel role for organic polymers, Nobel Lecture, December 8, 2000, <http://www.nobel.se/Chemistry/Laureates/2000>.
- [58] : B. M. Sheikh-Ali, G. Wnek, Advanced polymeric materials: Functional electroactive polymers, in Chemistry of advanced materials: an overview, Ed. L. V. Interrante et M. J. Smith, ISBN. Wiley, 1998.
- [59] : P. Rannou, "Poly (aniline): synthèse, mise en oeuvre et vieillissement," Université Joseph Fourier GRENOBLE 1, 1998.
- [60] : R. Payerne, "Structure et propriétés électroniques à différentes échelles de systèmes modèles de polymères conducteurs et semi-conducteurs," Université Joseph Fourier GRENOBLE 1, 2004.

- [61] : I. Kulszewicz-Bajer, A. Proń, J. Abramowicz, C. Jeandey, J. L. Oddou, and J. W. Sobczak, "Lewis acid doped polyaniline: Preparation and spectroscopic characterization," *Chem. Mater.*, vol. 11, no. 3, pp. 552–556, 1999.
- [62] : O. P. Dimitriev, "Doping of polyaniline by transition metal salts: Effect of metal cation on the film morphology," *Synthetic Metals*, vol. 142, no. 1–3. pp. 299–303, 2004.
- [63] : S. MARTINS, "TETRA- ET POLY(ANILINE) DOPEES PAR DES ACIDES N ALCANESULFONIQUES: STRUCTURES ET PROPRIETES ELECTRONIQUES," Thèse de doctorat Université Joseph Fourier GRENOBLE 1, 2007.
- [64] : J. Stejskal et al., "Polyaniline Cryogels Supported with Poly(vinyl alcohol): Soft and Conducting," *Macromolecules*, vol. 50, no. 3, pp. 972–978, 2017.
- [65] : M. Neetika, J. Rajni, P. K. Singh, B. Bhattacharya, V. Singh, and S. K. Tomar, "Synthesis and properties of polyaniline, poly(o -anisidine), and poly[aniline-co-(o anisidine)] using potassium iodate oxidizing agent," *High Perform. Polym.*, vol. 29, no. 3, pp. 266–271, 2017.
- [66] : S. B. Kondawar, M. J. Hedau, V. A. Tabhane, S. P. Dongre, U. B. Mahatme, and R. A. Mondal, "Final Reading STUDIES ON CHEMICALLY SYNTHESIZED DOPED POLY(O-ANISIDINE) AND COPOLY {ANILINE-(O-ANISIDINE)}," *Mod. Phys. Lett. B*, vol. 20, no. 23, pp. 1461–1470, 2006.
- [67] : J. Yue and A. J. Epstein, "Synthesis of Self-Doped Conducting Polyaniline," *J. Am. Chem. SOC.*, vol. 112, no. 7, pp. 2800–2801, 1990.
- [68] : T. Amaya, Y. Abe, Y. Inada, and T. Hirao, "Synthesis of self-doped conducting polyaniline bearing phosphonic acid," *Tetrahedron Lett.*, vol. 55, no. 29, pp. 3976–3978, 2014.
- [69] : N. Plesu, A. Kellenberger, I. Taranu, B. O. Taranu, and I. Popa, "Impedimetric detection of dopamine on poly(3-aminophenylboronic acid) modified skeleton nickel electrodes," *Reactive and Functional Polymers*, vol. 73, no. 5. pp. 772–778, 2013.
- [70] : W. Yin and E. Ruckenstein, "Water-soluble self-doped conducting polyaniline copolymer," *Macromolecules*, vol. 33, no. 4, pp. 1129–1131, 2000.
- [71] : A.G. Green, A.E. Woodhead, *J.Chem. Soc.* 97 (1910) 2388
- [72] : M. Leclerc, J. Guay and L.H. Dao *Macromolecules* 22 (1989) 649
- [73] : Y.Weï, W.W. Focke, G.E. Wnek, A. Ray, A.G. MacDiarmid, *J. Phys. Chem.* 93 (1993) 495
- [74] : M. Guay, L.H. Dao, *J. Electroanal. Chem.* 251 (1988) 21
- [75] : Krzysztof Bieñkowski, «Polyaniline and its derivatives doped with Lewis acide- synthesis and spectroscopic properties », thèse de doctorat, Joseph Fourier University, Grenoble 1, 2006.
- [76] :HADJADJ.A , ZAHRA YKHLEF.M, « Synthèse et caractérisation des composites par polymérisation in-situ de l'aniline chargé de diatomite », diplôme de Master, Université Belhadj Bouchaib D'AIN TEMOUCHENT, 2020.
- [77]: Jose-Yacaman Et Al., Maya Blue Paint: An Ancien Nano Structure de matériel, *Science* 273, 223-225 (1996).
- [78] : Padovani S., Et Al. Copper In Glazes Of Renaissance Luster pottery : Nanoparticules, Ions, And Local Environment, *Journal Of Applie De Physics* 93, 10058-10063 (2003).
- [79] :International Carbone Black Association. www.carbon-black.org/index.php/carbon-black-uses.

- [80]: P.M. Ajayan, L.S. Schaller, P.V. Braun, Nano composite science and technology, Wiley, 2003 (ISBN 3-527-30359-6).
- [81] : ARTICLE DE RÉFÉRENCE | Réf : NM3491 v2Propriétés de gonflement et barrière
- [82] : TEBANI.H, « ELABORATION ET CARACTERISATION D'ALLIAGES Ni-Fe PAR ELECTRODEPOSITION », thèse de Master, Université 8 mai 1945, Guelma, 2019.
- [83] : BOUZIDI.B, « DEPOT PAR ELECTRODEPOSITION ET CARACTERISATION DE MATERIAUX DESTINES A LA FABRICATION DE CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES A BASE DE COUCHES MINCES », thèse de Magister, Université FERHAT ABBAS, Sétif.
- [84] : O. TRABELSI, "Etude des matériaux hybrides organiques- inorganiques élaborés par le procédé sol-gel," Thèse de doctorat Université de Reims Champagne-Ardenne, 2011.
- [85] : HOURI.N, « Mise en œuvre d'une cellule solaire de type Grätzel à partir de l'optimisation des couches minces:TiO₂, SnO₂, ZnO et du colorant », thèse de magister, université d'Oran des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf, 2014.
- [86] :HOURI.N, « Etude et réalisation d'une cellule solaire à bas coût, recyclable et préservant l'environnement de type Grätzel », thèse de doctorat, université d'Oran des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf, 2021.
- [87] : Guinier, André. X-ray crystallographic technology. Hilger and Watts, 1952.
- [88]: E. S. Ameh, "A review of basic crystallography and x-ray diffraction applications," Int. J. Adv. Manuf. Technol., vol. 105, no. 7, pp. 3289–3302, 2019.
- [89] : ENNACHETE.M, «Élaboration et caractérisation des électrodes (CPE) modifiées par le polymère ε-caprolactone destinées aux dosages des métaux lourds », thèse de doctorat, université Sultan Moulay Sliman, 2021.
- [90] : R. Sabzi and R. Arefinia, "Investigation of zinc as a scale and corrosion inhibitor of carbon steel in artificial seawater," Corros. Sci., vol. 153, pp. 292–300, 2019.